

У С П Е Х И Х И М И И

т. XLVI

1977 г.

Вып. 10

УДК 547.13 : 546,262

АРИНЫ И КАРБЕНЫ ИЗ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ*О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. К. Прокофьев*

Обобщен и критически рассмотрен литературный материал по методам получения нестабильных промежуточных частиц — аринов и карбенов — из элементоорганических соединений, главным образом σ - и α -галогензамещенных. Показано, что легкость распада исходных соединений определяется возможностями образования в переходном состоянии координационной связи между отщепляющимися группами или атомами, и дано теоретическое обоснование такого механизма.

Библиография — 322 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1787
II. Строение и реакционная способность дегидробензола	1787
III. Арины из металлоорганических соединений	1791
IV. Строение и реакционная способность карбенов	1795
V. Карбены из металлоорганических соединений	1801
VI. Механизм распада галогенметаллоорганических соединений	1825

I. ВВЕДЕНИЕ

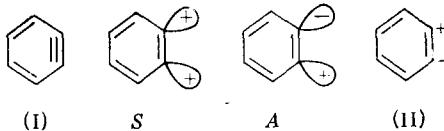
Химия реакционноспособных молекул, имеющих два электрона и две несвязывающие орбитали у одного атома углерода (карбены) или два электрона и две слабо связанные орбитали у соседних атомов углерода (арины, циклоалкины), за последние годы превратилась в самостоятельную область органической химии, развитие которой отражено в ряде монографий^{1–6} и обзоров^{7–9}. Весьма заметная роль в химии аринов и карбенов принадлежит элементоорганическим соединениям, являющимся важными, а иногда и единственными предшественниками многих из названных нестабильных частиц.

Данный обзор ставит своей задачей обобщить имеющийся в литературе материал, касающийся реакций распада элементоорганических соединений, в результате которых образуются арины и карбены. Поскольку методы генерирования нестабильных частиц из органических соединений щелочных металлов, магния, цинка и ртути ранее подробно рассматривались в фундаментальных монографиях^{2–6} и обзорах^{7–9}, в настоящий обзор включены лишь основные достижения в этой области, а также результаты работ последних лет (1968—1974 гг.). Материал по органическим производным других металлов рассмотрен подробно. Для более полного понимания материала в обзоре приводятся основные сведения о строении и реакционной способности дегидробензола (ДГБ) и карбенов.

II. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕГИДРОБЕНЗОЛА

ДГБ (I), впервые постулированный Виттигом в 1942 г.¹⁰ в качестве нестабильного промежуточного продукта реакции фторбензола с фениллитием, представляет собой простейший ароматический углеводород,

одна из C—C-связей которого формально является тройной.



Стерическое напряжение, возникающее при введении тройной связи в жесткую ароматическую систему бензола, обусловливает настолько высокую реакционную способность, что ДГБ, как и другие арины, в условиях обычных химических реакций является короткоживущим промежуточным продуктом, об участии которого в реакции обычно судят по различным косвенным признакам. Однако благодаря применению специальных методов исследования нестабильных частиц оказалось возможным осуществить непосредственное спектроскопическое наблюдение ДГБ. Так, к настоящему времени изучены УФ- и масс-спектры ДГБ, зарегистрированные с применением метода импульсного фотолиза^{11, 13}; описан также ИК-спектр ДГБ, стабилизированного в твердой аргоновой матрице¹⁴. Возможность стабилизации ДГБ химическими методами продемонстрирована синтезом его устойчивого комплекса с карбонилом никеля¹⁵. Полученные спектральные характеристики ДГБ согласуются с теоретическими представлениями о его строении и дают, таким образом, окончательные доказательства действительного существования аринов.

Качественные представления об электронном строении ДГБ легко вывести из рассмотрения результатов гипотетической реакции гомолитического дегидрирования бензола. Очевидно, что при отрыве молекулы H₂ от соседних углеродных атомов бензола оставшийся фрагмент C₆H₄ должен иметь пару вырожденных гибридных σ-орбиталей (σ_1, σ_2), на которых размещаются два электрона. Межорбитальное взаимодействие σ_1 и σ_2 снимает вырождение, приводя к паре молекулярных орбиталей (МО), из которых нижняя орбиталь (S) вида $\sigma_1+\sigma_2$ симметрична относительно оси C₂, а верхняя (A) вида $\sigma_1-\sigma_2$ антисимметрична. В зависимости от соотношения между энергией отталкивания электронов, находящихся на орбитали S, и энергией промотирования электрона с S на A основным состоянием ДГБ будет или синглет $c_1(S)^2 + c_2(A)^2$ ($c_1 > c_2 \geq 0$), или триплет $(S)^1(A)^1$. Естественно, что пользуясь только качественными представлениями, невозможно провести корректное отнесение основного и первого возбужденного состояния, хотя следует иметь в виду, что для орбиталей вида $\sigma_{1\pm} \sigma_2$ энергия корреляции электронов невелика ($\ll 1$ эВ), а расщепление между S- и A-уровнями значительно, несмотря на жесткость кольца. В то же время уже из приведенного рассмотрения следует, что структура биполярного иона (II), часто обсуждавшаяся при описании реакционной способности ДГБ, не может соответствовать ни основному, ни первому возбужденному состоянию молекулы.

Результаты теоретических расчетов ДГБ с использованием современных квантовохимических методов показывают, что основным состоянием молекулы является синглетное. Так, согласно расчетам по расширенному методу Хюккеля (PMX)¹⁶, энергия синглет-триплетного расщепления (E_{st}) составляет 35 ккал/моль для молекулы ДГБ, остав которой имеет геометрию молекулы бензола. Применение для расчета молекулы ДГБ с той же геометрией полуэмпирического метода ССП INDO/2 привело, естественно, к меньшему значению E_{st} (12,5 ккал/моль), хотя для реальной молекулы предполагается несколько большая величина E_{st} (20 ккал/моль)¹⁷. Расчет молекулы с той же неравновесной геометрией неэмпирическим методом ССП МО ЛКАО привел к E_{st} , равной

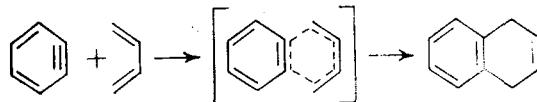
17 ± 5 ккал/моль, причем найденные в этой же работе¹⁸ расчетные параметры УФ-спектра удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными¹².

Оптимальные геометрические параметры молекулы ДГБ рассчитаны методами MINDO/2¹⁹ и MINDO/3 с учетом конфигурационного взаимодействия²⁰. Согласно этим расчетам, молекула имеет форму неправильного шестиугольника с сильно укороченным расстоянием между атомами C (1) и C (2); рассчитанные по обоим методам длины связей находятся в удовлетворительном согласии между собой: $r_{1-2} = 1,256$; $r_{2-3} = 1,344$; $r_{3-4} = 1,399$; $r_{4-5} = 1,402$ Å¹⁹; $r_{1-2} = 1,291$; $r_{2-3} = 1,384$; $r_{3-4} = 1,417$; $r_{4-5} = 1,419$ Å²⁰. Необходимо отметить, что рассчитанное по наиболее совершенному из современных полуэмпирических методов ССП — MINDO/3 — значение теплоты образования ДГБ (114,3 ккал/моль)²⁰ превосходно совпадает с экспериментально найденной величиной 118 ± 5 ккал/моль²¹, что позволяет считать приведенные в работе²⁰ геометрические и энергетические параметры молекулы ($E_{st} = 12,4$ ккал/моль, потенциал ионизации — 8,5 эв) близкими к действительности. О небольшой величине E_{st} свидетельствует чрезвычайно быстрый переход триплетной молекулы ДГБ в синглетную²².

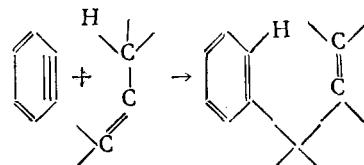
Таким образом, по данным квантовохимических расчетов синглетная в основном состоянии молекула ДГБ характеризуется уникально высокой для углеводородов энергией высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низкой энергией низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО), причем граничные орбитали центрированы между атомами C (1) и C (2) и образованы из слабо перекрытых σ -орбиталей этих атомов. Следствием этого должна быть высокая электрофильная реакционная способность молекулы по отношению к ненасыщенным системам, а также способность вступать в реакции, характерные как для синглетных бирадикалов, так и для ненасыщенных соединений.

Известные данные о реакционной способности ДГБ полностью соответствуют этому заключению: он легко вступает в качестве диенофила в реакции Дильса — Альдера и многочисленные другие реакции циклоприсоединения, а также способен внедряться в ординарные связи C—H, C — металл и другие^{2, 3}.

Механизм взаимодействия ДГБ с плоскими сопряженными *цис*-диенами соответствует согласованной реакции $2s + 4s$ -циклоприсоединения^{23–25}:

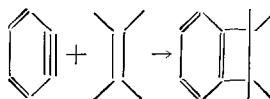


По тому же механизму протекает и реакция 1,4-циклоприсоединения ДГБ к ароматическим системам²⁶. С неплоскими циклическими полиенами, для которых реакции $2s + 4s$ -циклоприсоединения не столь энергетически выгодны, эти процессы конкурируют с так называемым еновым присоединением^{27, 28}, характерным и для реакций ДГБ с олефинами:

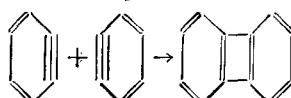


При этом обычно наблюдается и параллельное образование производ-

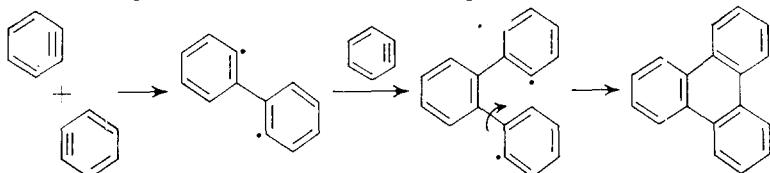
ных бензоциклогубтена:



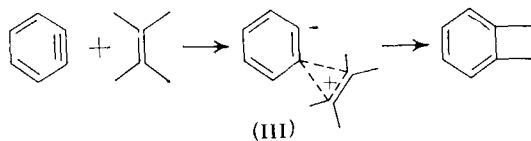
Эта реакция, судя по зависимости стереоселективности ее от природы олефина^{24, 25, 29}, может протекать как согласованное $2s+2s$ -циклоприсоединение в том случае, если значение E_{st} переходного состояния мало³⁰. В силу очевидно низкого значения E_{st} переходного состояния тот же механизм должен реализовываться и в случае димеризации ДГБ в бифенилен, который обычно образуется в качестве основного продукта при генерировании ДГБ в газовой фазе²:



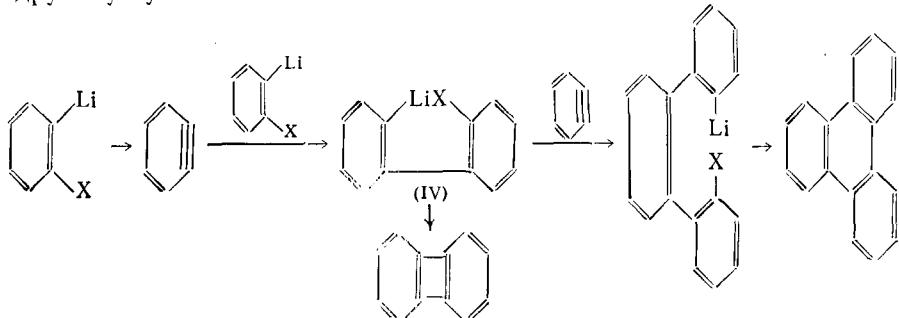
Образование трифенилена — другого продукта этих реакций — протекает либо по механизму согласованного $2s+2s+2s$ -циклоприсоединения, или, что более вероятно, путем ступенчатого бирадикального процесса, обусловленного транссоидным сближением реагентов:



Аналогичные реакции циклодимеризации и циклотримеризации характерны для циклоалкинов^{31–32} и высших циклоалкадиенов-1,2³⁴, также имеющих синглетное основное состояние³⁵. Триплетный в основном состоянии циклогексадиен-1,2³⁵ в отсутствие акцепторов образует тетramer³⁶. Согласно расчетным данным³⁷, присоединение ДГБ к этилену может протекать с промежуточным формированием биполярного фенониевого иона (III):



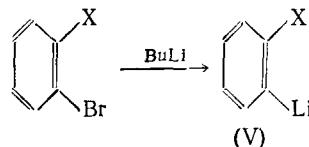
При генерировании из металлоорганических соединений ДГБ легко внедряется по связи C—металл исходного соединения, что также приводит впоследствии к бифенилену и трифенилену, но, естественно, уже по другому пути³⁸:



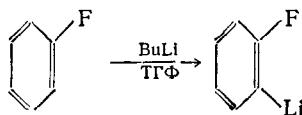
В отличие от большинства термолитических газофазных реакций здесь основным продуктом является обычно трифенилен, а бифенилен образуется в виде следов. При этом, поскольку циклизация соединения (IV) требует уплощения системы бифенила, выход бифенилена может быть сильно увеличен проведением реакции в присутствии ароматических углеводородов или адсорбентов, способствующих такому уплощению³⁹.

III. АРИНЫ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

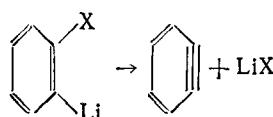
Среди металлоорганических предшественников ДГБ и его замещенных наиболее изученными являются *o*-галогенлитийбензолы (V), X=F, Cl, Br. Первые представители соединений этого класса были синтезированы еще в 1956 г. низкотемпературной реакцией алифатических литийорганических соединений с соответствующими *o*-дигалогенбензолами в эфире или ТГФ⁴⁰:



К настоящему времени синтезировано уже значительное число литийорганических предшественников аринов, сведения о термической стабильности которых приведены в табл. 1. Наряду с обменом на литий атома галогена для синтеза (V) применяют также и реакцию Н-металлизации, например²:



Незамещенные (V), X=F, Cl, Br,— лабильные соединения, существующие в растворах только при низких температурах и легко отщепляющие LiX с образованием ДГБ:



Как следует из данных криоскопии и спектроскопии ЯМР^{41–44}, *o*-фторфениллитий в эфиро-углеводородных растворах представляет собой тетramerный тетраэфират, $(o\text{-FC}_6\text{H}_4\text{Li})_4(\text{R}_2\text{O})_4$, построенный аналогично эфиратам алифатических литийорганических соединений⁴⁵. Согласно результатам дифференциально-термического анализа, стабильность этого соединения, как и других соединений (V), определяемая их температурой распада T_p в растворах, зависит от природы эфира R_2O (табл. 1), а в средах, не содержащих простых эфиров, эти соединения разлагаются в момент образования^{41, 44}. Судя по данным спектров ЯМР ^1H и ^{19}F , связь углерод — литий в молекуле *o*-литийфторбензола не испытывает заметной поляризации под влиянием соседнего атома фтора, хотя оба этих атома заметно взаимодействуют через пространство³⁹. В свою очередь, влияние атома лития на подвижность связанных с бензольным кольцом атомов галогена в условиях, обеспечивающих стабильность галогенлитийбензолов, по-видимому, также невелико, поскольку в некоторых случаях действием избытка литийалкила удается в весьма мягких усло-

ТАБЛИЦА 1

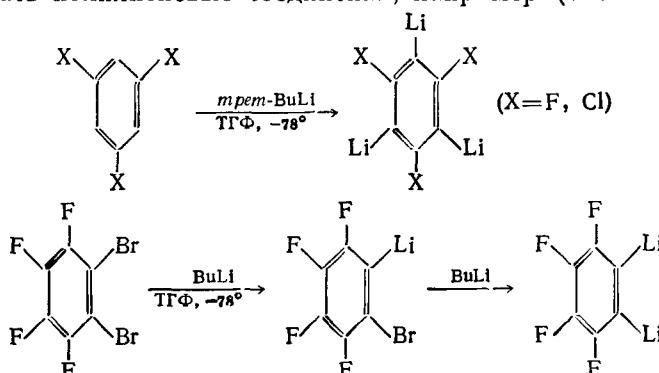
Термическая стабильность литийорганических предшественников аринов

Соединение	Растворитель	Характеристика стабильности	Ссылка
1	2	3	4
o-Литийфторбензол	ациклич. эфиры циклич. эфиры	$T_p = -48 \div -50^\circ$ $T_p = -19 \div -21^\circ$	41, 42
o-Литийхлорбензол	ациклич. эфиры циклич. эфиры	$T_p = -70 \div -73^\circ$ $T_p = -50 \div -52^\circ$	41, 42
o-Литийбромбензол	ациклич. эфиры циклич. эфиры	$T_p = -83 \div -85^\circ$ $T_p = -73 \div -75^\circ$	41, 42
2,6-Дифторфениллитий	ТГФ	стабилен при -65°	54
2,4,6-Трифторфениллитий	ТГФ	стабилен при -70°	47
3,4,5,6-Тетрафторфениллитий	ТГФ, Et ₂ O	стабилен при -55°	55
2,4,5,6-Тетрафторфениллитий	Et ₂ O	стабилен при -75°	56
2,3,5,6-Тетрафторфениллитий	ТГФ	стабилен при -55°	55
Пентафторфениллитий	ТГФ	полимеризуется при 0°	57
Пентафторфениллитий	Et ₂ O	распадается при 15° , частично стабилен при 20°	51
1-Литий-2-фторнафталин	ТГФ	$T_p = -30^\circ$	58
4,4'-Дилитийоктафторбиフェнил	ТГФ, Et ₂ O	разлагается при $-5 \div 0^\circ$	59
2,2'-Дилитийоктафторбиフェнил	Et ₂ O	разлагается при 0°	60
4-Литийпентафторфенилпентрафторфениловый эфир	ТГФ	разлагается по аринному механизму при -30°	61
3,3'-Дилитий-4,4'-дифторбиフェнил	ТГФ, Et ₂ O	стабилен при -78°	62
2-Бром-3,4,5,6-тетрафторфениллитий	Et ₂ O	разлагается при 0° за 8 час	48
1,3-Дилитий-2,4,6-трифторбензол	ТГФ	стабилен при -78°	47
1,2-Дилитийтетрафторбензол	Et ₂ O, ТГФ	стабилен при $T \leq -55^\circ$	55
1,4-Дилитийтетрафторбензол	Et ₂ O, ТГФ	стабилен при $T \leq -65^\circ$	54
1,3-Дилитийтетрафторбензол	Et ₂ O	стабилен при $T \leq -75^\circ$	56
2,4,6-Трифтор-3,5-дихлорфениллитий	Et ₂ O	стабилен при $T \leq -75^\circ$	56
1,3-Дилитий-2,4,6-трифтор-5-хлорбензол	Et ₂ O	стабилен при $T \leq -75^\circ$	56
3-Хлор-2,4,5,6-тетрафторфениллитий	Et ₂ O	стабилен при $T \leq -75^\circ$	56
1,3,5-Трилитий-2,4,6-трифторбензол	ТГФ	$T_p \sim -60^\circ$	47
2,4,6-Трихлорфениллитий	ТГФ	стабилен при -65°	46
2,3,5,6-Тетрахлорфениллитий	Et ₂ O	стабилен при -10°	63
2,3,4,5-Тетрахлорфениллитий	Et ₂ O	стабилен при -20°	63
Пентахлорфениллитий	Et ₂ O	медленно разлагается в отсутствии фурана при $\sim 20^\circ$; стабилен в кристаллическом состоянии при 20° на воздухе	52
Пентахлорфениллитий			53
Литийонахлорбифенил	ТГФ	стабилен при -30°	64
Дилитийоктахлорбифенил	ТГФ	стабилен при -30°	64
1,3-Дилитий-2,4,6-трихлорбензол	ТГФ	стабилен при -65°	46
1,3,5-Трилитийтрихлорбензол	ТГФ	стабилен при -65°	46

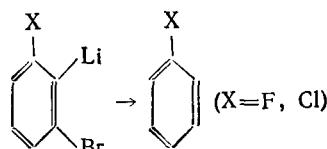
ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Соединение	Растворитель	Характеристика стабильности	Ссылка
1	2	3	4
4-Литийтетрахлорпиридин	Et ₂ O	стабилен при ~20°	65
4-Литий-2,3,6-трихлорпиридин	Et ₂ O	стабилен при -20°	63
Пентабромфениллитий	Et ₂ O бензол	стабилен при -15° стабилен при 80°	52
2-Литий-2'-бромбифенил	Et ₂ O	стабилен при 20°	53

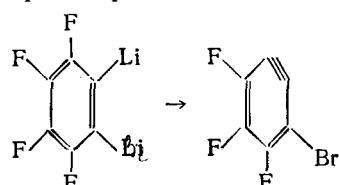
виях получать полилитиевые соединения, например (см.^{46, 47} и ⁴⁸):



В большинстве известных случаев легкость распада (V) с образованием аринов увеличивается с уменьшением энергии связи C—X, так что для соединений типа *o*-XC₆H₄Li значения температуры распада уменьшаются в ряду следующих значений X: F > Cl > Br. Та же зависимость соблюдается и для 2,6-дигалогенлитийбензолов с различными атомами галогена²:



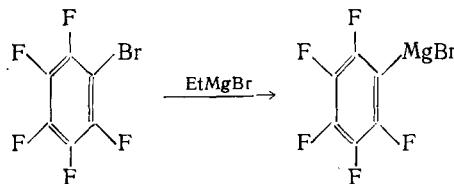
Однако накопление в молекуле исходного полигалогенлитийбензола атомов фтора изменяет направление отщепления LiX. Например, при распаде 2-бром-3,4,5,6-тетрафторфениллития единственным продуктом является трифторметилбензол (VI)⁴⁹, что, возможно, связано с термодинамическим контролем реакции^{50, 51}:



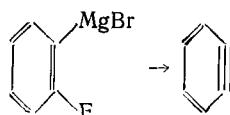
Интересной особенностью пентагалогенлитийбензолов, обычно получаемых взаимодействием литийалкилов с пента- или гексагалогенбензолами, является их высокая по сравнению с *o*-галогенлитийбензолами (V) термическая стабильность, которую обычно связывают² со стабилизацией атомами галогена соответствующих фениланионов. Однако срав-

нение значений температур распада C_6X_5Li и соответствующих (V) не позволяет считать это объяснение исчерпывающим. Так, пентафторфениллитий, анион которого должен быть наиболее стабильным, медленно разлагается в эфирной среде при 0° , т. е. при температуре, лишь немногого более высокой, чем *o*-фторфениллитий ($T_p = 20^\circ$ в ТГФ). В то же время пентахлорфениллитий в обычных условиях представляет собой вполне устойчивое вещество и может храниться при 20° и даже более высоких температурах в кристаллическом состоянии, тогда как *o*-хлорфениллитий в среде ТГФ распадается при -50° ^{41, 52}. Подобное различие в стабильности отмечено и для соответствующих бромидов (для пентабромфениллития $T_p = 0^\circ$ в сравнении с -75° для *o*-бромфениллития в ТГФ)⁵². Следует отметить, что распад пентагалогенпроизводных фениллития с образованием аринов в заметной степени осложняется реакциями типа S_N2 , гораздо менее распространенными в ряду моногалогенлитибензолов².

Наряду с галогенлитиорганическими соединениями к распространенным металлоорганическим предшественникам аринов относятся аналогичные *o*-галогенфенилмагнийгалогениды. Соединения этого типа получают либо реакцией дигалогенбензолов с металлическим магнием в эфире или ТГФ, либо обменным взаимодействием ароматических галогенпроизводных с алифатическими магнийорганическими соединениями^{66, 67}:



Галогенмагнийорганические соединения ароматического ряда более стабильны по сравнению с соответствующими литиорганическими соединениями^{68, 69}, и в большинстве случаев разлагаются с умеренной скоростью лишь при температуре кипения растворителя (эфир или ТГФ):

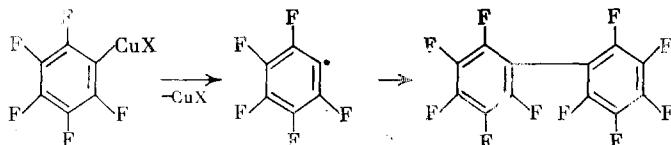


Пентагалогенфенилмагнийгалогениды, как и аналогичные соединения лития, более стабильны, чем соответствующие моногалогенфенильные производные. Однако главным направлением превращений этих соединений в эфирных средах являются межмолекулярные реакции типа S_N2 , вследствие чего их широко используют для введения пентагалогенфенильных групп в различные соединения. Аринный распад пентагалогенфенилмагнийгалогенидов осуществляют в углеводородной среде при весьма высоких температурах ($\sim 200^\circ$)^{52, 70}.

При температуре $\sim 200^\circ$ протекает и распад *o*-иодфенилмеркуриодида или *bis*-2-иодфенилртути, приводящий, по данным², к ДГБ. В то же время *bis*-пентахлорфенил- и *bis*-пентафторфенилртуть стабильны при более высоких температурах², и даже *bis*-(3,4,5,6-тетрафтор-2-бромфенил)-ртуть вступает в различные реакции при 230° , не подвергаясь аринному распаду⁷¹.

Исходя из пентагалогенпроизводных лития и магния, синтезировано значительное количество пентагалогенфенильных производных многих других элементов (Zn, Cu, Ag, B, Al, In, Tl, Si, Ge, Ti, Co, Fe). Однако продукты термолиза этих соединений не изучались, хотя в большинстве

известных случаев они обладают термической стабильностью, характерной для аналогичных фенильных производных или превышающей ее^{2, 72}, что, по-видимому, свидетельствует об их малой склонности к аринному распаду. Для менее стабильных галогенфенильных соединений меди, серебра, кобальта и титана наиболее вероятным направлением термолиза является гомолитический разрыв связи углерод — металл с образованием свободных радикалов^{33, 73–76}, например:



Интересными свойствами обладают пентафтторфенильные соединения бора, алюминия и индия, среди которых $(C_6F_5)_3B$ и $(C_6F_5)_3In$ вполне стабильны и легко могут быть синтезированы обменной реакцией пентафтторфениллития с соответствующими галогенидами⁷⁷. В то же время *tris*-пентафтторфенилалюминий может быть получен только в форме эфирата, который при попытке удаления эфира разлагается со взрывом даже при относительно низкой температуре ($\sim 20^\circ$). К тому же результату приводят и попытки синтезировать $(C_6F_5)_3Al$ в безэфирной среде, причем можно полагать, что продуктом распада этого соединения является соответствующий арин.

При нагревании $(C_6F_5)_2TiBr$ с различными элементами получены пентафтторфенильные соединения типа $(C_6F_5)_nM$ (где $M=S, Se, Te, P, As, Sb, Sn, Zn, Cd$), вполне стабильные при $\sim 200^\circ$ ⁷⁸.

Стабильным к аринному распаду оказался и $W(C_6F_5)_5$ ⁷⁹, а также соединения типа C_6F_5HgX (где X — карбонилы Fe, Mn, Mo)⁸⁰.

IV. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАРБЕНОВ

Как и другие молекулы, содержащие атомы углерода с открытой оболочкой, карбены CRR' обладают повышенной реакционной способностью и участвуют в химических реакциях как короткоживущие промежуточные соединения. Тем не менее применение специальных физических и физико-химических методов исследования позволило к настоящему времени не только надежно доказать участие карбенов во многих реакциях (в частности, в реакциях распада галогенметаллоорганических соединений^{81, 82}), но и определить термодинамические и структурные параметры многих из них^{83, 84}.

Поскольку центральный атом карбена обладает двумя несвязывающими орбиталами, на которых находятся два электрона, молекула CRR' может находиться в синглетном или триплетном состояниях, характеризующихся параллельными или антипараллельными спинами свободных электронов. При этом спиновое состояние карбена в значительной мере определяет его реакционную способность, поскольку соединения в триплетном состоянии по реакционной способности близки к свободным радикалам, а в синглетном — в зависимости от природы заместителей R и R' — могут проявлять как свойства соединений со свободной электронной парой, так и соединений, имеющих вакантную орбиталь, т. е. быть нуклеофильными или электрофильными агентами. По этой причине основной теоретической проблемой химии карбенов является связь структурных параметров и спинового состояния молекулы.

В общих чертах эта проблема может быть рассмотрена уже на примере простейшего карбена — метиlena⁸⁵. Очевидно, что углеродный атом линейной молекулы CH_2 должен иметь две *sp*-гибридные орбитали,

участвующие в образовании связей С—Н, и две несвязывающие p -орбитали (p_x и p_y), на которых размещаются два электрона. В соответствии с принципом Паули возможные состояния такой молекулы (точечная группа симметрии $D_{\infty h}$) должны располагаться по энергии в ряд $^3\Sigma g < ^1\Delta g < ^1\Sigma g$, и, таким образом, линейная молекула CH_2 должна иметь триплетное основное состояние. Уменьшение валентного угла Н—С—Н, т. е. изгиб молекулы, например, в плоскости yz , как показано на рис. 1, снимает вырождение орбиталей p_x и p_y , поскольку первая из них, симметричная относительно плоскости yz , остается при этом чистой p -орбита-

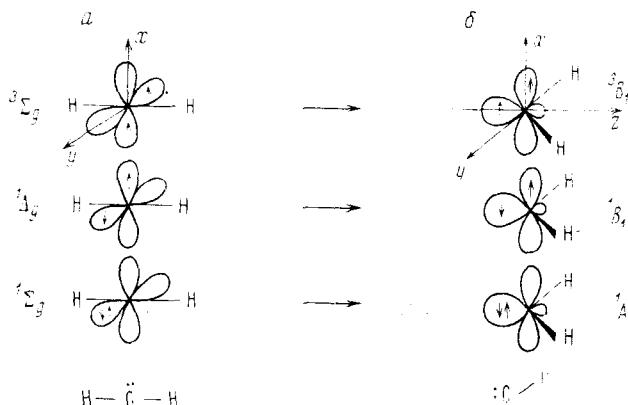


Рис. 1. Спиновые состояния метилена; *a* — линейная форма, *b* — изогнутая форма

талью, тогда как вторая приобретает некоторый s -характер, превращаясь в гибридную σ -орбиталь. Такое изменение формы молекулы меняет ее точечную группу симметрии на C_{2v} , возможные состояния 3B_1 , 1B_1 и 1A_1 . Очевидно, что при переходе от состояний $^3\Sigma_g$ и $^1\Delta_g$ к соответствующим им состояниям 3B_1 и 1B_1 энергия одного из свободных электронов понизится. В случае, если этот эффект окажется больше, чем уменьшение энергии связей С—Н, обусловленное понижением s -характера соответствующих гибридных АО, состояния 3B_1 и 1B_1 будут более энергетически выгодны, чем $^3\Sigma_g$ и $^1\Delta_g$ соответственно. Поэтому молекула будет «стремиться» к уменьшению валентного угла до тех пор, пока связанный с этим выигрыш в энергии не компенсируется энергией отталкивания между атомами водорода. Поскольку аналогичный переход между синглетными состояниями $^1\Sigma_g$ и 1A_1 связан с примерно вдвое большим энергетическим выигрышем, чем переход между первыми двумя состояниями, следует ожидать, что равновесное значение валентного угла для молекулы, находящейся в состоянии 1A_1 , должно быть меньше, чем для той же молекулы в состоянии 3B_1 или 1B_1 .

Таким образом, на основании общих соображений теории валентности следует заключить, что основным состоянием молекулы метилена должно быть триплетное, в котором молекула имеет изогнутую форму, а возбужденным — синглетное, с тем же или меньшим валентным углом. Переходя от метилена к другим карбенам, имеющим, естественно, более объемистые заместители, следует ожидать некоторого увеличения валентных углов для любого состояния молекулы. Очевидно также, что взаимодействие занятых орбиталей заместителей R и R' молекулы CRR' с p_x -орбиталью центрального атома должно вести к специфической стабилизации синглетного состояния 1A_1 (или другого состояния типа σ^2), и поэтому существование синглетных в основном состояниях карбенов

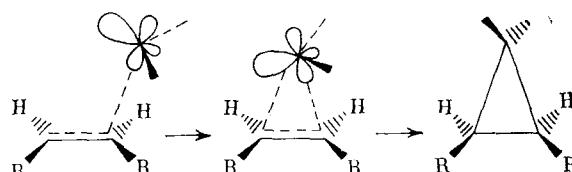
должно быть обусловлено достаточно сильным взаимодействием этого типа⁸⁶.

В полном соответствии с этими соображениями находятся результаты многочисленных экспериментальных^{5, 84} и теоретических^{5, 85–88} исследований, посвященных проблеме строения карбенов. В настоящее время установлено, что метилен, его алкил-, алкенил-, алкинил- и арилзамещенные в основном состоянии триплетны, а в первом возбужденном — синглетны. Для дигалогенкарбенов, напротив, найдено синглетное основное и триплетное первое возбужденное состояние, причем наибольшая величина E_{st} (39–47 ккал/моль^{88, 89}) относится к молекуле CF_2 , для которой взаимодействие p -электронов заместителей и p_x -орбитали атома углерода максимально. Во всех известных случаях экспериментальные значения валентных углов $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$ колеблются в пределах 130–180° для триплетных и 100–115° для синглетных молекул^{5, 84}. В частности, образование при распаде LiCCl_3 ⁸¹ и PhHgCCl_3 ⁸² синглетного дихлоркарбена с углом $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} \sim 106^\circ$ доказано методами ИК-спектроскопии с применением техники матричной изоляции нестабильных молекул.

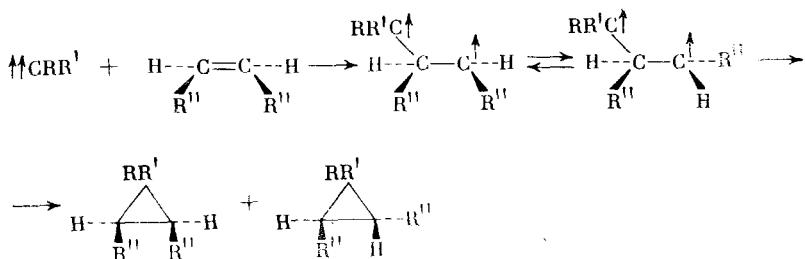
Большинство известных методов генерирования карбенов основано на распаде стабильных исходных молекул, находящихся в основном электронном состоянии. Поэтому в тех случаях, когда реакция распада предшественника является одностадийной, образующийся карбен имеет, вследствие сохранения спина, синглетное состояние, независимо от того, является ли оно основным или возбужденным. Таким образом, реакционная способность триплетных в основном состоянии карбенов в значительной степени определяется возможностями синглет-триплетного перехода в условиях их генерирования, и при отсутствии такого перехода они реагируют в возбужденном синглетном состоянии.

Как и арины, синглетные карбены имеют низколежащую НСМО. В соответствии с этим реакционная способность синглетных карбенов в известной степени аналогична реакционной способности аринов, рассмотренной выше: они являются активными электрофильными агентами по отношению к непредельным органическим соединениям, с которыми легко образуют аддукты — соединения ряда циклопропана или циклопропена. Кроме того, для карбенов в целом характерна способность к реакциям внедрения в различные ординарные связи, а также димеризация в соответствующие олефины.

Практически наиболее важная реакция карбенов — присоединение по кратным связям олефинов — протекает для синглетных CRR' стереоспецифично, с сохранением в образующемся циклопропане конфигурации исходного олефина. Такая реакция, несомненно являющаяся одностадийным процессом, разрешена правилами сохранения орбитальной симметрии в виде нелинейного хелотропного процесса⁹⁰. Согласно расчетам^{91–93}, такая реакция начинается с электрофильной атаки p_x -орбитали карбена на один из углеродных атомов π -системы олефина, а дальнейшее сближение реагентов сопровождается поворотом карбенового фрагмента вокруг оси, проходящей через его центральный углеродный атом перпендикулярно плоскости образующегося трехчленного цикла:

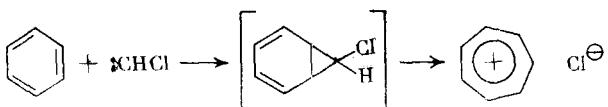


В отличие от синглетных триплетные карбены присоединяются по кратным связям в ходе двухстадийной реакции, включающей промежуточное образование триплетного trimетиленового бирадикала. Циклизация последнего в соответствующий циклопропан обусловливается возможностью спиновой инверсии, и, согласно постулату Скелла⁹⁴, такой бирадикал обладает временем жизни, достаточным для установления конформационного равновесия, следствием чего является потеря стереоселективности:



Таким образом, постулат Скелла позволяет определять спиновое состояние реагирующего карбена по стереохимическому результату реакции циклопропанирования олефинов, что широко используется при изучении карбеновых реакций.

Поскольку в реакциях циклоприсоединения к ненасыщенным системам карбены проявляют свойства электрофильных реагентов, их реакционная способность определяется энергией HСМО и является тем большей, чем ниже расположен уровень энергии этой орбитали. В соответствии с этим карбены, синглетное состояние которых стабилизировано за счет повышения уровня HСМО, проявляют в этих реакциях наименьшую активность. Так, дихлоркарбен не способен присоединяться к бензолу⁹⁵, хотя эта реакция идет с метиленом⁹⁶ и монохлоркарбеном^{95, 97, 98}, например:

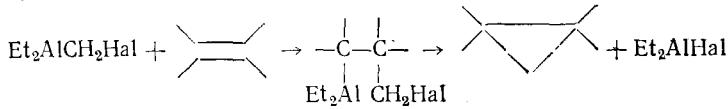


Дифторкарбен, имеющий значительную E_{st} , вообще мало склонен к реакциям циклоприсоединения.

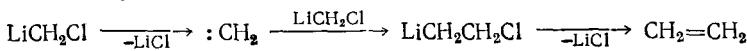
Подобно циклоприсоединению к олефинам, димеризация синглетных карбенов начинается, согласно расчетам⁹⁹, с электрофильной атаки p_x -орбитали одной молекулы :CR₂' на σ -орбиталь второй, вследствие чего дальнейшее сближение молекул включает поворот по крайней мере одной из них. Можно, однако, ожидать, что обе реакции — димеризация и циклопропанирование олефинов, протекают по пути наименьшего движения за счет конфигурационного взаимодействия в переходном состоянии³⁰, поскольку значения E_{st} большинства синглетных карбенов невелики (например, 1—1,5 эВ для :CCl₂⁹⁸).

Приведенные соображения о механизме образования циклопропанов и олефинов применимы, однако, далеко не ко всем реакциям, в которых в качестве предшественников карбенов используют лабильные металлоорганические соединения. Так, алюминийорганические соединения типа Et₂AlCH₂Hal, согласно данным¹⁰⁰, проявляют большую склонность к присоединению олефинов по связи C—Al, чем к отщеплению метилена, вследствие чего образование циклопропанов в этом случае протекает по

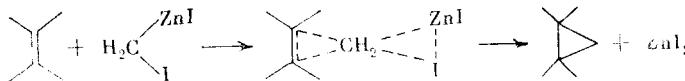
механизму γ -элиминирования:



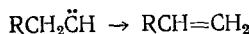
При распаде некоторых галогенлитийметанов, например LiCH_2Cl или LiCHCl_2 ¹⁰¹, главным направлением реакции является, по-видимому, внедрение образующегося карбена по связи $\text{C}-\text{Li}$, протекающее внутри клетки ассоциата исходного литийорганического соединения^{39, 102, 103}. Вследствие этого продуктом реакции является формальный димер карбена, образующийся путем β -элиминирования, например:



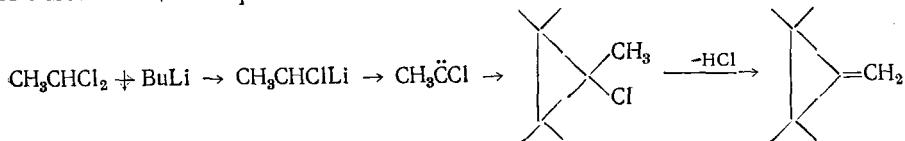
Согласно¹⁰⁴, без образования кинетически независимого метиlena протекает и реакция циклопропанирования олефинов по Симмонсу — Смиту, при которой передача метилена осуществляется в момент атаки олефина на цинкорганическое соединение:



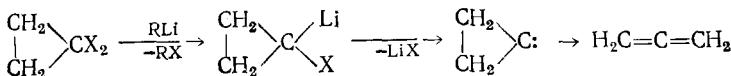
Наличие низколежащей НСМО и высоколежащей ВЗМО определяет способность карбенов, содержащих более одного углеродного атома, к различным внутримолекулярным перегруппировкам. Наиболее распространенной реакцией этого типа является так называемая карбен-олефиновая изомеризация, представляющая один из примеров сигматропных перегруппировок, разрешенных по симметрии^{90, 105 *}:



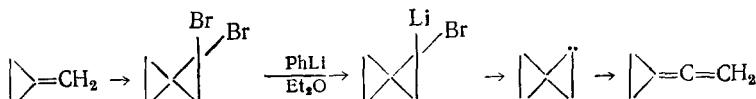
При низких температурах этой изомеризации в некоторых случаях удается избежать. Именно на этом основан предложенный недавно метод синтеза метиленциклопропанов¹⁰⁶:



Карбен-олефиновая изомеризация циклопропилидена и его разнообразных замещенных протекает с раскрытием цикла, в результате чего образуются соответствующие аллены¹⁰⁷:

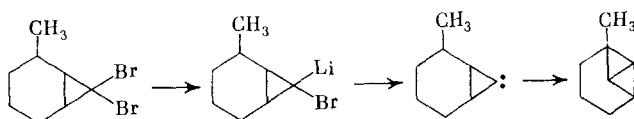


В связи с доступностью *гем*-дигалогенциклических, эта реакция открывает удобный общий метод синтеза алленов, многие из которых недоступны иными способами, например¹⁰⁸:

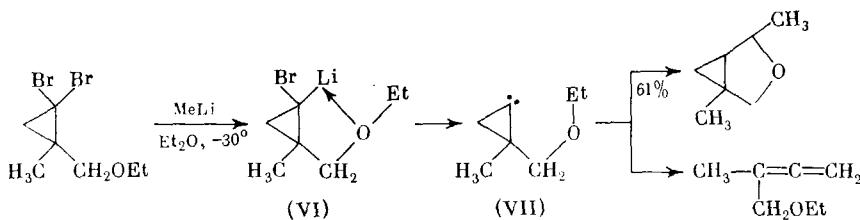


* Согласно расчетам по методу MINDO/2¹⁰⁹, изомеризация этилидена в этилен протекает без энергии активации.

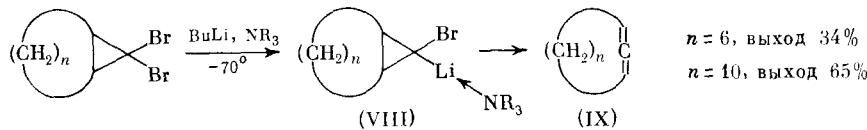
Согласно расчетным данным¹¹⁰, перегруппировка циклопропилидена в аллен протекает с несколько большей энергией активации, чем присоединение этого карбена по двойной связи. В соответствии с этим в некоторых случаях удается наблюдать и карбеновые реакции циклопропилиденов, например, присоединение к олефинам с образованием соответствующих спиропентанов¹¹¹. Норкарилиден, образующийся по реакции 7,7-дигромноркарана с металлическим литием в ТГФ при $-20 \div -60^\circ$, реагирует с растворителем без перегруппировки, давая 7-(α -тетрагидрофурил)-норкаран¹¹². Интересно отметить, что аналогичная реакция 3-метилноркарилидена приводит к производному бициклоутана¹¹³ с выходом 90%:



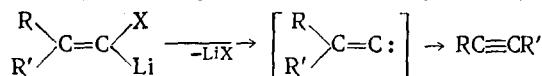
Образование замещенных бицикло[1.1.0]бутана, конкурирующее с циклопропилиден-алленовой изомеризацией, отмечено и для некоторых ди- и тетраалкилциклопропилиденов^{114, 115}, причем соотношение бициклических и алленовых продуктов реакции определяется положением и природой заместителей. Преимущественное внедрение карбенового центра циклопропилидена по связи С—Н отмечено и для соединения (VII), у которого сближенность реакционных центров обеспечивается, по-видимому, внутримолекулярной координационной связью $\text{Li} \leftarrow \text{O}$ у металлоорганического предшественника (VI)¹¹⁶:



В соответствии с этим применение в подобной реакции оптически активного амина, (–)-спартеина, образующего хиральный комплекс с промежуточным литийбромопроизводным (VIII), приводит к оптически активным циклическим алленам (IX), правда, с невысокой оптической чистотой¹¹⁷:



Из этих данных, очевидно, следует, что циклопропилиден, генерируемый из галогенлитийорганического предшественника, перегруппировывается в момент образования. Другим интересным примером изомеризации карбена, синхронизированной с распадом металлоорганического предшественника, является перегруппировка Фрича — Буттенберга — Вихеля:

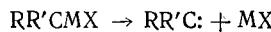


Судя по селективности процесса (мигрирует только арильная или циклопропильная группа (R'), находящаяся в *транс*-положении относительно атома галогена^{118, 119}) перегруппировка протекает, по-видимому, в момент распада галогенметаллоорганического соединения, который ускоряется взаимодействием π -орбитали мигранта с σ^* -орбиталью $C-X$.

V. КАРБЕНЫ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Галогеналкильные соединения щелочных металлов

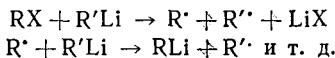
Металлоорганические соединения алифатического ряда, содержащие в α -положении атом галогена или другую группу, склонную к отщеплению в виде аниона, во многих случаях проявляют способность к термическому α -элиминированию с образованием карбенов:



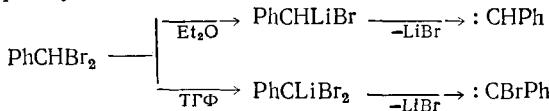
Легкость протекания такой реакции определяется в основном природой отщепляющихся групп M и X . В частности, известно значительное количество соединений этого типа, способных генерировать карбены при низких или умеренных температурах (от -100 до $+100^\circ$), особенно удобных для проведения жидкокомбинированных реакций. Сравнительная доступность многих соединений вида $RR'CMX$ наряду с легкостью распада делает их важными и широко используемыми источниками карбенов.

К наиболее изученным соединениям этого типа относятся галогенлитийметаны и родственные им соединения, содержащие группировку

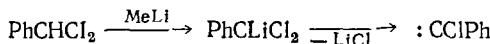
$\begin{array}{c} Li \\ | \\ >C \\ / \quad \backslash \\ Hal \end{array}$. Галогенметильные производные лития получают обычно действием литийалкилов или фениллития на соответствующие галогенметаны при низких температурах. Легкость обмена на литий заместителей при атоме углерода в эфирной среде уменьшается в ряду $I > Br > H > Cl$ ^{120, 121}. Как следует из наблюдения в спектрах ЯМР эффектов химической поляризации ядер, в системах литийалкил — алкилгалогенид^{122, 123} обменная реакция протекает — по крайней мере частично — с промежуточным образованием свободных радикалов:



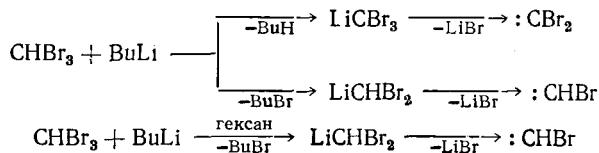
Реакции обмена катализируются основаниями Льюиса, образующими комплексы с литийорганическими соединениями (простые эфиры, амины)^{45, 124}, причем в некоторых случаях природа растворителя оказывает влияние также и на направление реакции. Так, при действии метиллития на бензальбромид в эфире происходит замена атома брома и образуется α -литийбензилбромид, распадающийся далее с образованием фенилкарбена. Однако аналогичная реакция в ТГФ протекает как Н-металлирование, приводящее к α -литийбензальбромиду и далее — к бромфенилкарбену^{125, 126}:



Бензальхлорид металлируется метиллитием в эфире преимущественно по атому водорода¹²⁷

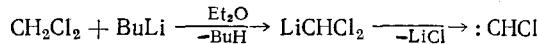


Подобным образом в результате реакции бутиллития с бромоформом в ТГФ образуется смесь близких количеств LiCBr_3 и LiCHBr_2 ^{128, 129}, тогда как в углеводородной среде протекает исключительно обмен брома на литий¹²⁹:



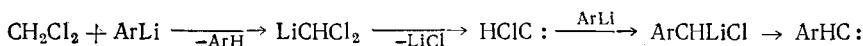
Аналогичная реакция хлороформа в среде простых эфиров приводит к LiCCl_3 ¹³⁰, при распаде которого образуется дихлоркарбен, а при проведении этой реакции в углеводородной среде образуется смесь LiCCl_3 и LiCHCl_2 ¹²⁹.

Дигалогенметаны CH_2X_2 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) в углеводородах под действием литийалкилов обменивают на литий только атомы галогена^{102, 103, 131}, приводя далее к метилену. В эфирной среде, однако, CH_2Cl_2 подвергается исключительно Н-металлированию, превращаясь в LiCHCl_2 — предшественникmonoхлоркарбена^{132, 133}.

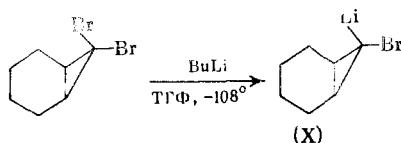


Такое изменение направления металлизирования при переходе от углеводородной среды к эфирной объясняется ¹²⁹ ослаблением связи С—Н за счет образования комплексов типа $X_3C...H...OR_2$.

Реакция фениллития и его замещенных с CH_2Cl_2 в эфире, также приводящая к промежуточному образованиюmonoхлоркарбена, лежит в основе удобного метода генерирования арилкарбенов¹³⁴:

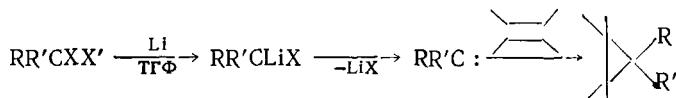


Бициклические гем-дибромиды — 7,7-дигидробромноркаран, 7,7-дигидро-2-оксаноркаран и родственные соединения — при взаимодействии с литий-алкилами преимущественно обменивают на литий эндо-галоген¹³⁵:



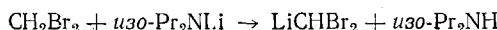
Напротив, 7,7-дихлорноркаран в аналогичных условиях ($\text{ТГФ}, -115^\circ$) образует смесь эндо- и экзо-литийпроизводных, со значительным преобладанием экзо-изомера¹³⁸.

Простой общий метод генерирования галогенкарбенов основан на реакции ди-, три- и тетрагалогенметанов и подобных соединений с металлическим литием или натрием в ТГФ¹³⁷ при $-40 \div -40^\circ$, т. е. в условиях, при которых большинство α -галогенлитийметанов нестабильно:



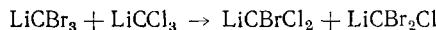
где X, X' — галоген; R, R' — H, галоген, арил, алкил и др.

Как было показано¹²⁷, PhCHCl₂ реагирует с литием в ТГФ даже при —90°; нагревание реакционной смеси в присутствии циклогексена приводит с высоким выходом к 7-фенил-7-хлорноркарану, что, несомненно, доказывает промежуточное участие PhCLiCl₂. Интересно отметить, что CH₂Cl₂, CHCl₃, PhCHCl₂ и CHBr₃ реагируют с литием в этих условиях только по водороду, тогда как CH₂Br₂ — по брому^{112, 138}. В отличие от литийалкилов и металлического лития, амиды лития способны обменивать в полигалогенметанах только атомы водорода. Так, при действии дизопропиламида лития на дибромметан в ТГФ однозначно протекает реакция¹³⁹:



Такая селективность является, очевидно, свидетельством термодинамического контроля реакции, поскольку обмен галогена должен в этом случае вести к лабильным N-галогенаминам.

Для образующихся по реакциям Н- или X-металлирования галогенлитийметанов при низких температурах (~—100°) в эфирной среде наблюдаются межмолекулярные реакции, причем не только с участием связи C—Li, но и реакция обмена атомов галогена¹⁴⁰:



Имеется сообщение и об обменных реакциях галогенлитийметанов с галогенидами лития¹⁴¹.

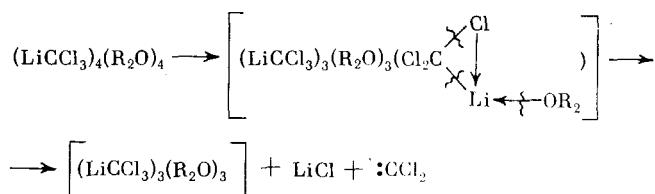
К настоящему времени рассмотренными методами синтезированы многие галогенлитийметаны (табл. 2) и их замещенные.

ТАБЛИЦА 2
Термическая стабильность галогенлитийметанов

Соединение	Растворитель	T _p , °C	Ссылка
LiCF ₃	Et ₂ O	—75÷—50	142
LiCH ₂ Cl	ТГФ	—410	101
LiCHCl ₂	ТГФ	—30	143
	Et ₂ O	—400	133
LiCCl ₃	ТГФ и др. циклич. эфиры	—65	42, 130
	Et ₂ O и др. ациклич. эфиры	—84÷—88	42
	моноолигом. ТМЭДА	—75	42
LiCHBr ₂	ТГФ	—73	144
LiCBr ₃	ТГФ	—77	144
LiCH ₂ I	ТГФ	—110	145
LiCHI ₂	ТГФ	—140 (медл.)	145
LiCHI ₂	ТГФ	—95	146

Как видно из табл. 2, галогенлитийметаны подобно галогенлитий-бензолам относительно стабильны лишь в растворах, содержащих простые эфиры или триалкиламины. Согласно¹⁴⁷, трихлорметиллитий аналогично литийалкилам и другим алифатическим литийорганическим соединениям¹²⁴ существует в эфиро-углеводородной среде в виде тетramerного комплекса (LiCCl₃)₄·(R₂O)₄. Как следует из результатов работ^{102, 131}, возможно также и существование смешанных ассоциатов бутиллития с моногалогенлитийметанами. Комплексное соединение трихлорметиллития с тетраметилэтилендиамином состава LiCCl₃··(CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂ получено в кристаллическом состоянии¹⁴⁸.

Ассоциация и комплексообразование галогенлитийметанов в растворах, как и в случае галогенлитийбензолов, оказывает существенное влияние на стабильность и реакционную способность этих соединений. Так, исследование термической стабильности трихлорметиллития в различных растворителях показало, что это соединение распадается с образованием дихлоркарбена вследствие синхронной реакции, скорость которой определяется прочностью координационной связи $\text{Li} \leftarrow \text{OR}_2$ ⁴²:



Аналогичный вывод следует и из сравнения стабильности циклических *гем*-литийбромидов — эндо-7-литий-7-бромноркарана (X) и его 2-окса-аналога (XI). Согласно¹³⁵, (X) неустойчив в ТГФ при температурах выше -90° , тогда как (XI), у которого вследствие сближенности атомов кислорода и лития имеется возможность образования относительно прочной внутримолекулярной координационной связи $\text{Li} \leftarrow \text{O}$, не распадается в эфире даже при -20° , являясь одним из наиболее прочных α -галогенлитийорганических соединений. Еще более стабилен эндо-7-литий-7-бромноркаран (XII), в некоторых конформациях которого расстояние $\text{Li} \rightarrow \text{O}$ на $0,2$ — $0,3$ Å короче, чем у (XI). В связи с этим необходимо отметить, что (XII) — единственное известное галогенлитий-органическое соединение, стабильное в углеводородной среде¹⁴⁹.

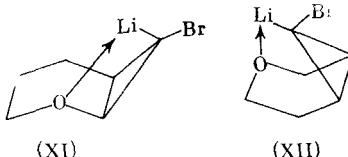


ТАБЛИЦА 3

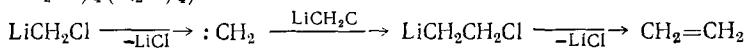
Термическая стабильность галогенметильных соединений натрия и калия
в эфире¹⁶¹

Соединение	$T_p, ^\circ\text{C}$
NaCClBrH	-30 (медл. распад)
NaCHBr_2	-30 (медл.)
NaCBr_3	-77 (медл.)
KCHBr_2	-65 (оч. быстро)
$\text{KCBr}_2\text{SiMe}_3$	-25 (быстро)
KCBr_3	-120

В то же время заведомо мономерный и незакомплексованный трихлорметиллитий, полученный реакцией CCl_4 с атомарным литием в матрице твердого аргона, оказался неустойчивым даже при -230° ⁸¹, тогда как в растворах ТГФ, например, это соединение стабильно до температур $\sim -70^\circ$ ^{41, 42}.

Ассоциация галогенлитийметанов оказывает определенное влияние и на их реакционную способность. В то время как большинство соединений этого типа при термолизе образует карбены, способные вступать в характерные для них реакции (образование кинетически независимого дихлоркарбена из LiCCl_3 доказано методом конкурирующих реакций^{148, 150}), некоторые галогенлитийметаны, например LiCH_2Cl или LiCHCl_2 , при термическом разложении в растворах вместо кинетически независимых карбенов непосредственно образуют их формальные димеры ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$, $\text{CHCl}=\text{CHCl}$)^{101, 143}. Такое течение реак-

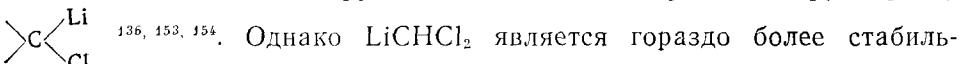
ции, по-видимому, связано с быстрым внедрением высокореакционноспособного карбена ($:CH_2$, $:CHCl$) по связи углерод — литий исходного соединения, происходящим внутри клетки исходного ассоциата (например, $(LiCH_2Cl)_4(R_2O)_4$):



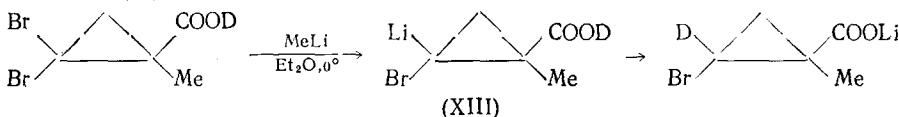
В подтверждение этого было найдено¹⁴⁷, что даже гораздо менее реакционноспособный дихлоркарбен, образующийся при разложении смешанного ассоциата $LiCCl_3 \cdot (PhLi)_3(TGF)_4$, практически полностью реагирует с фениллитием (с образованием $PhCLiCl_2$ и далее толана¹²⁷), не выходя из клетки исходного ассоциата.

Как следует из данных табл. 2, стабильность галогенлитийметанов зависит от природы галогена. Очевидно, что как и в случае галогенлитийбензолов, для галогенлитийметанов и родственных соединений существует тенденция к понижению стабильности с ростом атомного номера галогена, однако во многих случаях такая зависимость маскируется другими факторами и четко проследить ее на основании имеющихся в литературе данных весьма затруднительно. Согласно¹⁴², в эфирном растворе $LiCF_3$ имеет $T_p = -50 \div -75^\circ$; в том же температурном интервале наблюдается и распад некоторых литийфторметанов¹⁵¹. Перфторизопропиллитий устойчив в эфире только при -78° ¹⁵².

Трихлорметиллитий распадается в ТГФ при -65° ⁴²; близкие значения $T_p = (-65 \div -75^\circ)$ характерны для α,α -дихлорбензиллития, ряда его замещенных и многих других соединений, содержащих группировку



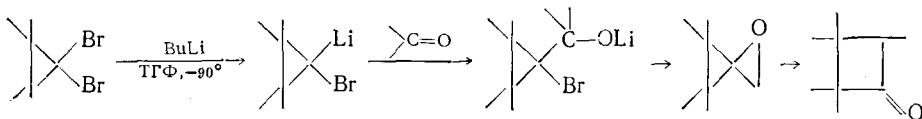
Бромзамещенные производные метиллития — $LiCHBr_2$ и $LiCBr_3$ — имеют T_p , близкие к T_p $LiCCl_3$ и большинства других хлорпроизводных; медленный распад этих соединений наблюдается, однако, при гораздо более низких температурах ($\sim -100^\circ$)¹⁴⁴. Кислота (XIII), образующаяся при взаимодействии эквимольных количеств метиллития и соответствующей дигромксикислоты в эфире обладает некоторой устойчивостью даже при 0° . При этом скорость обмена брома на литий настолько превышает скорость соответствующей реакции солеобразования, что последняя является внутримолекулярным процессом¹⁵⁵:



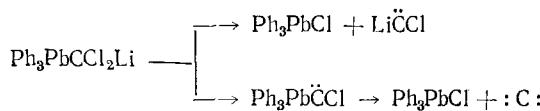
Точные значения T_p двух известных литийодметанов — $LiCH_2I$ и $LiCH_2Cl_2$ ^{145, 146} не определены, хотя показано, что при $-90 \div -100^\circ$ эти соединения относительно стабильны.

В связи с разработкой более простых (в частности, гидролитических¹⁵⁶) методов генерирования карбенов из галогенметанов, реакции разложения галогенметильных соединений лития в настоящее время редко используются для циклопропанирования олефинов. В то же время генерирование сложных карбенов, главным образом различных замещенных циклопропилиденов (см. выше), осуществляется до сих пор практически исключительно методами литийорганической химии. В неко-

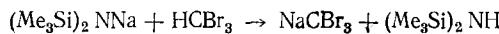
торых случаях галогенлитийорганические соединения используют при низких температурах и как литийорганические реагенты, например¹⁵⁷:



Обменными реакциями литийорганических соединений с элементоорганическими (в частности, галогенсодержащими) соединениями синтезированы и охарактеризованы многие галогенлитийметаны с различными элементоорганическими группировками. Однако большинство этих соединений, в частности триметилсилил- и триметилстанилзамещенные литийхлор- и литийбромметаны, вместо карбенного распада легко вступают в межмолекулярные реакции типа S_N2 ^{158, 159}. В то же время распад $\text{Ph}_3\text{PbCCl}_2\text{Li}$, образующегося при действии бутиллития на $(\text{Ph}_3\text{Pb})_2\text{CCl}_2$, протекает, по-видимому, с промежуточным образованием чрезвычайно интересных металлокарбенов¹⁶⁰:



Данные о галогенметильных соединениях других щелочных металлов ограничиваются пока сообщением о синтезе нескольких соединений натрия и калия, которые легко образуются при действии соответствующих *bis*-триметилсилиламидов на галогенметаны, например¹⁶¹:

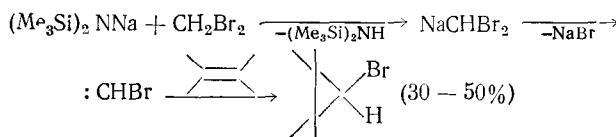


В отличие от соединений лития аналогичные производные натрия и калия оказались более стабильными в эфире, чем в ТГФ. Более того, вопреки ожиданию они в большинстве случаев более стабильны, чем соответствующие соединения лития и даже магния (табл. 2—4).

ТАБЛИЦА 4
Термическая стабильность галогенметильных реагентов Гриньера

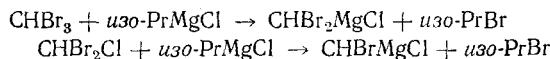
Соединение	$T_p, ^\circ\text{C}$		Ссылка на литературу:
	ТГФ	ТГФ+20% ГМФА	
CF_3MgCl	распадается в момент образования при -115°	распадается в момент образования при -115°	164
CCl_3MgCl	-65 (оч. быстро)	-65 (оч. быстро)	164
CBr_3MgCl	-55	-75 (оч. быстро)	164
CHBr_2MgCl	-55 (медл.)	-45	164
CH_2BrMgCl	-55	-45	164
CH_2IMgCl	-55	-45	164
CH_2LMgCl	-85		146

На основании реакции распада NaCHBr_2 разработан общий метод синтеза монобромциклогептанов¹⁶²:

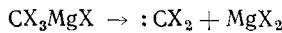


2. Галогенметильные производные магния

Соединения типа CX_3MgX , подобно их литиевым аналогам, получают обменной реакцией соответствующих галогенметанов со стабильными реактивами Гриньяра при низких температурах в эфирной среде^{163, 164}. Из-за относительно низкой основности реактивы Гриньяра не вступают в реакции Н-металлирования и способны обменивать в галогенлитийметанах лишь атомы галогена¹⁶⁴:



Как и аналогичные соединения лития, галогенметильные магнийорганические соединения стабильны только в растворах и при весьма низких температурах (см. табл. 4), а при нагревании разлагаются с образованием соответствующих карбенов:



Распад CCl_3MgBr , образующегося при действии $EtMgBr$ или $PhMgBr$ на CCl_4 при относительно высоких температурах ($20\text{--}60^\circ$), протекает не только по карбенному, но и по свободнорадикальному пути¹⁶⁵. Как следует из приведенных в табл. 4 данных, галогенметильные реактивы Гриньяра по термической стабильности весьма близки к соответствующим соединениям лития. Так, T_p CCl_3MgCl и CBr_3MgCl соответствуют T_p $LiCCl_3$ и $LiCBr_3$ (табл. 2). В то же время $CHBr_2MgCl$ несколько стабильнее, чем $LiCHBr_2$, тогда как CF_3MgCl характеризуется много меньшей стабильностью, чем $LiCF_3$, будучи вообще одним из наименее стабильных галогенметаллоорганических соединений. Увеличение полярности среды (переход от ТГФ к 20%-ному раствору гексаметилfosfortriамида (ГМФА)) приводит к увеличению стабильности некоторых галогенметильных соединений магния, что, согласно¹⁶⁴, свидетельствует о внутримолекулярной координации галоген — магний. Однако эта стабилизация может быть и следствием упрочнения координационной связи $Mg \leftarrow OR_2$, разрыв которой должен, по данным^{41, 42}, предшествовать карбенному распаду.

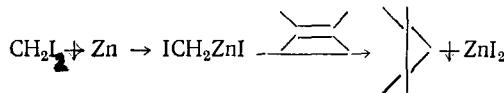
Как и соответствующие литийорганические соединения, реактивы Гриньяра типа $R_3MCHXMgX$ ($M=Si, Sn$; X — галоген) не склонны к карбенному распаду, легко образуя в растворах продукты реакций типа S_N2 ¹⁵⁹.

3. Цинк- и кадмийорганические соединения

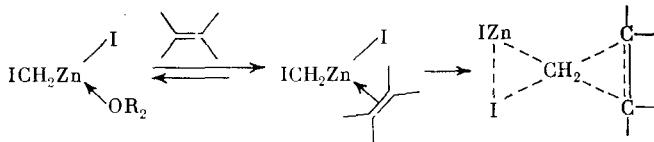
Цинкорганические соединения широко используются в качестве метилирующих агентов, причем наибольшее препартивное значение имеет так называемая реакция Симмонса — Смита^{8, 166, 167}, основанная на использовании метиленгалогенидов (чаще всего CH_2I_2) и активированного порошка цинка. В соответствии с меньшей активностью металла галогенметильные соединения цинка типа XCH_2ZnX обладают большей термической стабильностью, чем соответствующие производные щелочных металлов и магния. Как было показано¹⁰⁴, ICH_2ZnI , образующийся при взаимодействии иодистого метиlena с активированным цинком в эфире, вполне стабилен в растворе при $0\text{—}20^\circ$, а при температуре кипения растворителя медленно разлагается с выделением этилена.

В присутствии олефинов распад этого соединения приводит к соответствующим циклопропанам. Реакция Симмонса — Смита, осуществляемая обычно кипячением смеси иодистого метиlena и олефина с цинк-медной парой в эфире, является в настоящее время одним из наиболее распространенных методов синтеза циклопропановых углеводо-

родов:



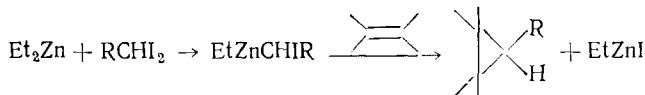
Согласно¹⁰⁴, циклопропанирование по Симмонсу — Смиту является стереоселективной реакцией, при которой олефин подвергается атаке электрофильного реагента, что соответствует возможности участия синглетного метиlena или его комплекса. С этим предположением согласуется и состав побочных продуктов реакции, среди которых обнаруживают этилен и ряд соединений, которые обычно образуются при взаимодействии синглетного метиlena с растворителем. В то же время реакция имеет общий второй порядок (первый по цинкорганическому соединению и олефину), а промежуточное соединение проявляет значительно большие пространственные требования, чем свободный метилен¹⁰⁴. В соответствии с этим в настоящее время принято, что реакция Симмонса — Смита протекает без образования кинетически независимого метиlena, а передача фрагмента CH_2 от цинкорганического соединения к олефину осуществляется через пятицентровое переходное состояние^{6, 8, 104}. В то же время зависимость легкости распада ICH_2ZnI от растворителя аналогична наблюдавшейся для галогенлитийорганических соединений: несмотря на гораздо более высокую температуру, это соединение совершенно стабильно в кипящем ТГФ, но метилирует олефины в эфире. В соответствии с изложенными выше представлениями это означает, что распад цинкорганического предшественника метиlena включает взаимодействие электронной пары галогена со свободной орбиталью металла, возникающей при разрыве эфиратной связи $\text{Zn}\leftarrow\text{O}$. В этом случае второй порядок реакции может быть следствием вытеснения эфира олефином и последующего быстрого распада образовавшегося нестабильного комплекса:



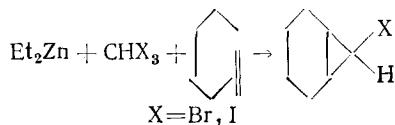
В мягких условиях метиленгалогениды не реагируют с обычным цинковым порошком, и природа исходных веществ, выходы продуктов реакции Симмонса — Смита и ее продолжительность в значительной степени зависят от способа активации цинка. Обычно для проведения реакции применяют гальваническую пару цинк — медь с небольшим содержанием меди, которую готовят обработкой порошка цинка водными растворами солей меди (сульфат^{166—168}, ацетат¹⁶⁹). Высокую активность в реакции проявляет и смесь порошка цинка с хлоридом одновалентной меди¹⁷⁰.

Цинк-медная пара, приготовленная с использованием CuSO_4 , реагирует в эфире только с CH_2I_2 и CH_2ClI ¹⁶⁷. В то же время при активировании цинка ацетатом меди удается вовлечь в реакцию и CH_2Br_2 ¹⁶⁹. Однако наиболее эффективный метод проведения реакции Симмонса — Смита связан с применением цинк-серебряной пары с последующим удалением образующихся в ходе реакции солей в виде комплекса с пиридином¹⁷¹. Такой вариант проведения реакций позволяет метилировать (с высокими выходами циклопропанов) не только олефины, но и многие функциональные соединения, например непредельные кетоны, простые эфиры, эфиры енолов и енамины.

По аналогичному пути — с промежуточным образованием и распадом галогенметильных соединений цинка — протекает и циклопропанование олефинов при совместном действии диэтилцинка и *гем*-дииодалканов¹⁷²:

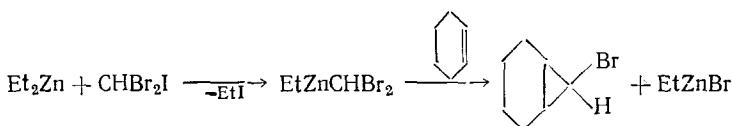


Проведение этой реакции с иоддигалогенметанами типа CHIXY ($X, Y = F, Cl, Br$) приводит к соответствующим моногалогенциклогептапирам с выходами до 90%¹⁷³; моноиод- и монобромциклогептапирамы с высокими выходами получают по этой реакции, исходя из CHI_3 ¹⁷⁴ и CHBr_3 ¹⁷⁵:

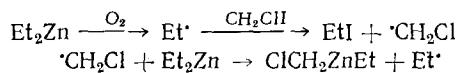


В присутствии бензола и его алкилзамещенных из CHBr_3 и Et_2Zn получают соответствующие циклогептатриены¹⁷⁵. Описана попытка вовлечь в подобного типа реакцию хлороформ: при совместном действии CHCl_3 и дифенилцинка на циклогексен с небольшим выходом получен 7,7-дихлорноркараран¹⁷⁶.

При использовании в реакции с диэтилцинком тригалогенметанов, содержащих в молекуле различные атомы галогена, природа продуктов реакции определяется подвижностью галогена в обменной реакции^{120, 121}. Так, исходя из CHBr_2I , диэтилцинка и циклогексена, получают 7-бромноркараран, причем на первой стадии реакции образуется исключительно иодистый этил¹⁷²:



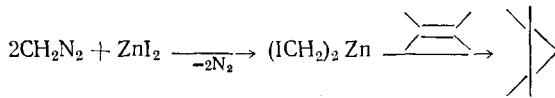
Взаимодействие цинкорганических соединений с метиленгалогенидами или галоформами катализируется кислородом¹⁷⁷. Так, реакция Et_2Zn с CH_2Cl_2 в атмосфере азота приводит в присутствии циклогексена к норкарарану с выходом 61% за 6 часов; при пропускании через реакционную смесь сухого воздуха та же реакция протекает с выходом 99% за 30 минут. Такой результат, несомненно, указывает на участие свободных радикалов в обменной реакции, ведущей к галогенметильному производному цинка



Участие свободных радикалов в этой реакции доказывается также наблюдением интенсивной полимеризации стирола при попытке его бромметилирования действием диэтилцинка и бромоформа на воздухе¹⁷⁸.

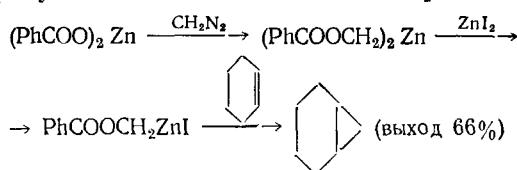
Аналогично рассмотренным галогенметильным соединениям цинка активными метиленирующими агентами являются и симметричные соединения типа $\text{Zn}(\text{CHR}\bar{X})_2$, легко получаемые при термолизе соответствующих диазоалканов в присутствии солей цинка¹⁷⁹⁻¹⁸⁰. Так, *бис*-(иодметилцинк), образующийся при реакции диазометана с ZnI_2 , дает с олефинами

циклогексаны с выходами 40—90%.



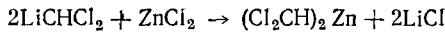
Аналогично реагирует с диазометаном и ZnCl_2 , образуя тетрамерный эфират состава $[\text{Zn}(\text{CH}_2\text{Cl})_2(\text{OEt}_2)_2]_4$ ¹⁷⁹, при взаимодействии которого с циклогексеном в эфире образуется норкаран. Распад *бис*-(хлорметил)-цинка заметно катализируется добавкой ZnCl_2 и в присутствии этой соли протекает с заметной скоростью даже при 0°, что указывает на ослабление координационной связи в образующемся эфирате ClZnCH_2Cl .

Эффективный метилирующий реагент получают при разложении диазометана в присутствии бензоата цинка и ZnI_2 ¹⁸¹:



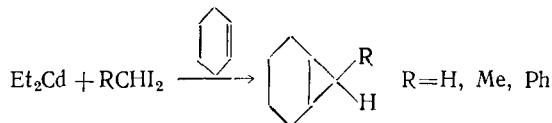
Арил- и диарилдиазометаны^{182—184} также легко разлагаются солями цинка, образуя соответствующие арилгалогенметилцинкорганические соединения, распад которых в присутствии олефинов приводит к циклопропанам. Стабильность образующихся при этой реакции соединений цинка уменьшается в зависимости от природы галогена в ряду $\text{Cl} > \text{Br} > > \text{I}$ ¹⁸³.

При действии дихлорметиллития на ZnCl_2 был получен *бис*-(дихлорметил)цинк¹⁴³:



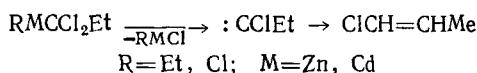
Как и ICH_2ZnI , это соединение совершенно стабильно в кипящем ТГФ, однако при длительном кипячении с циклогексеном в бензоле оно образует с небольшим выходом 7-хлорноркаран.

Подобно диэтилцинку реагирует с *гем*-диiodалканами и диэтилкадмий, образуя в присутствии олефинов соответствующие циклопропаны¹⁸⁵:



Выходы продуктов реакции для аналогичных по структуре соединений цинка и кадмия близки.

Практически одинаковые смеси, содержащие 30—40% 1-хлорпропана, были получены и при проведении реакции диэтилцинка и диэтилкадмия с CHCl_3 и CCl_4 ¹⁸⁶. Образование 1-хлорпропена свидетельствует, по-видимому, о промежуточном возникновении и последующем карбенном распаде соединений типа RMCCl_2Et :

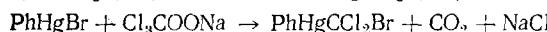
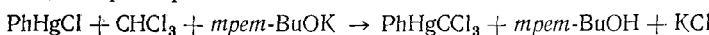


Практически исключительное образование пропилена, также, по-видимому, являющееся следствием карбен-олефиновой изомеризации, наблюдалось при проведении реакции 1,1-диодпропана с цинк-медной парой в присутствии циклогексена¹⁶⁸.

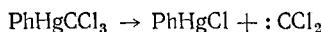
Подобно солям цинка, CdI_2 дает при реакции с диазометаном ICdCH_2I , который, однако, является гораздо менее активным метилирующим реагентом, чем IZnCH_2I ¹⁷⁹.

4. Ртутьорганические соединения

Галогенкарбены, образующиеся при взаимодействии тригалогенметильных соединений с основаниями или при термолизе солей тригалогенуксусных кислот, легко внедряются по связи $\text{Hg}-\text{X}$ соединений типа RHgX (R — арил, алкил или галоген; X — галоген), давая соответствующие RHgCX_3 , например:



Эти соединения разлагаются с умеренными скоростями в чрезвычайно удобном для проведения химических реакций интервале температур (20—80°) с образованием RHgX и соответствующего карбена:

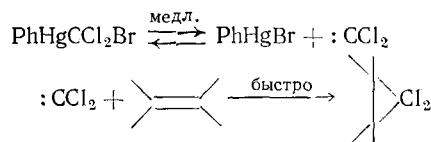


Разложение подобных соединений, проводимое в инертных по отношению к генерируемым карбенам растворителях (диметоксиэтан, бензол, ТГФ, CH_2Cl_2 и др.), приводит в присутствии ненасыщенных соединений к соответствующим соединениям ряда циклопропана. Благодаря нейтральной среде и отсутствию других реакционноспособных промежуточных частиц (например, анионов CX_3^-) реакция протекает исключительно гладко при высоких выходах циклопропанов не только с олефинами, но и с их многочисленными функциональными замещенными, осложняясь лишь образованием димеров $\text{CX}_2=\text{CX}_2$, вследствие незначительного протекания реакций типа



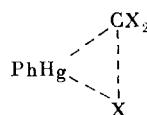
Поскольку, кроме того, реакция карбенного распада тригалогенметильных соединений ртути обратима и образующиеся при распаде RHgX могут быть легко и практически без потерь использованы для регенерации реагента, соединения этого типа относятся в настоящее время к наиболее удобным «переносчикам карбенов» к ненасыщенным соединениям.

Исследование кинетики термолиза PhHgCl_2Br ¹⁸⁷, приводящего в присутствии олефинов к PhHgBr и соответствующим гем-дихлорциклопропанам с почти количественными выходами, показало, что в начальной стадии реакции имеет первый порядок по ртутьорганическому соединению и нулевой — по олефину. В то же время скорость реакции уменьшается при добавлении PhHgBr и в некоторой степени зависит от природы олефина, что легко описывается последовательностью двух стадий, медленной из которых является обратимое образование свободного дихлоркарбена:

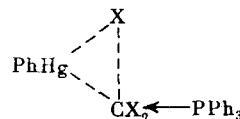


Участие в этой реакции кинетически независимого карбена было подтверждено также практическим совпадением значений относительных скоростей дихлорметилирования различных олефинов (определеных методом конкурирующих реакций) при генерировании дихлоркарбена термолизом PhHgCCl_3 , LiCCl_3 и CCl_3COONa , действием *tret*- BuOK на CHCl_3 ¹⁵⁰, а также высокотемпературным пиролизом хлороформа¹⁴⁸.

На промежуточное образование синглетного $:Cl_2$ указывает и явно электрофильный характер реакции дихлорциклогептапирирования олефинов действием $PhHgCCl_2Br$ ¹⁸⁸ и $PhHgCCl_3$ ^{148, 150, 188}. Поскольку скорость распада соединений типа $RC_6H_4HgCCl_2Br$ лишь в очень небольшой степени зависит от природы R (R=H, n-F, n-Cl, n-MeO, n-Me), предполагается, что эта реакция, аналогично распаду других рассмотренных выше металлоорганических соединений, протекает в одну стадию через переходное состояние, реализующееся путем координации электронной пары галогена на свободную орбиталь металла¹⁸⁹.



Поскольку объемистый центральный атом ртути в соединениях $RHgCX_3$, не способен образовывать достаточно прочные комплексы со слабыми основаниями Льюиса, скорость распада этих соединений не зависит в заметной степени от природы растворителя (бензол, диметоксиэтан, ТГФ). Более того, распад этих соединений в противоположность аналогичным соединениям комплексообразующих металлов ускоряется в присутствии сильных оснований Льюиса (амины, фосфины), по-видимому, за счет комплексообразования с участием свободной орбитали карбена¹⁸⁷:



В то же время, как и в случае α -галогенметильных производных других металлов, стабильность рассматриваемых соединений ртути определяется природой галогена: в соответствии с прочностью связей C—X и радиусом атома X скорость распада $PhHgCX_3$ растет в ряду $F \ll Cl < Br < I$. То же соотношение определяет и направление распада смешанных тригалогенметильных соединений типа $PhHgCXY_2$ и $PhHgCXYZ$ (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

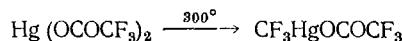
Термическая стабильность тригалогенметильных соединений фенилртути⁹

Соединение	Карбен	Время полного распада в бензole	
		при 80°	при 20°
$PhHgCCl_2I$	CCl_2	мгновенно	24 часа
$PhHgCClBrI$	$CClBr$	3 минуты	4 дня
$PhHgCBr_3$	CBr_2	—	15–16 дней
$PhHgCClBr_2$	$CClBr$	—	15–16 дней
$PhHgCFBr_2$	$CFBr$	20 минут	3 дня
$PhHgCCl_2Br$	CCl_2	2 часа	11 дней
$PhHgCCl_3$	CCl_2	48 часов	—
$PhHgCCl_2F$	$CClF$	48 часов	—

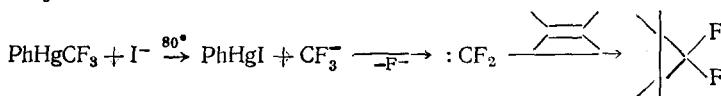
В соответствии с принятым механизмом распада уменьшение электроотрицательности группы R в $RHgCX_3$ должно вести к дестабилизации молекулы. Действительно, алкильные и циклоалкильные производные тригалогенметилртути менее стабильны, чем соответствующие ароматические соединения^{190, 191}. В частности, цикло- $C_6H_{11}HgCX_3$, образующиеся

при реакции соответствующих цикло- $C_6H_{11}HgX$ с CHX_3 ($X=Cl, Br$) и *трет*- $BuOK$ в ТГФ при -60° ¹⁹¹, являются столь же высоко реакционноспособными соединениями, как и гораздо менее доступные иодпроизводные типа $PhHgCX_2I$.

В отличие от соответствующих иод-, бром- и хлорпроизводных, фенилтрифторметилртуть и другие трифторметильные соединения ртути, легко получаемые пиролизом соответствующих трифторацетатов¹⁹²,

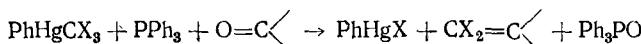


не распадаются с образованием $:CF_2$ даже при относительно высоких температурах. Так, $PhHgCF_3$ не изменяется при нагревании в растворе до 140° в течение 11 дней^{9, 192}. В то же время эти соединения, как и другие $RHgCX_3$, легко образуют карбены в присутствии NaI ¹⁹²⁻¹⁹⁴; в этом случае, однако, реакция протекает уже с промежуточным формированием анионов CX_3^- :

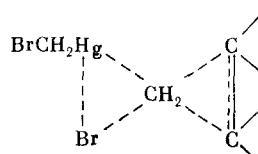


Образование здесь карбанионов было доказано получением соответствующих тригалогенметилдиметилкарбинолов при разложении $PhHgCCl_3$ и $PhHgCCl_2Br$ в присутствии NaI в ацетоне¹⁹⁵. В противоположность $PhHgCF_3$ соединения $ClHgCF_3$ и $BrHgCF_3$ не распадаются в присутствии NaI вследствие образования стабильных комплексов типа $NaClHgCF_3$ и $Na_2Cl_2HgCF_3$ ¹⁹⁴.

К настоящему времени метод жидкофазного термолиза галогенметильных соединений ртути широко используется для синтеза различных соединений ряда циклопропана, многие из которых образуются с количественным или близкими к количественному выходами (табл. 6), в том числе и при использовании олефинов низкой нуклеофильности. Среди других областей применения реакций карбенного распада ртутьорганических соединений следует отметить синтез многочисленных органических соединений других элементов⁹, а также одностадийный вариант реакции Виттига²¹⁵:



Ртутьорганические предшественники карбенов типа $RHgCX_3$, содержащие электроотрицательные заместители R, обладают пониженной реакционной способностью и в некоторых случаях не образуют при жидкофазном термолизе свободных карбенов. Так, $Hg(CH_2Br)$ выдерживает без заметного разложения длительное кипячение в бензole, но легко метилирует в тех же условиях олефины, очевидно, через образование промежуточного комплекса типа²¹⁶:



Еще более стабильным соединением является $BrHgCH_2Br$, способный метилировать олефины лишь с низкими выходами в более жестких условиях. Как было, однако, показано¹⁹⁶, термолиз этого и некоторых других стабильных галогенметильных соединений ртути значительно

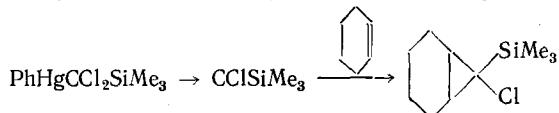
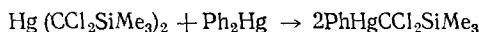
ТАБЛИЦА 6

Карбены из галогенметильных производных ртути

Ртутьорганическое соединение	Образующийся карбен	Ссылка на литературу	Ртутьорганическое соединение	Образующийся карбен	Ссылка на литературу
1	2	3	1	2	3
Hg(CH ₂ Br) ₂	CH ₂	196	цикло-C ₆ H ₁₁ HgCClBr ₂	CClBr	191
Hg(CH ₂ I) ₂	CH ₂	197	PhHgCCl ₂ F	CClF	206
IHgCH ₂ I	CH ₂	197	PhHgCBr ₂ F	CBrF	207
PhCH ₂ HgCH ₂ I	CH ₂	198	PhHgCCl ₂ CF ₃	CClCF ₃	208
PhHgCHCl ₂	CHCl	199	PhHgCClBrCF ₃	CClCF ₃	208
PhHgCHClBr	CHCl	200	PhHgCCl ₂ Ph	CClPh	209
PhHgCHBr ₂	CHBr	200			
PhHgCHClCO ₂ Et	CHCO ₂ Et	201	PhHgCCl ₂ CON	CClCON	210
Hg(CCl ₃) ₂	CCl ₂	201			
ClHgCCl ₃	CCl ₂	202	PhHgCBr ₂ CON	CBrCON	211
PhHgCCl ₃	CCl ₂	188			
PhHgCCl ₂ Br	CCl ₂	188			
PhHgCCl ₂ I	CCl ₂	203	PhHgCCl ₂ SO ₂ Ph	CClSO ₂ Ph	201
n-PrHgCCl ₃	CCl ₂	190	PhHgCBr ₂ SO ₂ Ph	CBrSO ₂ Ph	201
n-PrHgCCl ₂ Br	CCl ₂	190	PhCH ₂ CH ₂ HgCCl ₂ CO ₂ Me	CClCO ₂ Me	201
цикло-C ₆ H ₁₁ HgCCl ₃	CCl ₂	191	PhHgCCl ₂ CO ₂ Me	CClCO ₂ Me	201
цикло-C ₆ H ₁₁ HgCCl ₂ Br	CCl ₂	191	PhHgCCl ₂ CO ₂ Me	CClCO ₂ Me	201
Hg(CBr ₃) ₂	CBr ₂	204	PhHgCClBrCO ₂ Me	CClCO ₂ Me	212
PhHgCBr ₃	CBr ₂	188	PhHgCBr ₂ CO ₂ Me	CBrCO ₂ Me	212
цикло-C ₆ H ₁₁ HgCBr ₃	CBr ₂	191	PhHgCClFCO ₂ R*	CFCO ₂ R*	213
PhHgCClBr ₂	CClBr	188	PhHgCBrFCO ₂ R*	CFCO ₂ R*	213
PhHgCClBrI	CClBr	205	Hg(CCl ₂ SiMe ₃) ₂	CClSiMe ₃	214

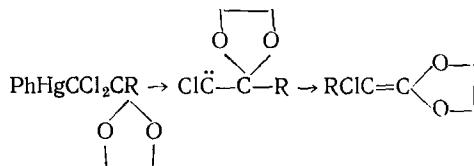
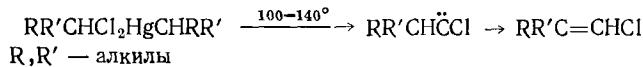
* R = Me, Et

ускоряется в присутствии Ph₂Hg за счет реакции перераспределения с образованием соответствующих замещенных фенилртути. Так, Hg(CCl₂SiMe₃)₂ образует с циклогексеном при 120° 7-хлор-7-триметилсилилноркартан с выходом 24%, а в присутствии Ph₂Hg — с выходом 62%²¹⁴:



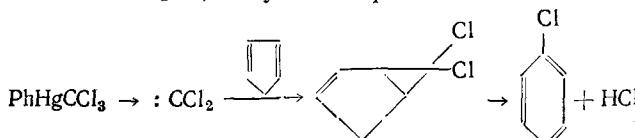
Аналогично удается генерировать :CBrSiMe₃²¹⁷ и :CHSiMe₃^{217, 218} из соответствующих симметричных соединений.

Исходя из α-галогензамещенных ртутьорганических соединений, методом жидкофазного термолиза могут быть генерированы и более сложные карбены, которые, однако, обычно изомеризуются в соответствующие непредельные соединения, например^{219–221}:



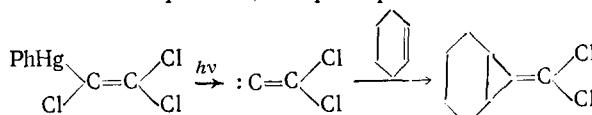
Фенил-1,1-дихлорэтилртуть вместо карбенового распада претерпевает термическое дегидрохлорирование с образованием хлорвинилзамещенных ртути²²².

Тригалогенметильные соединения ртути генерируют дигалогенкарбены не только в жидкой, но и в газовой фазе. Так, при пиролизе PhHgCCl_3 в присутствии цикlopентадиена, как и в случае использования других источников : CCl_2 ²²³, получен хлорбензол²²⁴:



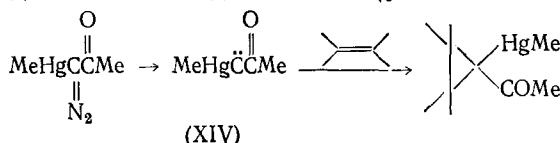
Промежуточное образование дигалогенкарбенов при газофазном пиролизе (при 250—550°) PhHgCClBr_2 , $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$, PhHgCCl_3 , $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$ и ClHgCCl_3 , доказано низкотемпературной стабилизацией их в аргоновой матрице с последующим изучением методами ИК-спектроскопии^{82, 224—228}. При этом из изотопного расщепления полос валентных колебаний : CCl_2 найден валентный угол этого карбена ($106 \pm 4^\circ$) и тем самым доказано его синглетное состояние⁸².

В отличие от жидкофазных реакций газофазный пиролиз тригалогенметильных производных ртути приводит наряду с карбенами к соответствующим тригалогенметильным радикалам. Скорость образования последних зависит от природы исходного соединения и в общем случае увеличивается с повышением температуры²²⁸, что связано с высокой степенью возбуждения колебательно-вращательных уровней молекулы, препятствующего образованию связи галоген — ртуть в переходном состоянии карбенного распада. Тем не менее, карбенный путь пиролитического распада этих соединений доминирует вплоть до весьма высоких температур (~500°). В соответствии с этими представлениями более энергичное возбуждение молекул, достигаемое при УФ-облучении PhHgCCl_3 и $\text{Hg}(\text{CCl}_3)_2$ протекает с исключительным образованием тригалогенметильных радикалов^{229, 230}. В то же время в некоторых случаях УФ-фотолиз α -галогензамещенных ртутьорганических соединений приводит и к образованию карбенов, например²³¹:



Рассмотренные выше примеры генерирования карбенов из ртутьорганических соединений основаны на использовании α -галогензамещенных, для которых характерным направлением реакции является α -распад. Однако в литературе имеются также примеры карбенного фотораспада других ртутьорганических соединений, в частности α -меркурированных диазосоединений.

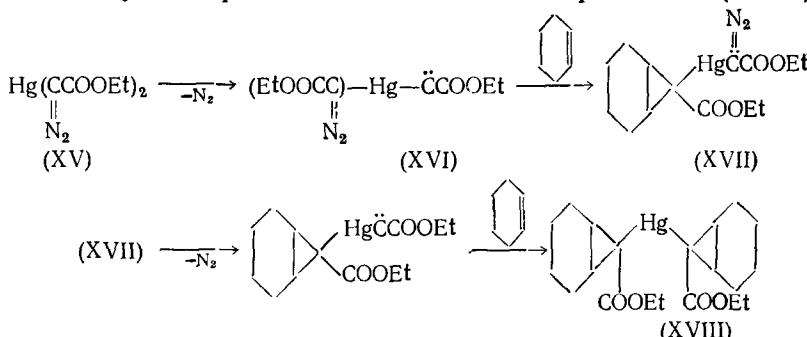
УФ-фотолиз ($\lambda > 335$ нм) метилмеркуридиазоацетона, $\text{MeHgCN}_2\text{COMe}$, протекает аналогично фотолизу других диазосоединений, приводя к металлоксодержащему карбену $\text{MeHg}\ddot{\text{C}}\text{COMe}$ (XIV), который при взаимодействии с олефинами образует соответствующие циклопропановые соединения с выходами 70—90%²³²:



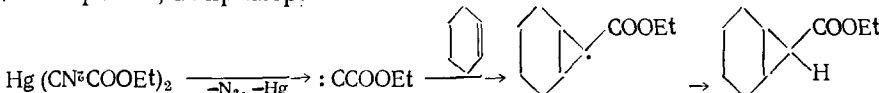
Подобно другим карбенам, образующимся при фотолизе диазосоединений, (XIV) возникает, по-видимому, в триплетном состоянии, которое благодаря наличию тяжелого атома металла по соседству с карбенным центром быстро релаксирует в синглетное, о чем можно судить по стереоспецифичности реакции с олефинами и отсутствию в реакционной смеси продуктов перегруппировки Вольфа, характерной для триплетных кетокарбенов²³³.

Аналогичный фотораспад при $\lambda > 335 \text{ нм}$ с образованием ртутьсодержащих синглетных карбенов характерен и для многих других соединений типа $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{X}$ (где $\text{R}=\text{Me, Et, изо-Pr, трет-Bu, Ph, PhCH}_2$, $\text{X}=\text{Me, Ph, CN, COMe, COOMe}$), легко образующихся при взаимодействии RHgOEt с диазосоединениями HCN_2 ²³⁴. При повышении энергии облучения ($\lambda < 280 \text{ нм}$) соединения этого типа наряду с молекулой азота отщепляют и ртутьсодержащий фрагмент, образуя промежуточные соединения формально одновалентного углерода — карбен-радикалы или карбины, :CX.

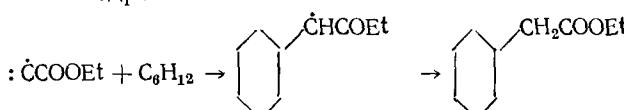
Аналогичные закономерности наблюдались и при УФ-фотолизе бис-(диазокарбэтоксиметил) ртути $\text{Hg}(\text{CN}_2\text{COOEt})_2$ (XV)²³⁵⁻²³⁷. Так, при длинноволновом облучении ($\lambda > 335 \text{ нм}$) соединение (XV) первоначально отщепляет одну молекулу азота с образованием синглетного ртутьсодержащего карбена (XVI), который при взаимодействии с циклогексеном образует соответствующий норкаран (XVII), дальнейший распад которого и последующая реакция с циклогексеном приводят к (XVIII):



Одновременно протекает реакция внедрения (XVI) по аллильной С—Н-связи циклогексена. Более жесткое облучение ($\lambda < 280 \text{ нм}$) приводит к глубокому распаду (XV), в результате которого образуется карбэтоксикиарбин :CCOOEt, находящийся в дублетном $^2\Pi$ -основном состоянии и подобно синглетным карбенам стереоселективно присоединяющийся по С=С-связям олефинов. Образующиеся в результате этой реакции карбэтоксициклические радикалы далее депротонируют исходную молекулу олефина, превращаясь в соответствующий карбэтоксициклоопан, например:



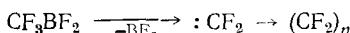
Та же промежуточная частица образуется, по-видимому, и при термолизе $\text{Hg}(\text{CN}_2\text{COOEt})_2$ ²³⁵. Фотолиз этого соединения в циклогексане ведет к продуктам внедрения СCOOEt в связь С—Н:



5. Галогенметильные соединения элементов III группы

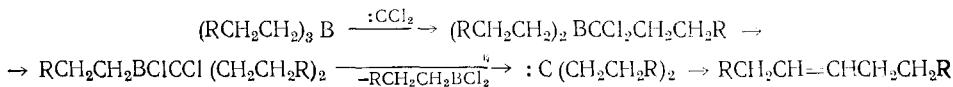
Галогенметильные соединения элементов III группы в качестве потенциальных источников карбенов исследованы недостаточно, хотя имеющиеся в литературе данные определенно указывают на сохранение и в этом ряду основных закономерностей, определяющих реакционную способность металлоорганических предшественников карбенов.

Так, трифторметилдифторборан образует с аминами весьма устойчивые комплексы $\text{CF}_3\text{BF}_2 \cdot \text{NR}_3$, но в свободном виде распадается с образованием полимерного дифторметилена²³⁸:

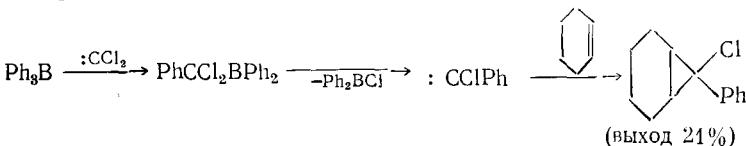


В отличие от рассмотренных выше реакций α -распада галогенметаллорганических соединений, последняя реакция является катализитической и бурно протекает в присутствии следов кислорода, влаги и некоторых органических соединений. В отсутствие этих промоторов CF_3BF_2 стабилен при комнатной температуре²³⁸. Сходной реакционной способностью обладает и CF_3BBu_2 ²³⁸.

Соединения типа $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_2\text{BCCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ ($\text{R} = \text{Me, Et}$), образующиеся при термолизе $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ в присутствии соответствующих триалкилборанов (80° , бензол), нестабильны в условиях образования и в результате серии превращений распадаются с отщеплением карбена $(\text{RCH}_2\text{CH}_2)_2\text{C}\cdot$, изомеризующегося в олефин. Реакция протекает с высокой конверсией и может служить препаративным методом синтеза олефинов с внутренней двойной связью²³⁹:

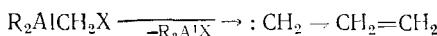


Аналогичная реакция с трифенилбораном ведет к α,α -дихлорбензилдифенилборану, медленно распадающемуся при 80° с образованием хлорфенилкарбена:



С несколько большим выходом образуется хлорфенилноркаран по аналогичной реакции, исходя из $\text{PhB}(\text{OMe})_2$ ²³⁹.

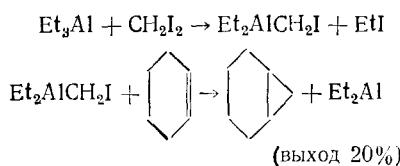
Обсуждавшийся выше метод синтеза галогенметильных элементоорганических соединений разложением диазометана в присутствии соответствующих галоидных солей неприменим к соединениям бора, поскольку в этом случае образуется исключительно полиметилен. Однако в аналогичной реакции с AlCl_3 в эфире наряду с полиметиленом получают смесь эфиратов хлорметилпроизводных алюминия типа $\text{Al}(\text{CH}_2\text{Cl})_n\text{Cl}_{3-n} \cdot \text{OEt}_2$ ($n=0-3$), а при взаимодействии CH_2N_2 с R_2AlX (R — алкил; $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) в тех же условиях с высокими выходами образуются эфираты типа $\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{X} \cdot \text{OEt}_2$. Эти эфираты являются довольно стабильными соединениями и не распадаются вплоть до 100° . Напротив, образующиеся при проведении этой реакции в углеводородной среде свободные $\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{X}$ весьма лабильны и разлагаются со значительной скоростью уже при -10° :



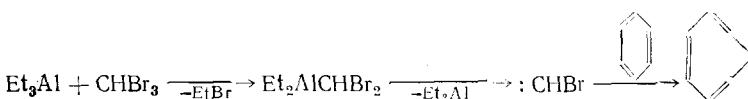
Аналогичной реакционной способностью обладают также свободные $\text{RAI}(\text{CH}_2\text{X})_2$, образующиеся при разложении CH_2N_2 в присутствии RAIX_2 ^{240, 241}.

Характерной особенностью, отличающей α -галогенметильные соединения алюминия от подобных соединений других металлов, является легкость, с которой они присоединяются по кратным связям олефинов и ацетиленов: $\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{X}$ уже при -50° в присутствии непредельных углеводородов образуют соответствующие γ -галогенпропильные соединения, распадающиеся далее с образованием производных циклопропана.

Подобно системам «диэтилицинк (или диэтилкадмий) + CH_2I_2 »,¹⁸⁵ система «триэтилалюминий + CH_2I_2 » метилирует олефины, вероятно, через промежуточное образование $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ ²⁴²:

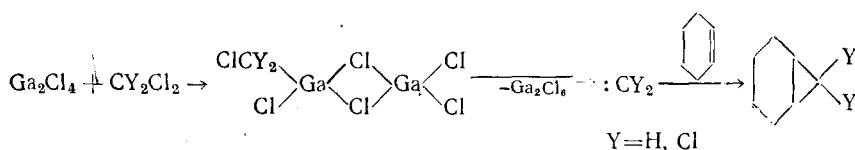


О способности галогенметильных производных алюминия распадаться с образованием карбенов свидетельствует аналогичная реакция Et_3Al с бромоформом в бензоле, приводящая к бромциклогептатриену:

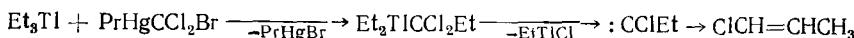


С промежуточным образованием карбенов протекают также реакции R_3Al ($\text{R} = \text{Et}$, *изо*- Bu) с CHI_3 , CHCl_3 , CBr_4 ²⁴² и CCl_4 ^{242, 243}.

Протекание карбенного распада известно и для аналогичных соединений более тяжелых элементов III группы. Так, образование норкарана и 7,7-дихлорноркарана наблюдалось при взаимодействии Ga_2Cl_4 с CH_2Cl_2 и CCl_4 в присутствии циклогексена²⁴⁴:



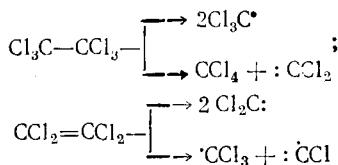
Подобно соединениям бора и алюминия, триэтилталлий в реакции с дихлоркарбеном образует диэтил- α, α -дихлорпропилталлий, который нестабилен и распадается по карбенной схеме^{190, 245, 246}:



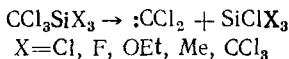
При взаимодействии Et_3Ti с CCl_4 или CHCl_3 (последняя реакция проходит при нагревании) образуется $\text{Et}_2\text{TiCCl}_3$ — нестабильное соединение, распадающееся с образованием дихлоркарбена^{190, 245, 246}. Те же промежуточные соединения легко образуются при взаимодействии CHCl_3 с Et_2TiOCMe или $\text{Et}_2\text{TINMe}_2$ при 0° . Аналогичная реакция с CH_2Cl_2 приводит к нестабильному $\text{Et}_2\text{TiCHCl}_2$, распадающемуся, вероятно, с образованием CHCl . Соединения индия $\text{Et}_2\text{InOCMe}_3$ и $\text{Et}_2\text{InNMe}_2$ вступают в реакцию с хлороформом в гораздо более жестких условиях ($100—150^\circ$), также образуя трихлорметильные соединения, распадающиеся в условиях реакции с образованием дихлоркарбена²⁴⁶.

6. Соединения элементов IV группы

Как следует из приведенных выше данных, большинство α -галогенметильных производных металлов I—II групп являются термолабильными соединениями, распад которых осуществляется путем координации свободной электронной пары галогена на вакантную p -орбиталь металла ($n-p$ -координация). Поскольку элементы IV и последующих групп в основном состоянии не имеют вакантных p -орбиталей, одностадийный α -распад галогенметильных соединений этих элементов может осуществляться только путем координации p -электронов галогена на более высокие подуровни металла, что связано со значительным увеличением активационного барьера. В случае же соединений элементов I периода одностадийный карбеный распад возможен только путем координации n -пары электронов на d -орбиталь следующего электронного уровня, что противоречит принципу непересечения потенциальных поверхностей. Вследствие этого термолиз таких соединений осуществляется лишь в очень жестких условиях и протекает исключительно по механизму гомолитической диссоциации, например^{223, 249}:

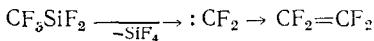


Для соединений элементов высших периодов IV—VI групп α -распад включает $n-d$ -координацию, вследствие чего α -галогенметильные производные этих элементов в обычных условиях вполне стабильны и распадаются по карбенной схеме лишь при относительно высоких температурах (100—400°). Так, трихлорметильные соединения кремния $\text{Cl}_3\text{CSiCl}_3$ ^{247, 248}, $\text{CCl}_3\text{SiCl}_2\text{OEt}$, $\text{CCl}_3\text{SiCl(OEt)}_2$, $\text{CCl}_3\text{Si(OEt)}_3$, $\text{CCl}_3\text{SiMeCl}_2$, $\text{CCl}_3\text{SiCl}_2\text{CCl}_3$ и CCl_3SiF_3 ²⁴⁸ при нагревании с олефинами (100—250°) образуют соответствующие гем-дихлорциклогептаны с выходами 30—80%. Исследование кинетики этой реакции²⁴⁸ показало, что она протекает по первому порядку и скорость ее не зависит от природы олефина. Отсюда следует, что первоначальным продуктом реакции является свободный дихлоркарбен:



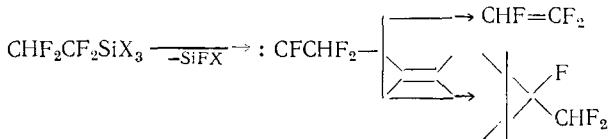
Более того, дихлоркарбен и SiCl_4 как первичные продукты пиролиза $\text{CCl}_3\text{SiCl}_3$ (наряду с небольшими количествами соответствующих свободных радикалов) непосредственно зарегистрированы методом ИК-спектроскопии в матрице аргона²⁴⁹.

В отличие от соединений других элементов фторметильные производные кремния распадаются при значительно более низких температурах, чем их хлорированные аналоги. Так, CF_3SiF_3 гладко отщепляет $:\text{CF}_2$ уже при 100°²⁵⁰:



Причина понижения стабильности фторметильных соединений кремния, несомненно, связана со значительным энергетическим выигрышем, обусловленным уникальной прочностью образующейся связи $\text{Si}-\text{F}$ (энергия 170 ккал/моль²⁵¹). Возможно, что по этой же причине $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{F}$ нестабилен даже при 20°, хотя другие соединения вида $\text{H}_3\text{SiCH}_2\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br, I}$) вполне устойчивы²⁵².

В соответствии с большей термической стабильностью β -фторзамещенных алкилсиланов, распадающихся с образованием олефинов только при 150—300°^{253, 254} соединения типа $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{SiX}_3$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Me}$) претерпевают при термолизе преимущественно α -распад, образуя фтордифторометилкарбен. В отличие от алкилкарбенов последний циклопропанирует олефины с количественным выходом и изомеризуется в $\text{CHF}=\text{CF}_2$ лишь в отсутствие непредельных акцепторов²⁵⁴.

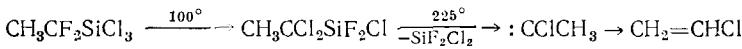


Трудность карбен-олефиновой изомеризации отмечена и для перфторвинилидена, генерируемого из ртутьорганического предшественника²⁵⁵.

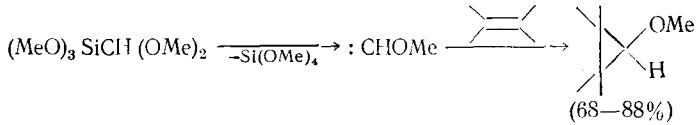
При наличии в алкильной цепи замещенных силанов одновременно атомов F и Cl термолиз протекает только с миграцией атома фтора²⁴⁷:



Для некоторых соединений этого типа отмечен предшествующий распаду обмен атомов Cl и F²⁵⁶. Такая обменная реакция, являющаяся термодинамически весьма выгодным процессом, протекает в случае $\text{CH}_3\text{CF}_2\text{SiCl}_3$, уже при 100°, совершенно не осложняясь α -распадом²⁵⁶:

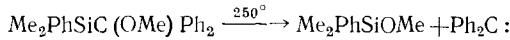


По-видимому, также по термодинамическим причинам невысокой стабильностью обладают и ацетали силилзамещенных кетонов²⁵⁷ и альдегидов²⁵⁸. Так, $(\text{MeO})_3\text{SiCH}(\text{OMe})_2$, легко получаемый реакцией $\text{Cl}_3\text{SiSiCl}_3$ с $\text{HC}(\text{OMe})_3$, в весьма мягких условиях (125°) распадается с образованием интересного карбена — метоксиметилена, который стереоспецифично и с высокими выходами превращает олефины в соответствующие мостоксициклоалканы²⁵⁸:

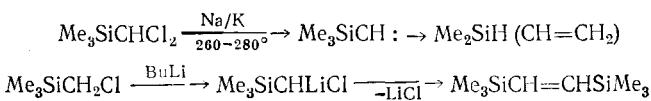


Кинетические данные (общий первый порядок реакции) подтверждают образование при этом свободного :CHOMe.

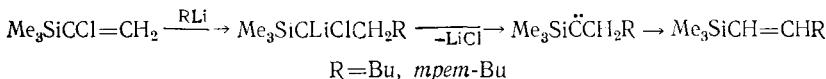
Монометоксиметилсиланы обладают большей термостабильностью, чем диметоксипроизводные, однако и они способны распадаться по карбеновому механизму²⁵⁷:



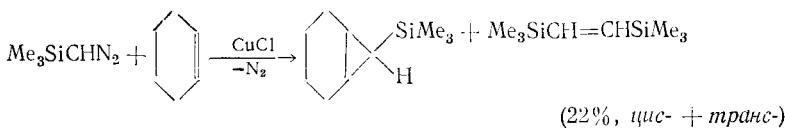
Исходя из замещенных силанов, методами, обычно применяемыми для генерирования карбенов, получены некоторые кремнийсодержащие карбены, реакционная способность и, в частности, направление изомеризации которых в значительной степени обусловлены лабильностью связи $\text{C}=\text{Si}$. Так, в зависимости от способа и температуры генерирования триметилсилкарбен изомеризуется в диметилвенилсилан²⁵⁹ или димеризуется в 1,2-бис-(trimетилсилил)-этлен²⁶⁰:



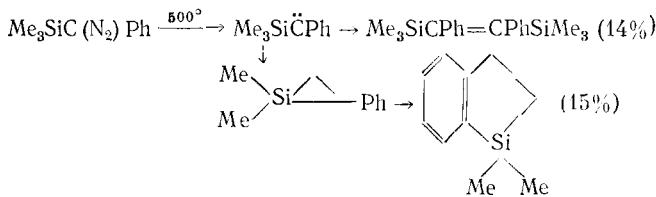
С промежуточным образованием карбена протекает, вероятно, и β -алкилирование литийорганическими соединениями триметил- α -хлорвинилилсилана²⁶¹:



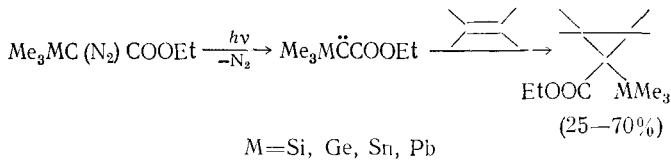
При термокатализитическом разложении триметилсилилдиазометана под действием CuCl в присутствии циклогексена с высоким выходом получают триметилсилилноркаран; одновременно образуются димеры соответствующего карбена²⁶²:



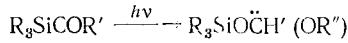
Термолиз фенилтриметилсилилдиазометана также приводит к димеру карбена наряду с 1,1-диметил-1-силаинданом — продуктом изомеризации карбена, протекающей, вероятно, через соответствующий силациклогептапан²⁶³:



Фотолиз триметилсилилдиазоацетата, а также подобных соединений германия, олова и свинца, приводит, как и в случае аналогичных ртуть-органических соединений, к замещенным этоксикарбонилкарбенам, способным с высокими выходами метиленировать олефины^{264, 265}:



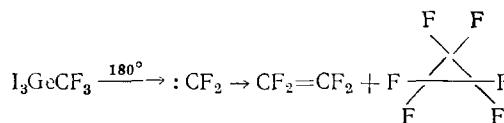
Силоксикарбены предполагаются промежуточными соединениями при фотолизе ацилсиланов²⁶⁶:



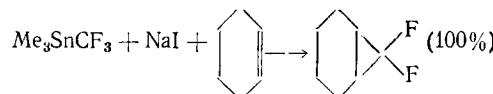
При проведении этой реакции в присутствии карбонильных соединений образуются соответствующие оксираны, т. е. силоксикарбены проявляют нуклеофильные свойства²⁶⁷.

Вследствие большей координационной ненасыщенности центрального атома α -галогенметильные соединения тяжелых элементов IV группы претерпевают карбений распад в общем при несколько более низких температурах, чем соответствующие соединения кремния (за исключением фторпроизводных). Термолиз Ph₂CClGeCl₃ при 150—220° приводит к Ph₂C=CPPh₂, который образуется, вероятно, в результате димеризации

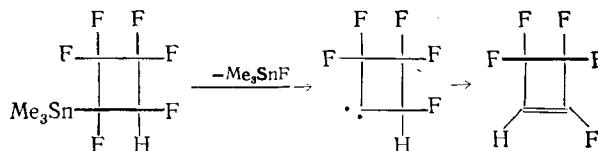
соответствующего триплетного карбена²⁶⁸. При термолизе $\text{CCl}_3\text{GeCl}_3$ ($200-400^\circ$)^{268, 269} генерируется дихлоркарбен, дающий аддукты с циклогексеном и циклооктеном. Образование : CCl_2 при пиролизе $\text{Cl}_3\text{CGeCl}_3$ доказано также методом матричной изоляции²⁷⁰. Возможно, по карбеному пути протекает и термолиз $\text{CHCl}_2\text{GeCl}_3$, который наблюдается только в жестких условиях (700°), приводя в присутствии циклогексена к толуолу²⁶⁸. Трифторметилтрииодгерман при нагревании образует дифторкарбен²⁷¹:



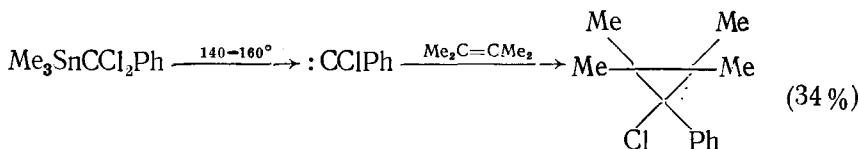
Термолиз trimетилтрифторметилолова (при 150°) в присутствии $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ приводит к перфторциклогептану с количественным выходом²⁷². Подобно распаду трифторметильных соединений ртути¹⁹²⁻¹⁹⁴ эта реакция катализируется NaI : аддукты дифторкарбена получают этим способом уже при 80° ^{273, 274}.



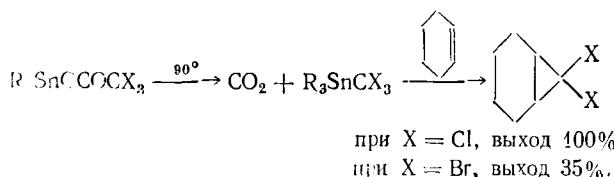
Интересно, что 2Н-гексафтторциклогубитилтриметилстаннан нестабилен и даже при 20° превращается в пентафтторциклогубутен, очевидно, через соответствующий карбенапентафтторциклогубутан²⁷⁵.



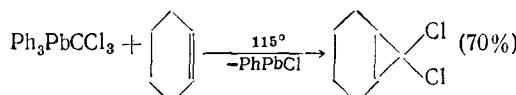
Аналогично соединениям ртути эффективными источниками дигалогенкарбенов являются $\text{Me}_3\text{SnCCl}_2\text{Br}$ и $\text{Me}_2\text{SnCCl}_3$ ^{276, 277}; последние, однако, несколько более термостабильны (реакцию проводят при 140°). В противоположность $\text{PhHgCCl}_2\text{Br}$ ^{187, 188}, $\text{Me}_3\text{SnCCl}_2\text{Br}$ образует при термолизе наряду с : CCl_2 также некоторое количество : CClBr ²⁷⁶. В тех же условиях протекает и карбениный распад дихлорбензилтриметилолова²⁷⁷:



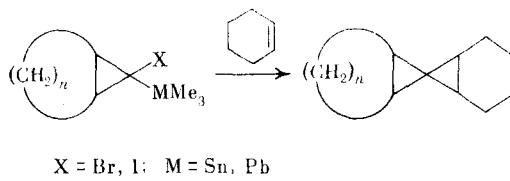
Термолиз соединений типа $\text{R}_3\text{SnOCOCX}_3$ (R — алкил, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$) протекает в две стадии^{278, 279}



В относительно мягких условиях претерпевает карбеный распад трифенилтрихлорметилсвинец²⁸⁰:

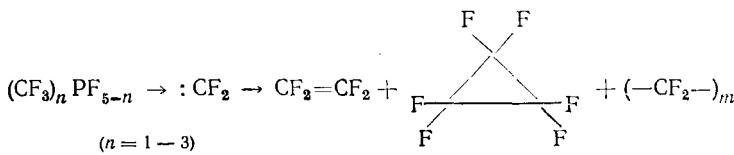


Замещенные 1-бром(иод)-1-триметилстанил- и -триметилплюмбилициклогептана при термолизе распадаются с образованием соответствующих циклопропилиденов, способных к спиропентанированию олефинов²⁸¹.

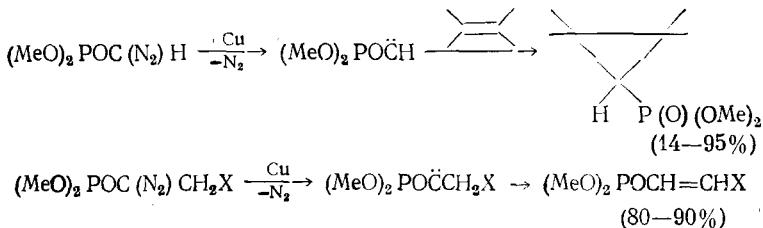


7. Соединения элементов V группы

Многочисленные и широко распространенные методы синтеза производных циклопропана на основе соединений элементов V и VI групп относятся к химии илидов и не являются предметом настоящего обзора. Примеров же собственно карбенных реакций в ряду этих соединений описано немного. Так, термолиз $(\text{CF}_3)_3\text{Sb}$ при $180-220^\circ$, $\text{Ph}_2\text{SbCCl}_3$ при 120° и распад нестабильной $(\text{CCl}_3)_3\text{Sb}$ протекает, судя по продуктам реакции, с промежуточным образованием соответствующих дигалогенкарбенов^{282, 283}. Свободный дифторкарбен образуется, несомненно, и при термолизе перфторметилфосфоранов^{284, 285}:



α -Диметилfosfonодиазоалканы $\text{RC}(\text{N}_2)\text{PO}(\text{OMe})_2$, термически весьма устойчивые соединения, под влиянием металлической меди разлагаются с образованием соответствующих фосфонокарбенов, способных циклопранировать олефины или (в зависимости от R) перегруппировываться в соответствующие непредельные соединения, например²⁸⁶⁻²⁸⁸:



Диазосоединения типа $\text{Ph}_2\text{POC}(\text{N}_2)\text{R}$ ($\text{R} = \text{H}, \text{Ph}, \text{CONH}_2, \text{COOEt}$) при УФ-фотолизе дают карбены $\text{Ph}_2\text{PO}^{\cdot}\text{CR}$, которые, подобно карбонилкарбенам, претерпевают затем перегруппировку Вольфа, приводящую к $\text{O}=\text{P}(\text{Ph})=\text{CPhR}$; распад этих диазосоединений под влиянием меди протекает без перегруппировки²⁸⁹.

8. Карбены из соединений переходных металлов

Наиболее характерной особенностью переходных металлов является их исключительная склонность к заполнению своих вакантных АО за счет электронных пар лигандов; роль электронных пар могут выполнять, в частности, занятые MO различных органических соединений. По этой причине наибольшую стабильность проявляют лишь те органические соединения переходных металлов, у которых все координационные вакансии заняты. Указанному условию удовлетворяют карбениевые комплексы переходных металлов типа $(CO)_5MCR(Y)$ (где M=Cr, Mo, W; Y=OR, NR₂; R — алкил или арил), образующиеся при взаимодействии соответствующих гексакарбонилов с RLi и последующим метилировании или аминометилировании аддукта $(CO)_5MCR(OLi)$ ²⁹⁰. Вследствие образования нормальной σ -связи C—M и координационной связи с участием p -электронов азота или кислорода, соединения этого типа являются вполне устойчивыми и могут диссоциировать с образованием нуклеофильных карбенов :CYR лишь при повышенных температурах. Так, $(CO)_5CrCPh(OMe)$ образует смесь стереоизомерных α,α' -диметокси-стильбенов — димеров карбена :CPh(OMe) лишь при 135°²⁹¹. То же соединение, однако, способно циклопропанировать эфиры кротоновой кислоты уже при 80° и превращает Ph₂SiH₂ в Ph₂SiHCH(OMe)Ph (правда, с небольшим выходом) даже при 55°^{292, 293}. Под действием пиридина комплекс $(CO)_5CrC(OEt)Me$ распадается при 60° с промежуточным образованием карбена :CMe(OEt), который, однако, не образует с олефинами соответствующих циклопропановых соединений, а нацело изомеризуется в метилвиниловый эфир²⁹⁴. Комплексы типа $(CO)_5MCPh\cdot(OMe)$, где M=Cr, Mo, W, циклопропанируют эфиры α,β -ненасыщенных кислот при 90—140°, а винилалкиловые эфиры — уже при 50° в присутствии CO под давлением, причем изомерный состав образующихся циклопропановых соединений зависит от природы металла^{295, 296}. Комплекс $(CO)_5Cr(OMe)Ph$ при кипячении в бензоле с PhHgCX₃ образует смешанные димеры электрофильного и нуклеофильного карбенов типа Ph(MeO)C=CX₂²⁹⁷. Соединение $(CO)_5WCPH_2$ циклопропанирует этилвиниловый эфир при 37°, а изобутилен — только при 100°²⁹⁸.

Перечисленные факты свидетельствуют, без сомнения, о том, что в подавляющем большинстве случаев передача карбена от его комплекса с переходным металлом осуществляется без образования кинетически свободного карбена, а является следствием реакции комплекса с субстратом. В подтверждение этого, хиральный комплекс (—)-(R)-MePrPh·P(CO)₄CrPh(OMe) образует при взаимодействии с диэтилфумаратом оптически активный 1-фенил-1-метокси-2,3-дикарбэтоксициклогексан²⁹⁹.

Известно несколько α -хлорметильных соединений переходных металлов, являющихся, как и аналогичные соединения других металлов, предшественниками соответствующих карбенов. Так, при нагревании CrBPh₄ или (C₆H₆)₂CrBPh₄ с CCl₄ в присутствии циклогексена с выходами 50—54% получен 7,7-дихлорноркаран. Реакция протекает, по-видимому, с промежуточным образованием трихлорметильного производного хрома — CCl₃CrClBPh₄³⁰⁰. Хлорметильное соединение иридия (Ph₃P)₂(CO)·IrCH₂Cl при взаимодействии со стиролом образует смесь фенилциклогексана и 2-метилстирола, однако оно не способно метилировать циклогексен³⁰¹. Комплекс железа (π -C₅H₅)(CO)₂FeCH₂OMe в присутствии соляной кислоты при 50° с высоким выходом метилирует циклогексен; предполагается, что промежуточным продуктом реакции является (π -C₅H₅)(CO)₂FeCH₂Cl. То же метоксиметильное производное железа,

а также $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3\text{MoCH}_2\text{OMe}$, метиленируют циклогексен при обработке HBF_4 уже при 0° ³⁰².

Термолиз комплексов иридия $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}(\text{OCOCF}_2\text{Cl})\text{X}$, где $\text{X}=\text{H}$ или CHF_2 , судя по образованию соединений типа $(\text{Ph}_3\text{P})_2(\text{CO})\text{IrCl}_2\text{X}$, протекает с отщеплением CO_2 и дифторкарбена, хотя попытки получить по этой реакции аддукты последнего с олефинами окончились неудачей³⁰³. В то же время трифторметильное соединение железа $\text{CF}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ распадается при 100° , образуя с этиленом дифтор-, а с тетрафторэтиленом — перфторциклооптан³⁰⁴.

Упоминавшийся выше комплекс $(\text{CO})_5\text{WCPh}_2$, а также аналогичный комплекс хрома при взаимодействии с изобутиленом при 100° образует не только соответствующий циклопропановый углеводород, но главным образом 1,1-дифенилэтилен. При аналогичной реакции с α -метоксистиrolом также получают $\text{CH}_2=\text{CPh}_2$ и стабильные комплексы $(\text{CO})_5\text{MC}(\text{OMe})\text{Ph}$. Реакция карбонильных комплексов дифенилкарбена с олефинами протекает, таким образом, путем перераспределения фрагментов связи $\text{C}=\text{C}$, т. с. является аналогом метатезиса олефинов²⁹⁸. Промежуточное участие комплексов карбена предположено недавно и при обсуждении механизма собственно реакции метатезиса³⁰⁵.

Синтезированный недавно³⁰⁶ метиленовый комплекс тантала $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ при 25° медленно диспропорционирует с образованием соответствующего комплекса этилена $(\pi\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ta}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4$: однако реакция, по-видимому, протекает без участия свободного CH_2 . Интересно, что метилен, входящий в состав этого комплекса, проявляет не электрофильные, а нуклеофильные свойства. По данным спектров ЯМР, барьер вращения CH_2 вокруг связи $\text{Ta}-\text{C}$ составляет ~ 20 ккал/моль³⁰⁷.

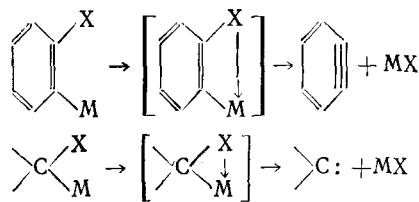
VI. Механизм распада галогенметаллоорганических соединений *

Приведенные данные о термической стабильности *o*-галогенарильных и α -галогенметильных металлоорганических соединений убедительно свидетельствуют о том, что распад этих соединений с образованием аринов и карбенов протекает с участием вакантной орбитали металла. Действительно, многочисленные соединения лития, магния, бора, алюминия, цинка, а также переходных металлов, значительно более стабильны в виде комплексов с *n*-донорными лигандами, тогда как для соединений металлов с низкой акцепторной способностью (например, Hg) подобные закономерности не наблюдаются. С участием в реакции свободной орбитали металла также, несомненно, связан и тот факт, что галогенорганические соединения элементов I—III групп, имеющие вакантные *p*-орбитали, в целом намного менее стабильны, чем их аналоги, принадлежащие к IV и последующим группам.

С другой стороны, анализ литературных данных показывает, что рассматриваемые реакции легко осуществляются в виде одностадийного процесса лишь в том случае, когда вторая из отщепляющихся групп содержит свободную электронную пару. Общность этих выводов заставляет полагать, что наиболее вероятным путем распада металлоорганических предшественников аринов и карбенов является внутримолекулярная координация^{308, 309}, отвечающая, по-видимому, пути наименьшего

* Раздел написан совместно с А. И. Иоффе.

движения³¹⁰:



Теоретическое обоснование такого вывода, очевидно, может быть дано на основании простой теории MO и их взаимодействия, применимость которой (и, в частности, принципа сохранения узловых свойств MO в ходе реакции¹⁰⁵) к родственным проблемам механизма реакций металлоорганических соединений была продемонстрирована недавно³¹¹.

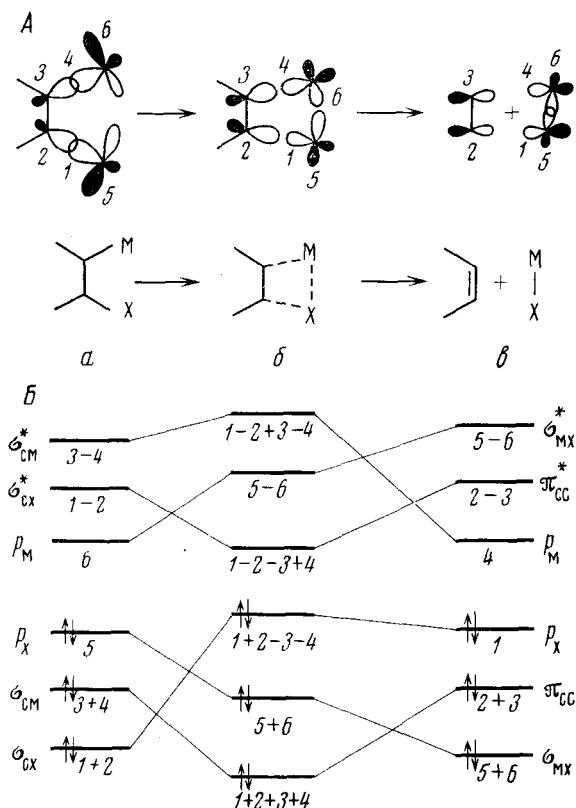


Рис. 2. *A* — Изменения MO в ходе согласованной реакции распада вицинальных галогенметаллоорганических соединений; *a* — исходное соединение, *b* — переходное состояние, *c* — продукты реакции; *B* — корреляционная диаграмма (по¹⁰⁵); цифры на диаграммы соответствуют нумерации АО

Как следует из корреляционной диаграммы, процесс распада вицинальных (и аналогично — геминальных) галогенметаллоорганических соединений разрешен по симметрии в случае, когда координирующие орбитали являются граничными орбиталями системы (рис. 2). В противоположность этому синхронный распад соединений такого типа, протекающий с участием только MO связей C—X и C—H, запрещен по сим-

метрии как процесс $(2s+2s)$ -циклораспада⁹⁰. Совершенно очевидно, что закономерности рассмотренных реакций согласуются с представлениями о преимущественном протекании процессов, разрешенных по симметрии.

Рассматривая факторы, определяющие стабильность галогенметаллоорганических соединений, следует поэтому учитывать, что энергия активации реакций распада должна зависеть не только от теплового эффекта (согласно принципу Белла — Эванса — Поляни), но также и от ряда факторов, определяющих внутримолекулярную координацию: от величины энергетической щели между MO донора и акцептора (*p*-орбитали атомов галогена и металла соответственно), от расстояния между атомами M и X в молекуле исходного соединения и от прочности координационной связи металл — лиганд (при проведении реакции в соответствующих растворителях). Два первых фактора определяют положение переходного состояния на координате реакции, поскольку оно наступает тем раньше (а энергия активации будет соответственно тем меньше), чем больше сумма валентных радиусов атомов M и X и чем меньше разность соответствующих орбитальных потенциалов ионизации. В связи с этим в числе важнейших факторов, определяющих стабильность рассматриваемых соединений, оказывается их способность к образованию ассоциатов, так как при этом достигается чрезвычайно эффективное уменьшение расстояния X—M (например, для мономера C₆H₄LiF расстояние Li—F составляет 3,3 Å, а для тетрамера, построенного аналогично метиллитию³¹² — только 2,0 Å). Аналогичный эффект должен наблюдаться и для димеров, и поэтому следует ожидать, что ассоциированные галогенметаллоорганические соединения должны быть (при наличии свободной орбитали металла) менее стабильны, чем соответствующие мономерные соединения.

Из-за отсутствия термохимических данных корректный расчет теплового эффекта рассматриваемых реакций ($Q=D_{\text{МХ}}+D_{\text{СС}}-D_{\text{СМ}}-D_{\text{СХ}}$, где D — теплоты диссоциации соответствующих связей) — несомненно, важнейшего фактора, определяющего энергию активации, пока невозможен. Однако в случае соединений одного металла, распадающихся в одинаковой среде с образованием одной и той же нестабильной частицы (например, процесс $\text{o-XC}_6\text{H}_4\text{Li} \rightarrow \text{LiX} + \text{C}_6\text{H}_4$), оценка относительного теплового эффекта (и, следовательно, соотношения энергий активации) реакции для разных X может быть проведена на основании величин ΔD — разности теплот диссоциации связей M—X и C—X. В случае соединений различных металлов из-за отсутствия необходимых данных о теплотах диссоциации связей C—M для качественной оценки эффектов металлов можно использовать данные по соответствующим связям M—H, теплоты которых обычно близки к теплотам связей C—M²⁵¹. Учет остальных факторов, влияющих на стабильность галогенметаллоорганических соединений, возможен в настоящее время лишь на качественном уровне.

Поскольку прочность связи C—X является лишь одним из факторов, определяющих тепловой эффект реакции, попытки связать стабильность галогенметаллоорганических соединений с одной лишь этой величиной обычно не приводят к правильным предсказаниям. Практически единственными примерами удовлетворительной корреляции $D_{\text{СХ}}$ с T_p являются *o-XC₆H₄Li*, у которых T_p убывают в ряду X: F>Cl>Br⁴⁰, и LiCHX₂ (Cl>Br>I)^{133, 144, 145}. Однако и для этих случаев значения ΔD лучше передают последовательность уменьшения T_p в зависимости от X (F>Cl>>Br), чем значения $D_{\text{СХ}}$ (F>>Cl>Br). Проводимая обычно корреляция T_p с полярностью связей C—M неприменима для термолитических реакций, а сравнение величин $D_{\text{СМ}}$ в качестве критерия стабильности соединений различных металлов приводит обычно к неверным оценкам. Так,

значения $D_{\text{см}}$ для связей C—Li и C—Hg близки (62 ккал/моль для CH_3Li и 56 ккал/моль для $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}^{251, 313}$), тогда как T_p для LiCCl_3 ниже, чем для $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCCl}_3$ на $\sim 300^\circ$ ^{81, 168}. Гораздо более разумные корреляции получаются при анализе тепловых эффектов. Так, резкое увеличение стабильности, наблюдаемое при переходе от щелочных металлов и магния к производным тяжелых металлов, оказывается связанным с понижением $D_{\text{мх}}$ и, следовательно, ΔD на 30—50 ккал/моль (при практически постоянных значениях $D_{\text{см}}$).

При рассмотрении относительной стабильности соединений более близких металлов следует учитывать и неодинаковость их значений $D_{\text{см}}$. Как следует из известных величин $D_{\text{мн}}$, различия между $D_{\text{см}}$ для соединений щелочных металлов и магния не должны превышать 10 ккал/моль. Рассмотрение величин $\Delta D - D_{\text{мн}}$ позволяет оценить тепловые эффекты реакций распада аналогичных соединений Li, Na, K и Mg как весьма близкие, причем наибольший тепловой эффект, и, следовательно, наименьшая энергия активации должны быть у соединений лития и магния, что обычно и наблюдается. Так, T_p соединений MCHBr_2 располагаются в ряд $\text{Na} \sim \text{MgX} > \text{K} \sim \text{Li}$, а для соединений MCBr_3 в ряд $\text{Na} \sim \text{MgBr} > \text{Li} \sim \text{K}^{144, 161, 164}$. В случае соединений Mg и Li, имеющих практически одинаковые ΔD , разность тепловых эффектов определяется разностью $D_{\text{см}}$, что (наряду с разностью теплот диссоциации эфиратных связей M—O), по-видимому, и определяет соотношение стабильности соответствующих трифторметильных соединений: $\text{CF}_3\text{MgBr} \ll \text{CF}_3\text{Li}^{142, 164, 314}$. Следует отметить, что при реализации ионного механизма стабильность во всех случаях должна соответствовать ряду $\text{XMg} > \text{Li} > \text{Na} > \text{K}$.

На относительную стабильность соединений, распад которых приводит к различным молекулам, значительное влияние оказывает величина D_{cc} — энергия образующейся в нестабильной молекуле связи C—C. В частности, по причине много меньшей энергии тройной связи в циклопентине, чем в циклогексине и циклогептине, 1-литий-2-бромциклопентен много стабильнее, чем соответствующие шести- и семичленные соединения^{31-33, 315}. По той же причине стабильными являются и такие соединения, как 1-литийперфторорборнен³¹⁵, 1,2-литий галогенферроцены³¹⁷ и литийзамещенные галогениофины и фураны^{318, 319}. В случае карбенов величина D_{cc} эквивалентна E_{st} ; согласно расчетам^{88, 89}, эта величина максимальна для CF_2 и минимальна для CH_2 , а значение ее для CCl_2 оценивается как промежуточное⁸⁶. Такой порядок величин D_{cc} , обратный порядку ΔD , очевидно, и выравнивает ряд значений T_p для LiCX_3 ($\text{F} \sim \sim \text{Cl} \sim \text{Br}$)^{40, 130, 142, 144}, а также определяет стабильность $\text{LiCHCl}_2 \gg \text{LiCH}_2\text{Cl}^{101, 133}$.

Влияние расстояния между отщепляющимися группами, несомненно, определяет соотношение температур распада $\text{KCBr}_3 < \text{NaCBr}_3^{161}$. В отличие от моногалоидных соединений пентахлор- и пентабромфениллитий по пространственным причинам должны быть мономерны или образовывать более слабо связанные ассоциаты, вследствие чего расстояние галоген — металл для этих соединений должно быть увеличено. В соответствии с этим пентахлор- и пентабромлитийбензолы значительно более стабильны, чем моногалоидные соединения^{42, 52, 53}. Подобного рода стабилизация наблюдается и для пентагалогенфенильных реагентов Гриньара^{52, 66-70, 74, 320, 321}, а также для производных бифенила^{59, 60, 322}, дифенилового эфира⁶¹, пиридина⁶⁵. 2-Бром-2-литийбифенил, в устойчивой конформации которого плоскости фенильных колец взаимно перпендикулярны и расстояние между атомами Li и Br превышает 4,3 Å, стабилен даже при кипячении в эфире⁵³.

Представляется очевидным, что рассмотренные энергетические и структурные факторы являются главными при определении устойчивости галогенметаллоорганических соединений к карбенному или аринному распаду. Вместе с тем более корректное рассмотрение этой проблемы должно учитывать и целый ряд других факторов, таких как изменение энергии связей под влиянием заместителей, стабильность продуктов реакции, теплоты их сольватации и т. п., что сделать в настоящее время не представляется возможным.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Hine, Divalent Carbon, Ronald Press, N. Y., 1964.
2. R. W. Hoffmann, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, Acad. Press, N. Y., 1967.
3. T. L. Gilchrist, C. W. Reese, Carbenes, Nitrenes and Arynes, Nelson, London, 1969.
4. B. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1967.
5. W. Kirmse, Carbene Chemistry, Acad. Press, N. Y., 1971.
6. M. Jones, R. Moss, Carbenes, v. 1, Wiley and Sons, N. Y., 1970.
7. G. Kobrich, Angew. Chem., 79, 15 (1967); 84, 557 (1972).
8. H. E. Simmons, T. L. Cairns, S. A. Vladuchich, C. M. Hoiness, in Organic Reactions, v. 20, Wiley and Sons, N. Y., 1973, p. 1.
9. D. Seyerth, Acc. Chem. Res., 5, 65 (1972).
10. G. Wittig, Naturwiss., 30, 696 (1942).
11. R. S. Berry, J. Clardy, M. E. Schafer, Tetrahedron Letters, 1965, 1003.
12. M. E. Schafer, R. S. Berry, J. Am. Chem. Soc., 87, 4499 (1965).
13. R. S. Berry, G. N. Spokes, M. Styles, Там же, 84, 3570 (1962).
14. O. L. Chapman, K. Mattes, C. L. McIntosh, J. Pacansky, G. B. Calder, G. Orr, Там же, 95, 6134 (1973).
15. E. W. Gowling, S. F. A. Kettle, G. M. Scharpless, Chem. Commun., 1968, 21.
16. R. Hoffmann, A. Imamura, W. J. Hehre, J. Am. Chem. Soc., 90, 1499 (1968).
17. J. F. Olsen, J. Molec. Struct., 8, 307 (1971).
18. D. L. Wilhite, J. L. Whitten, J. Am. Chem. Soc., 93, 2858 (1971).
19. E. Haselbach, Helv. Chim. Acta, 54, 1987 (1971).
20. M. J. S. Dewar, W.-K. Li, J. Am. Chem. Soc., 96, 5569 (1974).
21. H. T. Gruentzmacher, J. Lohman, Lieb. Ann., 705, 81 (1967).
22. R. T. Luibrand, R. W. Hoffmann, J. Org. Chem., 39, 3887 (1974).
23. L. E. Hatch, D. Peter, Chem. Commun., 1968, 1499.
24. R. W. Atkin, C. W. Reese, Там же, 1969, 152.
25. M. Jones, R. H. Levin, J. Am. Chem. Soc., 91, 6411 (1969).
26. H. Heaney, K. G. Mason, J. M. Sketchley, J. Chem. Soc., 1971, C, 567.
27. P. Crews, J. Beard, J. Org. Chem., 38, 522 (1973).
28. L. Lombardo, D. Wege, Tetrahedron Letters, 1971, 3981.
29. H. H. Wasserman, A. J. Solodar, L. S. Keller, Там же, 1968, 5547.
30. N. D. Epotis, J. Am. Chem. Soc., 95, 1191 (1973).
31. G. Wittig, H.-L. Dorsch, Lieb. Ann., 711, 46 (1968).
32. G. Wittig, J. Meske-Schüller, Там же, 711, 65 (1968).
33. G. Wittig, H. Heyn, Там же, 726, 57 (1969).
34. G. Wittig, J. Meske-Schüller, Там же, 711, 76 (1968).
35. W. R. Moore, W. R. Moser, J. Am. Chem. Soc., 92, 5469 (1970).
36. P. Dillon, C. R. Underwood, Там же, 96, 779 (1974).
37. R. Hoffmann, D. M. Hayes, J. Phys. Chem., 76, 656 (1972).
38. H. Heaney, F. G. Mann, I. T. Miller, J. Chem. Soc., 1957, 3930.
39. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, Изв. АН СССР, сер. хим., в печати.
40. H. Gilman, R. D. Gorsich, J. Am. Chem. Soc., 77, 3919 (1955).
41. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, ДАН СССР, 198, 593 (1971).
42. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, Angew. Chem., 84, 527 (1972).
43. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. Я. Штейншнейдер, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1845.
44. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, А. Я. Штейншнейдер, Там же, 1975, 320.
45. H. L. Lewis, T. L. Brown, J. Am. Chem. Soc., 92, 4664 (1970).
46. I. Haiduc, H. Gilman, J. Organomet. Chem., 12, 394 (1968).
47. S. S. Dua, H. Gilman, Там же, 64, C1 (1974).
48. C. Tamborsky, E. J. Soloski, Там же, 20, 245 (1969).
49. C. S. Cohen, D. E. Fenton, D. Show, A. G. Massey, Там же, 8, 1 (1967).
50. C. Tamborsky, E. J. Soloski, Там же, 10, 385 (1967).
51. D. D. Callender, P. L. Coe, J. C. Tatlow, Tetrahedron, 22, 419 (1966).
52. D. J. Berry, B. J. Wakefield, J. Chem. Soc., 1969, C, 2342; 1971, C, 642.

53. M. D. Rausch, G. A. Moser, C. F. Meade, *J. Organomet. Chem.*, **51**, 1 (1973).
54. C. Tamborsky, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.*, **31**, 746 (1966).
55. P. J. Harper, E. J. Soloski, C. Tamborsky, Там же, **29**, 2385 (1964).
56. K. Kuroda, N. Ishikawa, *Nippon Kagaku Zasshi*, **91**, 989 (1970); *C. A.*, **73**, 6669 (1970).
57. C. Tamborsky, E. J. Soloski, *J. Org. Chem.*, **31**, 743 (1966).
58. T. H. Kikstle, J. P. Bechner, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 497 (1970).
59. R. A. Contigiani, H. E. Bertorello, M. Martinez de Bertorello, *J. Organomet. Chem.*, **32**, 7 (1971).
60. C. S. Cohen, H. L. N. Reddy, D. M. Roe, A. J. Tomlinson, A. G. Massey, Там же, **14**, 241 (1968).
61. R. L. Pasquale, C. Tamborsky, Там же, **13**, 273 (1968).
62. M. Martinez de Bertorello, H. E. Bertorello, Там же, **23**, 285 (1969).
63. N. J. Foulger, B. J. Wakefield, Там же, **69**, 161, 321 (1974).
64. P. Claubere, B. Gorny, Там же, **37**, 401 (1972).
65. J. D. Cook, B. J. Wakefield, Там же, **13**, 15 (1968).
66. H. Heaney, J. M. Yablonsky, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 4529.
67. C. Tamborsky, G. J. Moore, *J. Organomet. Chem.*, **26**, 153 (1971).
68. G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.*, **89**, 1334 (1956).
69. H. Heaney, J. M. Yablonsky, *J. Chem. Soc.*, **1968**, C, 1895.
70. C. F. Smith, G. J. Moore, C. Tamborsky, *J. Organomet. Chem.*, **33**, C21 (1971); **42**, 257 (1972).
71. S. C. Cohen, A. G. Massey, *J. Organomet. Chem.*, **10**, 341 (1968).
72. C. Tamborsky, E. J. Soloski, J. M. Dec, Там же, **4**, 446 (1966).
73. A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, Там же, **21**, 241, 24, 701 (1970).
74. V. B. Smith, A. G. Massey, Там же, **23**, C11 (1970).
75. D. M. Roe, A. G. Massey, Там же, **23**, 547 (1970).
76. C. F. Smith, C. Tamborsky, Там же, **32**, 257 (1971).
77. J. L. W. Pohlmann, F. E. Brinkmann, G. Tesi, R. E. Daraldo, *Z. Naturforsch.*, **20B**, 5 (1965).
78. G. B. Deacon, J. C. Parrot, *J. Organomet. Chem.*, **22**, 287 (1970).
79. E. Kinsella, V. B. Smith, A. G. Massey, Там же, **34**, 181 (1972).
80. T. A. George, Там же, **33**, C13 (1971).
81. L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4834 (1968).
82. A. K. Maltsev, R. G. Mikaelyan, O. M. Nefedov, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **68**, 3238 (1971).
83. О. М. Нефедов, А. И. Ноффе, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, **19**, 305 (1974).
84. А. К. Мальцев, в сб. Новое в химии карбонов, Изд-во АН СССР, М., 1973.
85. J. F. Harrison, *Acc. Chem. Res.*, **7**, 378 (1974).
86. R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1485 (1968).
87. R. Gleiter, R. Hoffmann, Там же, **90**, 5457 (1968).
88. J. F. Harrison, Там же, **93**, 4112 (1971).
89. V. Staemmler, *Theor. chim. acta*, **35**, 309 (1974).
90. Р. Б. Будворд, Р. Хоффман, Сохранение орбитальной симметрии, «Мир», М., 1971.
91. N. Bodor, M. J. S. Dewar, J. S. Wasson, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9095 (1972).
92. R. Hoffmann, Там же, **90**, 1475 (1968).
93. R. Hoffmann, D. M. Hayes, P. S. Skell, *J. Phys. Chem.*, **76**, 664 (1972).
94. P. S. Skell, R. G. Woodworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4496 (1956).
95. G. L. Closs, L. E. Closs, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 38.
96. W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 2305 (1950).
97. М. Е. Вольпин, В. Г. Дулова, Д. Н. Курсанов, ДАН СССР, **128**, 951 (1959).
98. О. М. Нефедов, Н. Н. Новицкая, А. Д. Петров, Там же, **158**, 411 (1964).
99. R. Hoffmann, R. Gleiter, F. B. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1460 (1968).
100. H. Hoberg, *Lieb. Ann.*, **656**, 1 (1962).
101. G. Köbrich, R. H. Fischer, *Tetrahedron*, **24**, 4343 (1968).
102. R. Huisgen, U. Burger, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 3049.
103. L. Friedman, R. J. Honour, J. G. Berger, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4640 (1970).
104. E. P. Blanchard, H. E. Simmons, Там же, **86**, 1337 (1964).
105. H. E. Zimmerman, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 393 (1972).
106. S. Arora, P. Binger, *Synthesis*, **1974**, 801.
107. L. Skattebol, *Acta Chim. Scand.*, **17**, 1683 (1965).
108. P. Le Parchee, J. M. Conia, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 1587.
109. N. Bodor, M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 9103 (1972).
110. N. Bodor, M. J. S. Dewar, Z. B. Maksic, Там же, **95**, 5245 (1973).
111. B. M. Trost, M. J. Bogdanovich, Там же, **95**, 5307 (1973).
112. О. М. Нефедов, А. А. Иващенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 2209.
113. P. B. Reinarts, G. J. Fohnen, *Tetrahedron Letters*, **1973**, 4013.
114. D. W. Brown, M. E. Hendrick, M. Jones, Там же, **1973**, 3951.

115. D. P. G. Hamon, V. C. Trenerry, Там же, 1974, 1971.
116. M. S. Baird, Chem. Commun., 1971, 1145.
117. H. Nosaki, T. Aratani, T. Toraya, R. Noyori, Tetrahedron Letters, 1971, 905.
118. G. Kobrich, H. Trapp, I. Hornke, Chem. Ber., 100, 961 (1967).
119. G. Kobrich, G. Reitz, U. Schumacher, Там же, 105, 1674 (1972).
120. G. Wittig, H. Witt, Ber., 74, 1474 (1941).
121. G. Wittig, U. Pockels, Ber., 72, 884 (1939).
122. A. Lepley, R. L. London, J. Am. Chem. Soc., 91, 748 (1969).
123. H. R. Ward, R. G. Lowler, R. A. Cooper, Там же, 91, 746 (1969).
124. P. D. Bartlett, C. W. Goebel, W. P. Weber, Там же, 91, 7425 (1969).
125. G. L. Closs, J. J. Coyle, J. Org. Chem., 31, 2759 (1966).
126. G. Kobrich, R. H. Fischer, Chem. Ber., 101, 3208 (1968).
127. О. М. Нефедов, В. И. Ширяев, Ж. общей химии, 37, 1223 (1967).
128. R. H. Fischer, G. Kobrich, Chem. Ber., 101, 3230 (1968).
129. О. М. Нефедов, А. И. Дьяченко, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 487.
130. G. Kobrich, H. R. Merkle, K. Flory, R. H. Fischer, Chem. Ber., 99, 1793 (1966).
131. R. Huisgen, U. Burger, Tetrahedron Letters, 1970, 3053.
132. G. L. Closs, L. E. Closs, J. Am. Chem. Soc., 82, 5723 (1960).
133. D. F. Hoeg, D. I. Lusk, A. L. Crumbliss, Там же, 87, 4247 (1965).
134. О. М. Нефедов, В. И. Ширяев, А. Д. Петров, Ж. общей химии, 32, 662 (1962).
135. D. Seyferth, R. L. Lampert, J. Organomet. Chem., 55, C53 (1973).
136. G. Kobrich, W. Goyert, Tetrahedron, 24, 4327 (1968).
137. О. М. Нефедов, А. А. Иващенко, М. Н. Манаков, В. И. Ширяев, А. Д. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 1962, 367.
138. О. М. Нефедов, А. А. Иващенко, ДАН СССР, 156, 884 (1964).
139. J. Villieras, C. Saquet, D. Masura, J. F. Normant, J. Organomet. Chem., 50, C7 (1973).
140. G. Kobrich, R. H. Fischer, Chem. Ber., 101, 3219 (1968).
141. G. Kobrich, F. Ansari, Там же, 100, 2011 (1967).
142. Т. В. Талалаева, К. А. Кочешков, Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий, т. 1, М., «Наука», 1971, стр. 182.
143. G. Kobrich, H. R. Merkle, Chem. Ber., 99, 1782 (1966).
144. R. H. Fischer, G. Kobrich, Там же, 101, 3230 (1968).
145. G. Kobrich, R. von Nagel, Chem. Ztg., 94, 984 (1970).
146. D. Seyferth, R. L. Lambert, J. Organomet. Chem., 54, 123 (1973).
147. А. И. Дьяченко, О. М. Нефедов, в сб. Новое в химии карбенов, М., Изд-во АН СССР, 1973.
148. P. S. Skell, M. S. Cholod, J. Am. Chem. Soc., 91, 7131 (1969).
149. K. G. Taylor, W. E. Hobbs, M. Saquet, J. Org. Chem., 36, 369 (1971).
150. О. М. Нефедов, Р. Н. Шаффран, Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, 538.
151. M. Schlosser, Le Van Chau, Angew. Chem., 83, 150 (1971).
152. R. D. Chambers, W. K. Musgrave, J. Savory, J. Chem. Soc., 1962, 1993.
153. G. Kobrich, H. Trapp, I. Hornke, Tetrahedron Letters, 1964, 1135.
154. G. Kobrich, N. Trapp, Chem. Ber., 99, 670 (1966).
155. A. Stein, T. H. Morton, Tetrahedron Letters, 1973, 4933.
156. M. Makosza, M. Wawerzyniewicz, Tetrahedron Letters, 1969, 4659.
157. M. Braun, D. Seebach, Angew. Chem., 86, 279 (1974).
158. D. Seyferth, E. M. Hanson, F. H. Amberlech, J. Organomet. Chem., 23, 361 (1970).
159. D. Seyferth, R. A. Lambert, E. M. Hanson, Там же, 24, 647 (1970).
160. C. M. Warner, J. G. Noltes, Там же, 24, C4 (1970).
161. B. Martel, J. M. Hiriart, Tetrahedron Letters, 1971, 2737.
162. B. Martel, J. M. Hiriart, Synthesis, 1972, 201.
163. J. Villieras, H. Normant, Bull. Soc. chim. France, 1967, 1520.
164. J. Villieras, J. Organomet. Chem., 34, 209 (1972).
165. M. Davies, L. M. Deady, A. J. Finch, J. F. Smith, Tetrahedron, 29, 349 (1973).
166. H. E. Simmons, R. D. Smith, J. Am. Chem. Soc., 80, 5323 (1958).
167. H. E. Simmons, R. D. Smith, Там же, 81, 4256 (1959).
168. R. C. Neumann, Tetrahedron Letters, 1964, 2541.
169. E. Le Goff, J. Org. Chem., 29, 2048 (1964).
170. R. J. Rowson, I. T. Harrisson, Там же, 35, 2057 (1970).
171. J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conis, Synthesis, 1972, 549.
172. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, Tetrahedron Letters, 1968, 3495, 1966, 3353.
173. J. Nishimura, J. Furukawa, Chem. Commun., 1971, 1375.
174. S. Miyano, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 1500 (1974).
175. S. Miyano, Y. Matsumoto, H. Hashimoto, Chem. Commun., 1975, 364.
176. Р. Ф. Галиуллина, Г. Г. Петухов, В. И. Хрулев, Ю. Н. Краснов, Ж. общей химии, 44, 1978 (1974).
177. S. Miyano, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 892 (1973).

178. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Angew. Chem.*, **71**, 652 (1959).
179. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Lieb. Ann.*, **650**, 1 (1961).
180. G. Wittig, F. Winkler, *Chem. Ber.*, **97**, 2146 (1964).
181. G. Wittig, H. Jantelat, *Lieb. Ann.*, **702**, 24 (1967).
182. S. H. Goh, L. E. Closs, G. L. Closs, *J. Org. Chem.*, **34**, 25 (1969).
183. L. Y. Goh, S. H. Goh, *J. Organomet. Chem.*, **23**, 5 (1970).
184. D. Bethell, H. C. Brown, *Chem. Commun.*, **1967**, 1266.
185. J. Furukawa, N. Kawabata, T. Fujita, *Tetrahedron*, **26**, 243 (1970).
186. В. И. Щербаков, Р. Ф. Галлиулина, Ю. Н. Краснов, В. Н. Панкратов, *Ж. общей химии*, **41**, 2043 (1970).
187. D. Seyferth, J. Y.-P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4953 (1967).
188. D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Y.-P. Mui, H. D. Simmons, A. J.-H. Treiber, S. R. Dowd, *Там же*, **87**, 4259 (1965).
189. D. Seyferth, J. Y.-P. Mui, R. Danrauer, *Там же*, **90**, 6182 (1968).
190. В. И. Щербаков, *Ж. общей химии*, **41**, 1095 (1971).
191. D. Seyferth, C. K. Haas, *J. Organomet. Chem.*, **46**, C33 (1972).
192. D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Org. Chem.*, **37**, 4070 (1972).
193. D. Seyferth, S. P. Hopper, K. V. Darragh, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6536 (1969).
194. D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Organomet. Chem.*, **26**, C62 (1971).
195. D. Seyferth, M. E. Gordon, J. Y.-P. Mui, J. M. Burlitch, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 959 (1967).
196. D. Seyferth, M. A. Eisert, L. J. Todd, *Там же*, **86**, 121 (1964).
197. D. Seyferth, C. K. Haas, *J. Organomet. Chem.*, **39**, C41 (1972).
198. R. Sheffeld, U. Michel, *Angew. Chem.*, **80**, 160 (1972).
199. D. Seyferth, H. D. Simmons, H.-M. Shih, *J. Organomet. Chem.*, **29**, 359 (1969).
200. D. Seyferth, S. B. Andrews, H. D. Simmons, *Там же*, **17**, 9 (1969).
201. D. Seyferth, R. A. Woodruff, *Там же*, **71**, 335 (1974).
202. T. J. Logan, *J. Org. Chem.*, **28**, 1129 (1963).
203. D. Seyferth, C. K. Haas, *J. Organomet. Chem.*, **30**, C38 (1972).
204. R. Robson, I. E. Dickson, *Там же*, **15**, 7 (1968).
205. D. Seyferth, C. K. Haas, S. P. Hopper, *Там же*, **33**, C1 (1971).
206. D. Seyferth, K. V. Darragh, *J. Org. Chem.*, **35**, 1297 (1970).
207. D. Seyferth, S. P. Hopper, *J. Organomet.*, **51**, 77 (1973).
208. D. Seyferth, D. C. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3724 (1971).
209. D. Seyferth, D. C. Mueller, *J. Organomet. Chem.*, **25**, 293 (1970).
210. N. G. Johansson, *Acta chim. scand.*, **27**, 1417 (1973).
211. N. G. Johansson, B. Åkermark, *Там же*, **25**, 1927 (1971).
212. D. Seyferth, R. A. Woodruff, D. C. Mueller, R. L. Lambert, *J. Organomet. Chem.*, **43**, 55 (1972).
213. D. Seyferth, R. A. Woodruff, *J. Org. Chem.*, **38**, 4031 (1973).
214. D. Seyferth, E. M. Hanson, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2438 (1968).
215. D. Seyferth, J. K. Heeren, G. Singh, S. O. Grim, W. B. Hughes, *J. Organomet. Chem.*, **5**, 267 (1966).
216. D. Seyferth, R. M. Turkel, M. A. Eisert, L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5027 (1969).
217. D. Seyferth, E. M. Hanson, *J. Organomet. Chem.*, **27**, 19 (1971).
218. D. Seyferth, S. B. Andrews, R. L. Lambert, *Там же*, **37**, 69 (1972).
219. J. A. Langrebe, R. D. Mathis, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 524 (1964).
220. J. A. Langrebe, R. D. Mathis, *Там же*, **88**, 3552 (1966).
221. D. C. Mueller, D. Seyferth, *Там же*, **91**, 1754 (1969).
222. D. Seyferth, D. C. Mueller, *J. Organomet. Chem.*, **28**, 325 (1971).
223. О. М. Нефедов, А. А. Иващенко, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 446.
224. А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, *Там же*, **1971**, 199.
225. А. К. Мальцев, Р. Г. Микаэлян, О. М. Нефедов, *ДАН СССР*, **201**, 901 (1971).
226. О. М. Нефедов, А. К. Мальцев, R. G. Mikhaelyan, *Tetrahedron Letters*, **1971**, 4125.
227. А. К. Мальцев, О. М. Нефедов, R. H. Hauge, J. L. Margrave, D. Seyferth, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3984 (1971).
228. Р. Г. Микаэлян, *Канд. дисс.*, ИОХ АН СССР, М., 1971.
229. А. К. Мальцев, Н. Д. Карагманов, О. М. Нефедов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1974**, 1993, 2146.
230. А. К. Мальцев, Н. Д. Карагманов, О. М. Нефедов, *ДАН СССР*, **224**, 630 (1975).
231. T. Sakakibara, Y. Odaira, S. Tsutsumi, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 593.
232. P. S. Skell, S. J. Valenty, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5042 (1973).
233. P. S. Skell, S. J. Valenty, P. W. Humer, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5041 (1973).
234. S. J. Valenty, P. S. Skell, *J. Org. Chem.*, **38**, 3937 (1973).
235. O. P. Strausz, T. DoMinh, J. Font, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1930 (1968).
236. T. DoMinh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *Там же*, **89**, 6785 (1967).
237. O. P. Strausz, G. J. A. Kennepohl, F. X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. J. Valenty, P. S. Skell, *Там же*, **96**, 5723 (1974).

238. T. D. Parsons, J. M. Self, L. H. Schaad, Там же, 89, 3446 (1967).
 239. D. Seyerth, B. Prokai, Там же, 88, 1834 (1966).
 240. H. Höberg, Angew. Chem., 73, 114 (1961).
 241. H. Höberg, Lieb. Ann., 656, 15 (1962).
 242. D. B. Müller, Tetrahedron Letters, 1964, 989.
 243. J. W. Colette, J. Org. Chem., 28, 2489 (1963).
 244. W. Lind, I. J. Worrall, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 1153 (1971).
 245. B. И. Щербаков, С. Ф. Жильцов, в сб. Новое в химии карбенов, М., Изд-во АН СССР, 1973, стр. 162.
 246. B. И. Щербаков, С. Ф. Жильцов, Ж. общей химии, 40, 2046 (1970).
 247. W. J. Bewan, R. N. Haszeldine, J. C. Young, Chem. Ind., 1961, 789.
 248. E. Lee, D. W. Roberts, J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1973, 437.
 249. О. М. Нефедов, А. К. Мальцев, В. А. Святкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 958.
 250. K. G. Sharp, T. D. Koyle, J. Fluor. Chem., 1, 249 (1971/1972).
 251. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, ред. В. Н. Кондратьев, «Наука», М., 1974.
 252. J. M. Bellama, A. G. McDiarmid, J. Organomet. Chem., 18, 275 (1969).
 253. T. N. Bell, R. N. Haszeldine, M. J. Newlands, J. B. Plumb, J. Chem. Soc., 1965, 2107.
 254. G. Fishwick, R. N. Haszeldine, C. Parkinson, P. J. Robinson, R. F. Simmons, Chem. Commun., 1965, 382.
 255. D. Seyerth, G. J. Murphy, R. A. Woodruff, J. Organomet. Chem., 92, 7 (1975).
 256. W. I. Bevan, R. N. Haszeldine, J. Middleton, A. E. Tipping, J. Organomet. Chem., 23, C17 (1970).
 257. A. G. Brook, P. J. Dillon, Canad. Chem., 47, 4347 (1969).
 258. W. H. Atwell, D. R. Weynberg, J. G. Uhlmann, J. Am. Chem. Soc., 91, 2025 (1969).
 259. P. S. Skell, E. J. Goldstein, Там же, 86, 1442 (1964).
 260. И. А. Дьяконов, И. Б. Репинская, Г. В. Голодников, Ж. общей химии, 35, 199 (1965).
 261. R. F. Cunico, Y.-K. Han, J. Organomet. Chem., 81, C9 (1974).
 262. D. Seyerth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc., 90, 1080 (1968).
 263. W. Ando, A. Sekiguchi, T. Higiwara, T. Migita, Chem. Commun., 1974, 372.
 264. U. Schollkopf, N. Rieber, Angew. Chem., Int. Ed., 6, 884 (1967).
 265. U. Schollkopf, B. Banhidai, H.-U. Scholz, Lieb. Ann., 761, 137 (1972).
 266. A. G. Brook, J. M. Duff, J. Am. Chem. Soc., 89, 454 (1967).
 267. A. G. Brook, P. Pearce, J. B. Pierce, Canad. J. Chem., 49, 1622 (1971).
 268. С. П. Колесников, Б. Л. Перльмуттер, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1418.
 269. M. Massol, J. Barrau, J. Satge, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 7, 895 (1971).
 270. О. М. Нефедов, А. К. Мальцев, XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Рефераты сообщ., т. 3, М., «Наука», 1975, стр. 183.
 271. H. C. Clark, C. J. Willis, J. Am. Chem. Soc., 84, 898 (1962).
 272. H. C. Clark, C. J. Willis, Там же, 82, 1888 (1960).
 273. D. Seyerth, J. Y.-P. Mui, M. F. Gordon, J. M. Burlitch, Там же, 87, 681 (1965).
 274. D. Seyerth, H. Dertouzos, R. Suzuki, J. Y.-P. Mui, J. Org. Chem., 32, 2980 (1967).
 275. W. R. Cullen, G. E. Stylian, J. Organomet. Chem., 6, 633 (1966).
 276. D. Seyerth, F. M. Ambrecht, B. Prokai, R. J. Cross, Там же, 6, 573 (1966).
 277. D. Seyerth, F. M. Ambrecht, J. Amer. Chem. Soc., 91, 2616 (1969).
 278. D. Seyerth, B. Prokai, R. J. Cross, J. Organomet. Chem., 13, 169 (1968).
 279. F. M. Ambrecht, W. Tronich, D. Seyerth, J. Am. Chem. Soc., 91, 3218 (1969).
 280. C. M. Warner, J. C. Nolties, J. Organomet. Chem., 24, C4 (1969).
 281. D. Seyerth, R. L. Lambert, Там же, 91, 31 (1975).
 282. P. B. Ayscough, H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1954, 3381.
 283. R. Muller, S. Reichel, C. Dathe, J. Pract. Chem., 311, 930 (1969).
 284. W. Mahler, J. Am. Chem. Soc., 84, 4600 (1962).
 285. W. Mahler, Inorg. Chem., 2, 230 (1963).
 286. D. Seyerth, P. Hilbert, R. S. Marmor, J. Am. Chem. Soc., 89, 4811 (1967).
 287. D. Seyerth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
 288. R. S. Marmor, D. Seyerth, J. Arg. Chem., 36, 128 (1971).
 289. M. Regitz, A. Liedhegener, W. Anschutz, H. Eckes, Chem. Ber., 104, 2177 (1971).
 290. D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. F. Lappert, Chem. Rev., 72, 545 (1972).
 291. E. O. Fischer, B. Heckl, K. H. Dötz, J. Müller, H. Werner, J. Organomet. Chem., 16, P29 (1969).
 292. E. O. Fischer, K. H. Dötz, Chem. Ber., 103, 1273 (1970).
 293. E. O. Fischer, K. H. Dötz, J. Organomet. Chem., 36, C4 (1972).
 294. E. O. Fischer, A. Maasbol, Там же, 12, P15 (1968).
 295. K. H. Dötz, E. O. Fischer, Chem. Ber., 105, 1356 (1972).
 296. E. O. Fischer, K. H. Dötz, Там же, 105, 3966 (1972).

297. A. Derenzi, E. O. Fischer, Inorg. Chem. Acta, 8, 185 (1974).
 298. C. P. Casey, T. J. Burkhardt, J. Am. Chem. Soc., 96, 7808 (1974).
 299. M. D. Cooke, E. O. Fischer, J. Organomet. Chem., 56, 279 (1973).
 300. С. Ф. Жильцов, А. А. Кокшарова, Г. Г. Петухов, в сб. Новое в химии карбенов, Изд-во АН СССР, М., 1973, стр. 165.
 301. F. Mango, I. Duoretzky, J. Am. Chem. Soc., 88, 1654 (1966).
 302. P. W. Jolly, R. Pettit, Там же, 88, 5044 (1966).
 303. A. J. Schultz, J. McArdle, G. P. Khare, H. Eisenberg, J. Organomet. Chem., 72, 415 (1974).
 304. R. B. King, S. L. Stafford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, J. Am. Chem. Soc., 83, 2604 (1967).
 305. К. Л. Маковецкий, XI Менделеевский съезд по общ. и прикл. химии. Рефераты сообщ., т. 2, «Наука», М., 1975, стр. 138.
 306. R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc., 97, 6577 (1975).
 307. L. G. Guggenberger, R. R. Schrock, Там же, 97, 6578 (1975).
 308. А. К. Прокофьев, В. И. Брегадзе, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 39, 412 (1970).
 309. А. К. Прокофьев, Там же, 45, 1029 (1976).
 310. O. S. Tee, K. Yates, J. Am. Chem. Soc., 91, 3074 (1972).
 311. А. И. Иоффе, А. И. Дьяченко, О. М. Нефедов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1902.
 312. E. Weiss, G. Henken, J. Organomet. Chem., 21, 265 (1970).
 313. T. Holm, Там же, 77, 27 (1974).
 314. H. J. Emeleus, J. Chem. Soc., 1954, 2979.
 315. G. Wittig, J. Heyn, Lieb. Ann., 756, 1 (1972).
 316. R. Stephens, J. C. Tatlow, K. N. Wood, J. Fluorine Chem., 1, 165 (1972).
 317. D. B. Slocum, B. P. Koonsvitsky, C. R. Ernst, J. Organomet. Chem., 38, 125 (1972).
 318. G. Wittig, M. Rings, Lieb. Ann., 719, 127 (1968).
 319. J. Srogl, M. Janda, I. Stibor, H. Prochaskova, Z. Chem., 1971, 464.
 320. D. J. Berry, J. D. Cook, B. J. Wakesfield, Chem. Commununs, 1969, 1273.
 321. C. Tamborski, G. J. Moore, J. Organomet. Chem., 26, 253 (1971).
 322. S. C. Cohen, D. Moore, R. Price, A. G. Massey, Там же, 12, Р36 (1968).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва

Государственный океанографический институт,
Москва