

УСПЕХИ ХИМИИ

Т. XXXIX

1970 г.

Вып. 6

УДК 542.611

ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТРИАМИД В ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

A. Норман

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	990
II. Физические и физико-химические свойства	990
III. Химические свойства	996
IV. Использование гексаметилфосфортриамида в качестве реакционной среды — донора электронов	1000
А. Образование анионов и металлизирование	1000
Б. Изомеризация — полимеризация	1005
В. Применение анионов	1006
Г. Сравнение аprotонных диполярных растворителей	1030
V. Использование гексаметилфосфортриамидов в качестве реакционной среды — акцептора электронов	1032
А. Образование анион-радикалов	1 32
Б. Применение анион-радикалов	1034
В. Сравнение акцепторов электронов	1044
Г. Сравнение аprotонных диполярных растворителей	1044

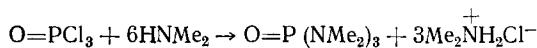
I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время химики уделяют все большее внимание влиянию растворителя на протекание химических реакций, особенно влиянию аprotонных диполярных растворителей¹⁻⁵. Из этих растворителей наибольший интерес представляет гексаметилтриамид ортофосфорной кислоты $O=P(NMe_2)_3$ (гексаметапол), называемый также окисью *трист*-ди метиламинофосфина. Его часто обозначают ГМФА или ГМФТ*, последнее обозначение нам кажется лучшим, так как в нем отражается триамидный характер. Об этом растворителе недавно сообщали в работах⁶⁻⁸, где, в частности, указывалось, что ГМФТ обладает огромной растворяющей способностью по отношению к большому числу органических и неорганических веществ, высокомолекулярных соединений, а также о его применении в качестве катализатора сополимеризации.

В предлагаемом обзоре представлены данные о физических и химических свойствах гексаметилфосфортриамида и его использовании в качестве реакционной среды.

II. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Триамиды ортофосфорной кислоты были получены Михаэлисом⁹ при взаимодействии хлорокиси фосфора и избытка вторичного амина. При использовании диметиламина по этой реакции получается и гексаметилтриамид ортофосфорной кислоты:



В этой реакции, проводимой в инертных растворителях, замещение первого атома хлора в молекуле хлорокиси фосфора идет легко (экзотермический процесс), для замещения же последующих двух атомов хлора необходимо нагревание. Выделяющуюся HCl в реакции нейтрализуют Na_2CO_3 , NH_3 и другими основаниями, сокращая, таким

* В литературе используется также обозначение ГМФТА.

образом, расход HNMe_2 . После отделения солей (HNMe_2 , Na_2CO_3 , NH_4Cl) фильтрат содержит ГМФТ, который подвергают очистке.

ГМФТ — бесцветная, подвижная жидкость, смешивающаяся с водой в любых отношениях. Благодаря образованию комплексов с хлорсодержащими растворителями¹⁰, гексаметапол может быть выделен из водных растворов последних. Ниже приведены коэффициенты распределения карбоксамидов: диметилформамида (ДМФ), монометил-ацетамида (МА), ГМФТ в смесях $\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

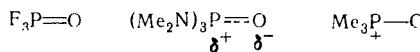
Соединение	ДМФ	МА	ГМФТ
$\text{CHCl}_3-\text{H}_2\text{O}$	0,77	0,099	5,53
$\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$	0,57	0,088	2,07
$\text{ClC}_2\text{H}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$	0,29	0,039	0,58

ТАБЛИЦА 2

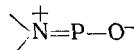
Валентные колебания связи	Положение полосы поглощения, $\mu\text{к}$
C—N	7,1—9,8
P—O	7,5—8,5
P—N	от 13,9

ГМФТ смешивается с полярными и неполярными органическими жидкостями, но не смешивается с насыщенными углеводородами (петролейным эфиром). ГМФТ является исключительным растворителем для большого числа полимеров⁶, различных газов⁶, и большого числа неорганических солей^{8*}.

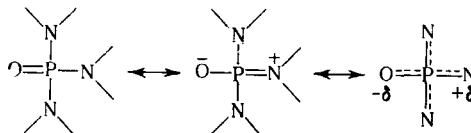
ГМФТ имеет пирамидальную структуру¹¹. В молекулах, содержащих связь P—O, в зависимости от заместителей, эта связь может иметь в большей или меньшей степени ионный или ковалентный характер^{11, 12}:



Для молекулы ГМФТ принято считать, что связь P—O на 50% ионная, в то же время связь NPO может быть изображена следующим образом:



таким образом, для молекулы ГМФТ предлагаются следующие предельные структуры:



Симметричное распределение положительного заряда на фрагменте P^+N^- и повышенная электронная плотность на атоме кислорода придают молекуле ГМФТ одновременно электроноакцепторный и электронодонорный характер.

Т. пл. ГМФТ $7,20^\circ$, криоскопическая константа $= 6,93 \pm 0,07$ ¹⁴. Т. кип.₇₆₀ $= 235^\circ$ ¹⁵, 125° (15 мм); 120° (10 мм)¹⁶; $68-70^\circ$ (1 мм). Давление пара очень мало при обычной температуре (0,07 мм рт. ст. при 30°)¹⁷, зависимость $P=f(t)$ приведена в¹⁸, $d_4^{20} = 1,0253^{19}$; $n_D^{20} = 1,4582^{19}$; $n_D^{25} = 1,4570^{20}$. В²¹ сообщается о значении показателя преломления, измеренного различными методами при различных длинах волн. Вязкость 3,5 сантистоксов при 60° ²¹. Диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{20} = 30^4$; зависимость $\epsilon = f(t)$ приведена в²². Дипольный момент: $\mu = 4,31 D$ ¹³. Однако величины, полученные для чистой жидкости ($5,37 D$) и в растворе бензола ($5,54 D$) весьма различны²².

Поглощение в ИК области²¹ (табл. 2).

Согласно²³ $\nu_{\text{P}-\text{O}} = 8,7$. Положение этой полосы мало чувствительно к природе растворителя²⁴: CCl_4 (8,26); CHCl_3 (8,32); $\text{CHCl}_2-\text{CCl}_3$ (8,32); $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$ (8,30); CH_3Cl_2 (8,28).

Энталпия образования из $\text{O}=\text{PCl}_3$ и HNMe_2 $H_f(\text{газ}) = 114$ ккал/моль²⁵.

Химический сдвиг³¹P в спектре ЯМР, измеренный в 85%-ной водной H_3PO_4 составляет $\delta = -23,4 ppm$ ²⁶.

* Следует избегать длительного и глубокого взаимодействия ГМФТ на кожу. Допустимая доза для крыс 6 г/кг.

1. Свойства гексаметапола

Способность растворителя предоставлять свою электронную пару соединению АН (например, CHCl_3) можно оценить различными физико-химическими методами, в частности, методом ЯМР²⁷.

Для каждого растворителя можно вычислить величину δ_∞ (CHCl_3)

$$\Delta\delta_\infty(\text{CHCl}_3) = \delta_\infty - \delta$$

где δ_∞ и δ — получены экстраполяцией к бесконечному разбавлению растворов хлороформа в данном растворителе и инертном (циклогексан) растворителе соответственно. Величины, приведенные в табл. 3, впервые были определены Мартином²⁸, позднее опубликованы в²⁹ и подтверждены также в статье⁴.

ТАБЛИЦА 3

Растворитель	$\Delta\delta_\infty$	Растворитель	$\Delta\delta_\infty$
Циклогексан	0	Циклогексанон	1,06
Диоксан	0,64	ОР ($\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	1,28
$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	0,68	ДМФ (диметилформамид)	1,30
Эфир	0,70	ДМСО (диметилсульфоксид)	1,34
ТГФ	0,80	ТММ (тетраметилмочевина)	1,37
Ацетон	0,94	ГМФТ	2,03

ТАБЛИЦА 4

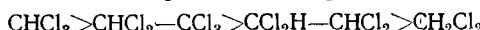
Растворитель	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Дипольный момент, D	Δj , ppm
ДМФ	36,7	3,90	0,78
ДМСО	49	4,03	1,05
Этиленгликоль	95	4,86	0,41
Тетраметиленсульфон	44	4,7	0,78
ГМФТ	30	4,3—5,3	1,89

Аналогичные результаты были получены с помощью ИК-спектроскопии. При увеличении основности растворителя наблюдается значительное изменение частоты C—Br в молекулах алифатических и ненасыщенных бромидов. Было показано, что при взаимодействии растворитель — бромид происходят те же изменения, что и при взаимодействии растворитель — протон^{29, 30}.

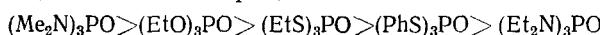
В табл. 4 приведены некоторые характеристики аprotонных диполярных растворителей.

Нетрудно видеть, что среди приведенных растворителей ГМФТ имеет наименьшую диэлектрическую проницаемость и наибольшую основность. Благодаря электронодонорной способности ГМФТ образует ассоциаты с органическими и неорганическими соединениями.

Так, ГМФТ способен давать различные комплексы с соединениями, содержащими подвижный атом водорода. К последним, кроме хлороформа³¹ можно отнести полигалоидные производные этана²⁴. Сольватация осуществляется по атому кислорода группы Р(О), а не по атому азота. Изучение ИК-спектров позволяет расположить эти соединения в порядке уменьшения их электроноакцепторной способности:



Из приводимого ниже ряда видно, что электронодонорный характер гексаметапола выше, чем у других оксидов фосфора, а его гомолог $(Et_2N)_3PO$ находится в конце ряда³²



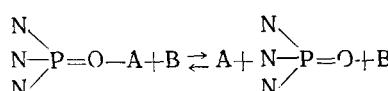
Кислоты, фенолы, спирты, ароматические амины и гликоли образуют с ГМФТ устойчивые кристаллические комплексы (табл. 5)³³.

ТАБЛИЦА 5

Соединения	T. пл., °C
$C_6H_4(COOH)_2 \cdot 2$ ГМФТ	ортопара- 70 52 128
$HO-C_6H_4-OH \cdot 2$ ГМФТ	152
$C_6H_5CH_2OH \cdot$ ГМФТ	10
$C_6H_5NH_2 \cdot$ ГМФТ	<0
$H_2N-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \cdot 2$ ГМФТ	132
Гликоль.2 ГМФТ	-20

Среди кислот, образующих комплексы с ГМФТ следует отметить никотиновую, изоникотиновую и толуиловые кислоты (ортопа- и мета-). К анилину следует добавить толуидины (ортопа-, мета- и пара-), к фенолу α - и β -нафтоловы и различные хлорированные фенолы³⁴.

Комплекс, образованный ГМФТ с соединением, содержащим атом водорода (A), может быть разрушен более сильной кислотой (B):



Этим методом можно пользоваться при разделении кислот; таким образом терефталевая кислота была отделена от изофталевой³³.

Были изучены ИК-спектры комплексов ГМФТ с кетонами и галоидводородами и показано, что константа ассоциации гексаметапола с галоидводородами увеличивается в ряду: $HBr < HCl < HF$, в то время, как кислотность в этом ряду уменьшается от HBr к HF ³⁵.

Описано образование комплексов ГМФТ с различными ненасыщенными углеводородами³³: $HC\equiv CH$, $HC\equiv C-$, $CH_2=CH-$, $HC\equiv C-Ph$, $H_2C=CH-CH=CH_2$, $H_2C=CH-Ph$, но сведения о структуре этих комплексов отсутствуют.

Известно, что основные растворители образуют комплексы с кислотами Льюиса; причем, чем больше основность растворителя, тем более устойчив комплекс, $Et_2O \cdot BF_3 < TG \cdot BF_3 < GMFT \cdot BF_3$.

Ниже приведены примеры кристаллических комплексов ГМФТ с некоторыми кислотами Льюиса,

Комплекс	T. пл., °C	Ссылки на литературу
ГМФТ · BF_3	175	35
ГМФТ · $BClPh_2$	159—160	37
ГМФТ · $POCl_3$	170—180	
ГМФТ · $POBr_3$	165—180	

Кристаллические комплексы могут быть получены также при взаимодействии ГМФТ с некоторыми солями металлов, причем координация с катионами металлов, как это следует из полученных ИК-спектров и дипольных моментов, происходит по атому кислорода группы Р(О)^{13, 38}. Число молекул растворителя, участвующих в образовании комплексов, может быть различно. Установлено, что нейтральные молекулы типа MS₂X₂ и ионы типа (MS₄)²⁺ имеют тетраэдрическую структуру^{13, 38}.

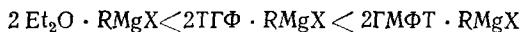
В табл. 6 приведены типы некоторых комплексов с различными солями металлов.

ТАБЛИЦА 6

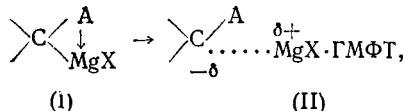
Металл	Комплекс	Анион
Ag	MSX	Галоид
Co, Ni, Mn, Fe ^{II} , Cu ^{II}	MS ₂ X ₂	Галоид
Pb ^{II}	MS ₃ X ₂	Галоид
Mg, Zn, Cd	MS ₄ X ₂	Галоид
Co, Ni, Mn, Fe ^{II}	MS ₄ X ₂	ClO ₄ ⁻
Cr ^{III} , Fe ^{III}	MS ₆ X ₃	Галоид
Ti, Sn	MS ₂ X ₄	Галоид

Недавно получены устойчивые комплексы ГМФТ с тетрахлоридом и тетрабромидом тория и урана; эти комплексы оказались более устойчивыми, чем аналогичные комплексы с ДМСО³⁹. Таким образом, чем больше основность диполярного аprotонного растворителя, тем легче он образует комплексы.

Устойчивость сольватированных магнийорганических соединений увеличивается с увеличением основности растворителя, причем более основный растворитель может вытеснить из сольвата менее основный³⁶:



Симметричные магнийорганические соединения растворимы в ГМФТ⁴⁰. RMgX образуют с ГМФТ нерастворимые соединения состава: RMgX·2ГМФТ, а MgBr₂ очень устойчивые комплексы состава MgBr₂·4ГМФТ⁴¹. Геминальные магнийорганические соединения



где A=OR⁴²; A — галоген⁴³ являются внутримолекулярными комплексами. Добавка ГМФТ способствует стабилизации и увеличению реакционной способности ионизированной формы (II), образующейся из карбеноидной формы (I). Однако показано также, что скорость реакции обмена кротил — Zn + CdCl₂ ⇌ кротил — Cd + ZnCl₂ уменьшается с увеличением основности растворителя по мере увеличения сольватации атома кадмия⁴⁴. Благодаря огромной сольватирующей способности ГМФТ можно получить металлоорганические соединения непосредственным взаимодействием их с металлами; так были получены кадмийорганические соединения⁴⁵. Из насыщенных галоидных соединений были

изучены только иодиды; с ненасыщенными бромидами ГМФТ образует комплексы при 0°.

При взаимодействии CdBr_2 с ГМФТ был выделен комплекс с т. пл. 112°, растворимый в ацетоне.

2. Применение гексаметапола в электрохимии

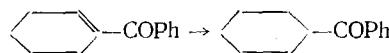
В качестве растворителя для электрохимических целей ГМФТ использовали довольно мало. В литературе нет сведений о применении этого растворителя в полярографии.

Вольтаметрическое изучение ГМФТ позволило получить устойчивый электрод сравнения типа Ag/Ag^+ . Электроактивность ГМФТ значительно зависит от природы присутствующего катиона и от содержания в среде воды⁴⁶; изучение электроактивности проводили в среде, содержащей соли NaClO_4 — LiClO_4 и различного количества воды. Полученные результаты указывают на большое отличие ГМФТ от других растворителей^{47, 48}. ГМФТ может быть также использован в качестве растворителя для электролиза. Растворимые в нем соли металлов⁴⁹ подвергаются ионизации с образованием ионных пар, а, возможно, и диссоциации с образованием ионов.

В результате ионизации в некоторых случаях образуются окрашенные анионы (ГМФТ слабо сольватирует анионы). Так, образование интенсивно окрашенных в красный цвет растворов наблюдается при растворении в ГМФТ некоторых металлоорганических соединений, например Ph_3CM , Ph_2CHM , PhCH_2M , где М — щелочной металл или MgX .

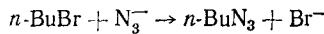
Эфирный раствор PhCH_2MgCl бесцветен, раствор этого же соединения в ГМФТ имеет характерную красную окраску бензильного аниона^{47, 48}. Электролиз металлоорганических соединений в ГМФТ не удалось провести, электролиз же неорганических солей возможен с использованием в качестве растворимого анода М и платинового катода (где $\text{MX} = \text{MgBr}_2$, растворим в эфире в виде $2\text{Et}_2\text{O} \cdot \text{MgBr}_2$; $\text{MX} = \text{CaI}_2$).

Электролитическое восстановление α-ненасыщенного кетона в насыщенный кетон проходит в ГМФТ с выходом 80%⁴⁹:



3. Полярность растворителей

Под термином полярность аprotонных диполярных растворителей следует подразумевать различные физические величины (ϵ , μ , $\Delta\mu$...). Для сравнения растворителей может быть использована приведенная ниже реакция нуклеофильного замещения:



Константа скорости реакции и величина энергии активации этой реакции, проведенной в ГМФТ, указывают на его исключительную роль (наблюдается высокая величина K и аномально низкое значение E_a).

Зависимость $\log K$ от $1/\epsilon$ или $\Delta\mu$ (ppm) дает удовлетворительную корреляцию⁴.

Полярность растворителей можно выразить также через полуэмпирические параметры, такие как константа $Z^{50, 51}$ или параметр F^{52} . Протонные и диполярные растворители в соответствии с величинами Z можно расположить в следующий ряд:

MeOH , EtOH , *трет.*- BuOH , CH_3CN , DMF , CHCl_3 , ГМФТ, изооктан

и в соответствии с величинами F в ряд:

MeOH , EtOH , *трет.*- BuOH , CH_3CN , ГМФТ, DMF , CHCl_3 , изооктан

Приведенные данные показывают «амбивалентность» ГМФТ⁵².

III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

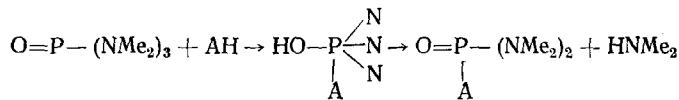
1. Действие нуклеофильных реагентов

Гексаметапол обладает значительной устойчивостью к атаке нуклеофильных реагентов (не подвергается гидролизу в щелочной среде в отличие от амидов карбоновых кислот) и сам может быть использован в качестве нуклеофильного и основного реагента.

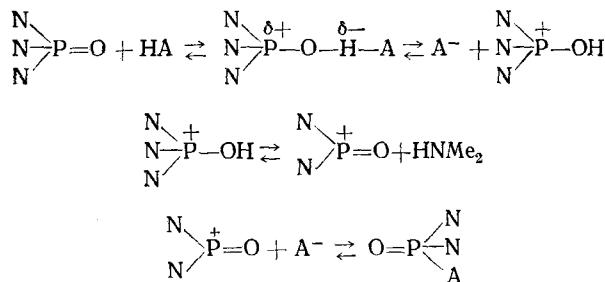
В гексаметаполе можно получать различные производные щелочных металлов. Гидроокиси щелочных металлов не взаимодействуют с ГМФТ при 80° , однако при более высокой температуре (110 — 120°) ГМФТ является уже реагирующим веществом. Инертность ГМФТ к атаке нуклеофильными реагентами может быть объяснена большими стericическими препятствиями вокруг атома фосфора, заряженного положительно.

2. Действие электрофильных реагентов

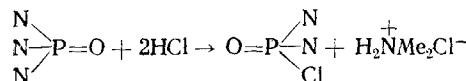
Протонные кислоты и кислоты Льюиса активно воздействуют на ГМФТ, при этом может замещаться одна или несколько групп NMe_2 в молекуле ГМФТ на А (агент А— H^+):



Электрофильные реагенты из-за сильно выраженного основного характера растворителя также образуют с ним комплексы состава 1:1. Эти комплексы, более или менее устойчивые, при нагревании дают различные продукты замещения. Предполагается, что реакция осуществляется по следующей схеме:

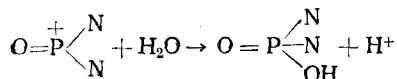


Сухой, газообразный HCl реагирует с ГМФТ по уравнению:

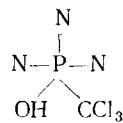


Дальнейшее расщепление связей Р—N, хотя и происходит, но с большим трудом.

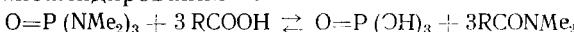
В водной среде группа Me_2N заменяется на OH -группу



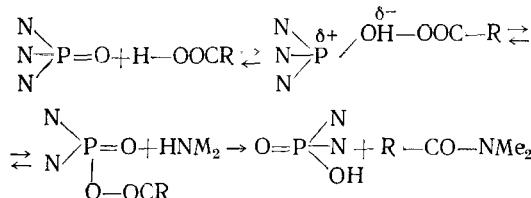
В кислой среде скорость гидролиза того же порядка, что и для связи $\text{CO}-\text{NMe}_2$ ¹⁶. Комплекс ГМФТ с CHCl_3 неустойчив и разрушается при нагревании. В продуктах реакции методом ЯМР идентифицирован $\text{OH}-\text{P}(\text{NMe}_2)_2$ ⁵³. Согласно вышеприведенной схеме в реакции должно присутствовать пентакоординационное производное фосфора:



что кажется маловероятным. Карбоновые кислоты дают устойчивые комплексы с ГМФТ (1 : 1), температура разложения которых 180—200°. В реакции трансамидирования⁵⁴:

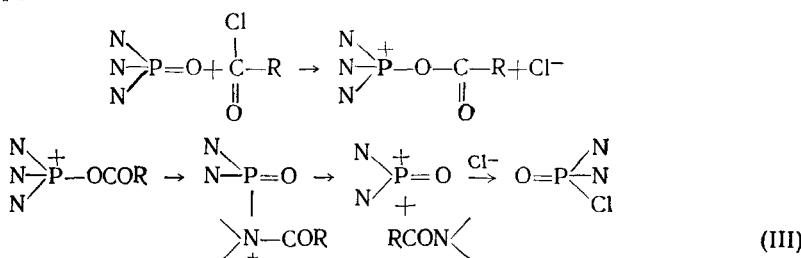


в промежуточной стадии идет образование диамидоангидрида

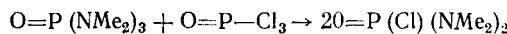
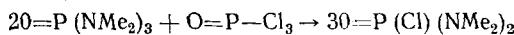


Подобные реакции были проведены с ароматическими, гетероциклическими и сульфоновыми кислотами. При соотношении реагентов ГМФТ : $\text{RCOOH} = 1 : 3$ образуется H_3PO_4 и соответствующие амиды⁵⁵.

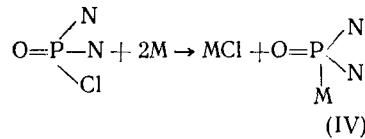
Довольно устойчивые комплексы в ГМФТ образуют фенолы*, что не наблюдается для спиртов. Кристаллические комплексы хлорангидридов с гексаметаполом $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}=\text{O}\cdot\text{O}=\text{P}-\text{Cl}_3$ разлагаются при нагревании с заменой группы Me_2N на Cl :



Получениеmonoхлорированных производных (III) может быть проведено (что чрезвычайно интересно) и в среде хлорангидридов минеральных кислот^{56, 57} ($\text{SOCl}_2, \text{POCl}_3$):

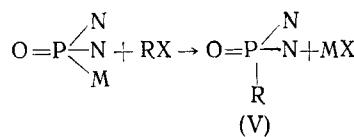


Монохлорированные производные можно использовать для получения производных щелочных металлов^{5, 58}:



* Структура этих комплексов не была установлена.

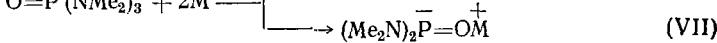
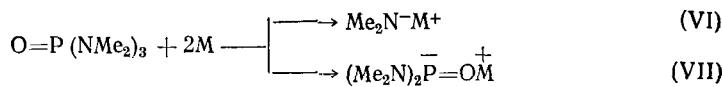
где $M = Li, Na, K$. Последние, в свою очередь, используют в синтезах различных фосфорамидов (V):



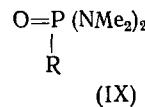
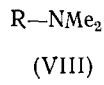
Результаты некоторых реакций приведены в работах ^{58, 59}.

3. Действие щелочных металлов

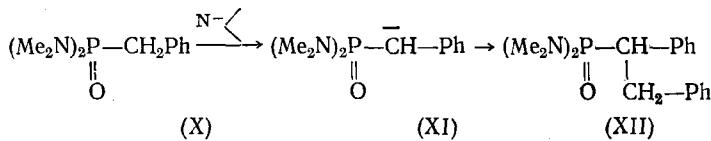
Взаимодействие ГМФТ со щелочными металлами приводит к получению двух анионов (через ион-радикал): диметиламид-аниона (VI) и диамидофосфит-аниона (VII):



Насыщенные алкилбромиды с ГМФТ образуют третичные амины (VIII) и фосфорамиды (IX):



В этих же условиях хлористый бензил не образует бензильного производного (X), а дает соединение (XI):



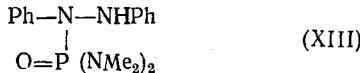
Бензильное производное (X) может быть получено при взаимодействии (IV) с хлористым бензилом в смеси эфир — бензол. При действии $NaNH_2$ на соединение (X) в среде ГМФТ с хорошим выходом получается (XII). Этот результат указывает, что в смеси двух анионов (VI) и (VII) более сильное основание (VI) превращает (X) в карбанион (XI), последний легко дает (XXII).

Два аниона, образующиеся при взаимодействии ГМФТ со щелочными металлами, способны металлировать слабо-кислые углеводороды (трифенилметан образует растворы кроваво-красного цвета); в бензольной среде подобное явление не наблюдается ⁶⁰. Металлирующую роль выполняет основание (VI), более сильное по сравнению с (VII).

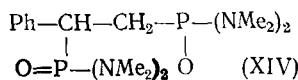
Действительно, IV не реагирует с Ph_3CH даже при нагревании. Напротив, сопряженная кислота $O=P(H)(NMe_2)_2$, полученная по ⁶¹ вытесняет трифенилметан из его Na-соли.

Соединение (VII) может давать различные продукты с ненасыщенными системами.

С азобензолом, после гидролиза, образуется соединение (XIII) ⁶²

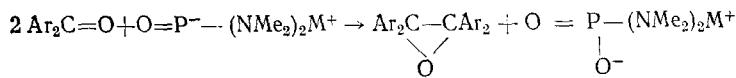


С фенилацетиленом (или с $\text{PhCH}=\text{CHBr}$) соединение (VII), взятое в двойном избытке, образует дифосфорамид (XIV)⁶³



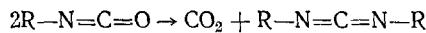
Следует отметить также, что взаимодействие VII с кетонами приводит к образованию продуктов конденсации неенолизирующихся кетонов в эпоксиды⁶⁴.

В среде щелочных фосфитов $M\text{P}(\text{O})(\text{OR})_2$ (лучшим катионом является катион натрия) эта реакция возможна и для ароматических альдегидов. В неполярных растворителях реакция не идет, в ГМФТ — проходит с высоким выходом⁶⁵:



4. Гексаметилфосфотриамид в роли катализатора

Известно несколько легко протекающих реакций, в которых ГМФТ выполняет роль катализатора; так, образование карбодиимидов из изоцианатов

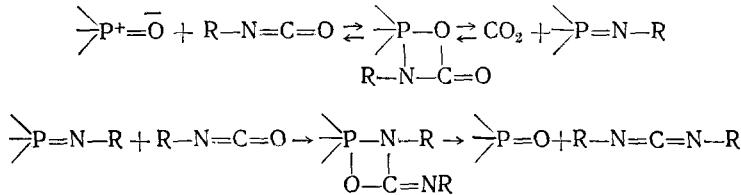


идет быстрее, при пониженной температуре и с лучшим выходом при небольших добавках ГМФТ^{66, 67} по сравнению с ДМСО (табл. 7).

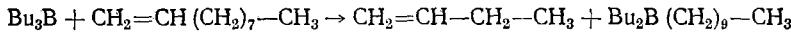
ТАБЛИЦА 7

Растворитель, моли	Ph-изоцианат, моли	Температура, °C	Время, час	Выход, %
ДМСО, 0,006	0,45	162—164	2,5	13
ГМФТ, 0,008	—	113—135	1,6	27

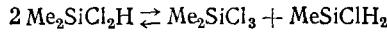
В подобных реакциях в присутствии ГМФТ идет образование фосфонимида:



ГМФТ увеличивает также скорость реакций обмена между триалкилборанами и алкенами-1⁶⁸



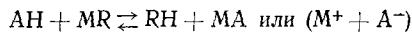
При повышенной температуре и в присутствии 0,5—15% ГМФТ про- текает реакция диспропорционирования хлорсиланов⁶⁹:



IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГЕКСАМЕТИЛФОСФОРТИАМИДА В КАЧЕСТВЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ—ДОНОРА ЭЛЕКТРОНОВ

А. Образование анионов и металлирование

Реакция обмена водород — металл приводит к анионам или другим металлоорганическим соединениям:

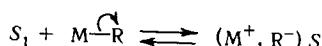
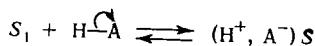


равновесие сдвинуто вправо, если AH более сильная кислота, чем RH или если основание R⁻ является более сильным, чем A⁻. В табл. 8 приведена шкала кислотности различных соединений AH.

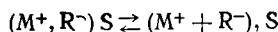
ТАБЛИЦА 8

AH	<i>pKa</i>	Растворитель	<i>pKa</i>
CH ₄	50	NH ₃ жидк.	34
PhCH(CH ₃) ₂	37	PhNH ₂	27
Ph ₂ C=CHCH ₃	36	Ацетон	19
PhCH ₃	37	трет.-BuOH	19
Ph ₂ CH ₂	35	CH ₃ OH	16
Ph ₃ CH	33	H ₂ O	14
HC≡CH	26	H ₂ O	—
Флуорен	25	H ₂ O	—
Инден	21	H ₂ O	—
PhC≡CH	21	H ₂ O	—
Цикlopентадиен	17	H ₂ O	—

В реакциях обмена водород — металл растворитель играет важную роль. Растворители — доноры электронов способствуют ионизации молекул AH и MR:



и приводят к сольватированным ионным парам. Если диэлектрическая проницаемость растворителя достаточно высока, может произойти диссоциация



при которой катионы M⁺ сильно, а анионы R⁻ — слабо сольватированы. В среде апротонных диполярных растворителей свободные анионы обладают большой реакционной способностью, это особенно относится к ГМФТ, в котором электронодонорный характер наиболее резко выражен.

1. Анионы алкоголятов и фенолятов⁷⁰

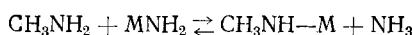
При взаимодействии спиртов и фенолов, являющихся относительно сильными кислотами, с гидридами и амидами щелочных металлов в ГМФТ можно получить более активные несольватированные анионы RO⁻ или AgO⁻ нежели при использовании гидроксилсодержащих раство-

рителей. Подобные реакции возможны со спиртами, обладающими малой кислотностью (*трет*-ВиОН, аллиловый спирт), диолами, из которых образуются дигликоляты; кислотами — результатом взаимодействия является образование солей щелочных металлов RCOOM (исключение составляет серебряная соль) и их превращение в эфиры.

Отметим также, что очень многие соли щелочных металлов обладают чрезвычайно высокой, а иногда неограниченной растворимостью в ГМФТ.

2. Анионы амидов⁷⁰

Алифатические амины являются слишком слабыми кислотами, чтобы превращаться в амиды под действием гидридов и амидов щелочных металлов. Нам известен только один пример таких реакций — образование метиламида лития⁷¹:



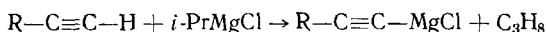
Для жирных аминов необходимы более сильные металлоорганические основания. Ариламины ArNHR (R=H, алкил, арил), индол, карбазол, фентиазин образуют Na-производные с гидридом натрия или NaNH₂ в ГМФТ при комнатной температуре.

Анилин может давать бианион PhN²⁻; на холodu могут реагировать также карбоксиамиды и амиды. Na-производные индола, ацетанилида, фталимида неограниченно растворимы.

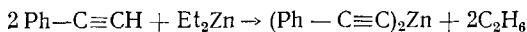
3. Карбанионы углеводородов

Скорость реакции обмена водород — металл зависит от кислотности углеводорода, силы основания и полярности растворителя. В следующих разделах будет рассмотрено влияние этих трех факторов.

а. *Карбанионы алкинов.* Взаимодействие магнийорганических соединений⁷² с алкинами в ГМФТ происходит на холodu:



Такая же реакция возможна и для цинкорганических соединений⁷³:



При этом реакция проходит в ГМФТ мгновенно, в отличие от других полярных растворителей⁷³ (табл. 9). Большую роль в таких реакциях играет сила основания⁷⁴. Так, фенилацетилен (так же, как и ацетилен) не реагируют с гидридом натрия в ГМФТ.

В присутствии подходящих оснований алкины подвергаются изомеризации: гептин-1 дает смесь гептинов, в которой в основном содержится один из изомеров — гептин-2.

Более основные амиды щелочных металлов при комнатной температуре образуют R-C≡C-Na. Следует заметить, что PhC≡CH и CH≡CH, образующие комплексы с ГМФТ, в чистом гексаметаполе не дают Na-производных.

б. *Карбанионы трифенилметана.* В малополярных растворителях (эфир, ТГФ) трифенилметан не способен давать с реагентом Гриньара

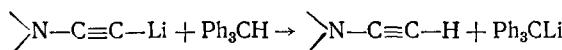
ТАБЛИЦА 9

Растворитель	ТГФ	ДМФ	ДМСО	ГМФТ
Время реакции при 50°, сек.	1/2	129	270	200

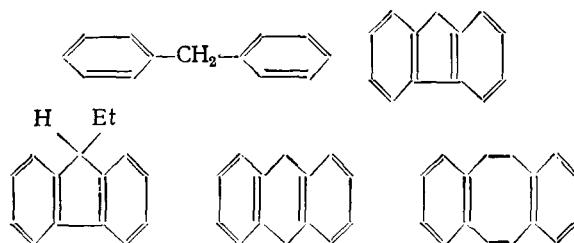
соединений типа Ph_3CM ($\text{M}=\text{MgX}$). В ГМФТ эта реакция с $i\text{-PrMgCl}$ проходит гладко при 90° ⁷⁵. Из соответствующих гидридов и амидов в ГМФТ возможно получение устойчивых производных щелочных металлов $\text{Ph}_3\text{C}-\text{M}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{K}, \text{Na}$). Известно, что в жидким аммиаке амиды металлов образуют Ph_3CM , но добавка эфира вызывает их разложение, если $\text{M}=\text{Na}$ или Li . В ТГФ металлирование Ph_3CH невозможно ни гидридом натрия, ни амидом натрия даже при температуре кипения этого растворителя. Для реакции нужны более сильные основания, например, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Na}$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Na}$ ⁷⁶.

В аналогичных условиях трифенилгерман может быть переведен в Ph_3GeM .

В ГМФТ возможна реакция трифенилметана с литиевыми производными инаминов⁷⁷:

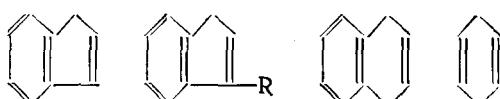


в. Углеводороды типа дифенилметана



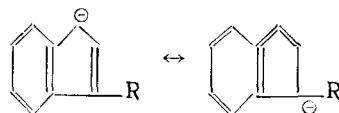
Дифенилметан и различные углеводороды родственной ему структуры металлируются в среде ГМФТ⁷⁸. Дифенилметан, являясь менее кислым по сравнению с Ph_3CH вступает в обмен только с $i\text{-PrMgCl}$ в ГМФТ; реакция идет при 100° (карбанион красного цвета) и, наоборот, проходит очень легко при комнатной температуре с гидридами и еще лучше с амидами щелочных металлов. Следует отметить, что образование натрийорганического соединения возможно и в менее полярной среде. Флуорен способен давать магнийорганические соединения при $135-140^\circ$ в ксиоле и при 40° в ГМФТ. В ГМФТ можно получить и цинкорганические соединения⁷⁸. Диgidроантрацен можно металлировать с хорошим выходом даже на холода как изопропилмагнийхлоридом, так и гидридом натрия. Диgidробензциклогептен превращается на холода в ГМФТ в темно-оранжевый карбанион (в положение 5).

г. Углеводороды диеновой структуры-1,4⁷². Изучение проводили на следующих соединениях:

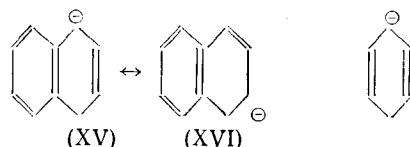


В малополярных растворителях инден при взаимодействии с EtMgBr образует Mg-производные при 100° , подобная реакция в ГМФТ с $i\text{-PrMgCl}$ протекает успешно уже при 30° . Металлирование гидридом натрия в ГМФТ может быть проведено при 0° (экзотермический процесс) с образованием красно-оранжевого аниона, переходящего частично в дианион.

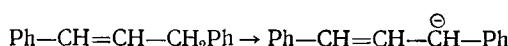
Алкилиндены реагируют подобно индену (обмен $\text{H}-\text{MgX}$ начинается в ГМФТ при 35°). Интенсивно окрашенный красный анион находится в мезомерной форме:



Для анионов из 1,4-дигидронафталина и особенно из циклогексадиена-1,4 наблюдается тенденция к ароматизации.



Образование аниона (XVI) возможно при взаимодействии **XV** с *i*-PrMgCl в ГМФТ при $90-95^\circ$. При действии NaNH₂ в ГМФТ происходит значительная полимеризация. При взаимодействии *i*-PrMgCl с 1,3-дифенилпропеном-1 в ГМФТ при комнатной температуре образуется анион красного цвета:



Щелочные агенты и в этом случае вызывают значительную полимеризацию.

4. Карбанионы, образуемые соединениями, содержащими подвижный водород⁷⁹

a. *Производные фенилуксусной кислоты.* Атом водорода, находящийся в соединениях, содержащих фенильную и электроноакцепторную группы является подвижным:

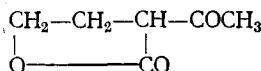
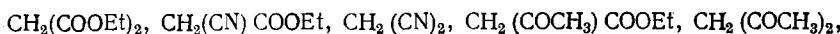


где $A = \text{COOH}$ или CN .

Фенилуксусная кислота при взаимодействии с *i*-PrMgCl или NaNH₂ в ГМФТ на холodu образует дианион, динатриевое производное полностью растворимо в этом растворителе.

Цианистый бензил при обработке NaN или NaNH₂ при 0° в ГМФТ образует красно-фиолетовый анион и некоторое количество дианиона. α -Алкилфенилацетонитрилы при 0° образуют моноанионы.

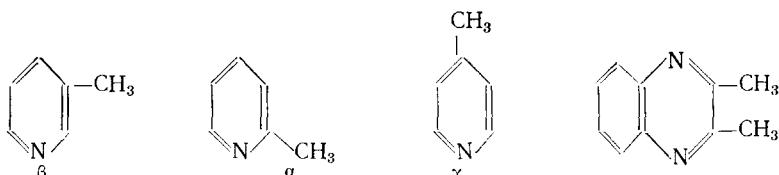
б. *Производные малоновой кислоты.* Соединения:



металлируются при 0° в ГМФТ гидридом или амидом натрия; в реакционной смеси всегда присутствует небольшое количество дианионов.

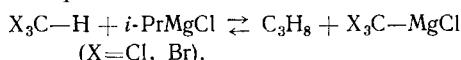
в. Ароматические соединения, содержащие метильные группы. Толуол и 2-метилфуран не реагируют с амидом или гидридом натрия в ГМФТ, 2-метилтиофен реагирует весьма слабо.

В рассматриваемом ряду:

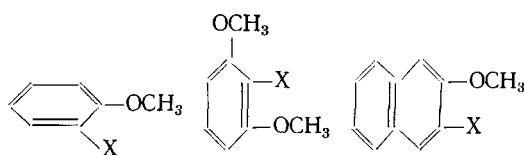


группа CH_3 в α - и γ -положениях проявляет кислые свойства и в среде гексаметапола α -изомер реагирует с $i\text{-PrMgCl}$ с образованием аниона красного цвета; при 0° возможна реакция α - и γ -изомеров с амидом натрия с образованием Na-производных. С гидридом натрия реакции проходят с большим трудом. Для β -изомера реакции с амидом натрия в ГМФТ не известно. Более кислыми свойствами нежели α -пиколин обладает диметил-2,3-хиноксалин; при взаимодействии с амидом натрия при комнатной температуре в ГМФТ образуется зелено-фиолетовый дианион.

г. Различные соединения с подвижным водородом. Щелочные агенты превращают галоформы в анион CX_3^- , который легко присоединяется к карбонильной группе кетонов в жидким аммиаке⁸⁰. В ГМФТ эта реакция идет с трудом, однако реакция обмена с $i\text{-PrMgCl}$ проходит легко. Проведением реакции при 80° в смеси ТГФ : ГМФТ (5 : 1) удалось получить новые магнийорганические соединения^{1, 2, 81, 82}:

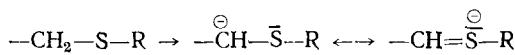


Среди метоксильных ароматических соединений:



способных реагировать по различным положениям, только последнее образует при взаимодействии с амидом натрия в ГМФТ карбанион красного цвета.

Из серии соединений, содержащих группу $-\text{SR}$, являющуюся лучшим акцептором электронов, чем группа $-\text{OR}$ и способную стабилизировать анион за счет резонанса:

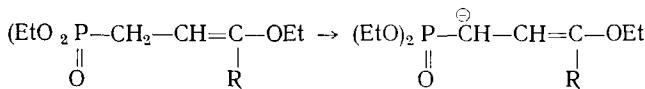


были изучены следующие⁸³: $\text{HC}(\text{SEt})_3$, $\text{H}_2\text{C}(\text{SEt})_2$, $\text{PhCH}(\text{SEt})_2$, $\text{PhCH}(\text{SPh})_2$.

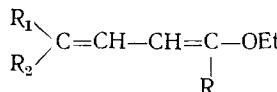
При взаимодействии этих соединений с амидами щелочных металлов в жидким аммиаке образуются карбанионы. Аналогичные реакции в ГМФТ приводят к следующим результатам: в $\text{HC}(\text{SEt})_3$ и $\text{H}_2\text{C}(\text{SEt})_2$ происходит разрыв связи углерод — сера; $\text{PhCH}(\text{SEt})_2$ при действии на него амива натрия при 0° образует карбанион темно-зеленого цвета; наиболее кислое соединение $\text{PhCH}(\text{SPh})_2$ металлируется при 0° гидридом натрия.

Ацетофенон и ацетонитрил реагируют с NaOH в ГМФТ при 0° с потерей одного или нескольких протонов.

Фосфонаты¹⁰ легко превращаются в карбанионы⁸⁴ при действии NaOH



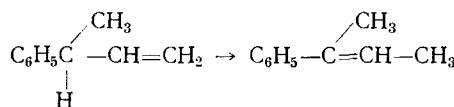
При конденсации с карбонильными соединениями они дают труднодоступные другими путями, этоксициены⁸⁵:



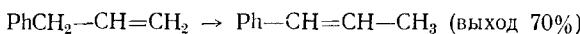
Эти немногочисленные примеры позволяют сделать вывод, что образование карбанионов в ГМФТ происходит достаточно легко с использованием менее сильных оснований и более низких температур, чем это требуется для осуществления реакции в других растворителях.

Б. Изомеризация — полимеризация

Различные изомеризации прототропного типа могут проходить в щелочной среде с участием мезомерных карбанионов. В присутствии полярных растворителей подобные реакции протекают значительно быстрее. В ДМСО аллильная перегруппировка возможна при 25°, а в трет.-бутиловом спирте только при нагревании⁸⁶:



Систематического изучения различных перегруппировок в ГМФТ еще не было проведено, но некоторые результаты уже получены. Изомеризация аллилбензола в пропенилбензол происходит в ГМФТ на холода под действием гидрида натрия⁷⁸:



В этих условиях образуется мало продуктов конденсации, однако их образование становится значительным, если использовать более сильное основание ($NaNH_2$) или высокую температуру при наличии слабого основания ($i\text{-PrMgCl}$)⁸⁷. В таких случаях говорят об анионной полимеризации.

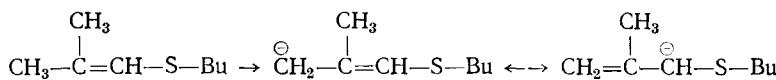
В табл. 10 приведены примеры некоторых углеводородов, легко образующих анионы под действием $i\text{-PrMgCl}$.

При взаимодействии с NaH или $NaNH_2$ быстрое исчезновение окраски является признаком полимеризации, как, например, в случае аллилбензола. Полимеризация олефинов осуществляется эффективно под действием магнийорганических соединений в малополярных растворителях, но в этих условиях реакцию необходимо проводить под небольшим давлением в присутствии галогенидов металлов IVб, Vб и VIб групп таблицы Менделеева.

ТАБЛИЦА 10

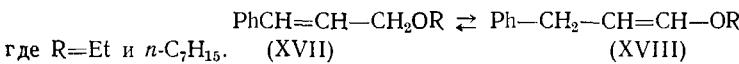
Углеводород	Цвет аниона
PhCH ₂ —CH=CH—CH ₃	красный
Ph ₂ C=CH—CH ₃	красный
PhCH=CHCH ₂ CH=CH—CH ₃	бледно-розовый
PhCH=CHCH ₂ C≡C—C ₆ H ₁₁	темно-синий
PhC≡CCH ₂ CH=CH ₂	красный
PhCH ₂ C≡C—C ₆ H ₁₁	красный

Способность к мезомерии у аллильного аниона была показана при действии амида натрия в ГМФТ при комнатной температуре:

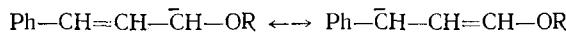


Образующийся анион красного цвета алкилируется преимущественно в α -положение относительно атома серы⁸⁸.

В ГМФТ под действием оснований легко происходит следующая изомеризация⁸⁹:



Для эфиров (XVIII) в ИК-спектрах характерна полоса поглощения в области 1660 cm^{-1} . В кислой среде они образуют 2,4-динитрофенилгидразон соответствующего кетона, который легко идентифицируется. Эфиры (XVII) можно получить конденсацией циннамилбромидов с алкоголятами натрия в ТГФ. Если эту же реакцию проводить в ГМФТ или действовать галоидными алкилами RX на Na-производные циннамиловых спиртов (полученных в ГМФТ) результатом реакции в основном являются эфиры (XVIII). Изомеризация XVI в XVIII проходит под действием алкоголятов в основных растворителях. Эфиры (XVII), растворенные в ГМФТ, под действием NaNH₂ образуют анионы красного цвета, цвет которых в дальнейшем изменяется к темно-синему. При гидролизе были выделены неперегоняемые продукты. Изомеризация XVII в XVIII проходит быстро в смеси ГМФТ—C₆H₆ (1:9) в присутствии сухого трет.-BuONa. Таким образом, мезомерия карбанионов под действием оснований в ГМФТ может быть изображена следующим образом:



Однако имеются сведения, согласно которым лучшим растворителем для изомеризации олефинов является ДМСО. Так, по⁹⁰, в присутствии *трет*-BuOK бутен-1 изомеризуется легче в бутен-2 в ДМСО, чем в ГМФТ и ТММ⁹⁰.

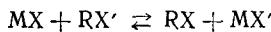
B. Применение анионов

Для реакций, протекающих с промежуточным образованием анионов, характерно увеличение скорости в аprotонных диполярных растворителях. Так, скорость алкилирования производных Na-малонового эфира в бензоле сильно увеличивается при добавке 10—20% аprotонного диполярного растворителя⁹¹, при использовании чистого ГМФТ скорость

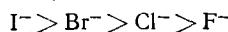
реакции для EtBr и BuBr возрастает соответственно в 21 и 54 раза. ДМСО представляет собой растворитель с менее заметным влиянием на скорость аналогичной реакции, которая проходит в нем с ускорением в 6,3 и 15 раз соответственно.

Реакции замещения

a. Связь углерод — галоид. Реакция обмена галоид — галоид

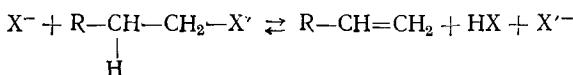


приводит к нуклеофильному замещению X' на X, но результат реакции зависит от природы протонного или аprotонного растворителя³. В протонных растворителях существенной является специфическая сольватация галоида в галоидных алкилах за счет образования водородной связи. Сольватация сильнее для малых анионов, так что нуклеофильность галоид-анионов оказывается обратной их основности:



В аprotонных диполярных растворителях, наоборот, нуклеофильность и основность анионов совпадают.

В ГМФТ реакции обмена часто конкурируют с реакциями элиминирования:



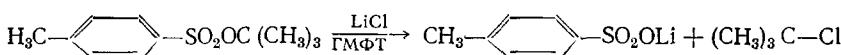
В табл. 11 представлены результаты обмена для реакции $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{Br} + MX$ ⁹².

Превращение $\text{RBr} \rightarrow \text{RCI}$ осуществлено при действии LiCl в то время, как для такого обмена в основном известны реакции с применением галоидных солей металлов подгрупп 1б и 2б. Превращение $\text{RBr} \rightarrow \text{RI}$ происходит при действии KI с выходом 73%.

В ГМФТ F^- и Cl^- являются особенно сильными основаниями и при действии на вторичные бромиды способны вызывать элиминирование HBr (табл. 12)⁹².

С целью увеличения глубины элиминирования для нейтрализации выделяющейся HBr применяют Li_2CO_3 . Метод хорош для получения олефинов.

Тозилаты третичных спиртов не образуют олефинов при взаимодействии с LiCl в ГМФТ (даже на холодау очень быстро происходит реакция обмена)⁹²:



На направление реакции большое влияние оказывает температура; температура $\sim 60^\circ$ способствует замещению, при $100-110^\circ$ — доминирует элиминирование.

b. Связь углерод — кислород. В табл. 13 представлены результаты алкилирования с образованием продуктов замещения по кислороду⁷⁰.

Основной характер анионов RO^- проявляется в различных реакциях элиминирования: образование эпоксида, образование олефина, октена-1 и бутадиена при взаимодействии EtONa и BuONa с $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{Br}$.

Реакция ацилирования с выходом 40% должна улучшаться в смеси ГМФТ и неполярного растворителя.

c. Связь углерод — азот. В табл. 14 представлены результаты алкилирования с образованием продуктов замещения по азоту⁷⁰.

ТАБЛИЦА II

MX	Растворитель	°C	Продолжительность реакции	Замещение, %	Элиминирование, %	Неизрасходовано бромида, %
LiF	ГМФТ—ТГФ	65	7 час. 15 мин.	3	0	68
LiF	ГМФТ *	160—180	9 час. 30 мин.	15,5	53,5	0
LiF	ГМФТ	100	36 час.	1	32	46
LiF+Li ₂ CO ₃	ГМФТ	100—110	36 час. 30 мин.	0	51,5	5,5
LiCl	ГМФТ—ТГФ	65	9 час. 15 мин.	72	6,5	10
LiCl	ГМФТ*	160—240	5 час.	0	25	0
LiCl	ГМФТ	90	48 час. 30 мин.	34	49	17
LiCl+Li ₂ CO ₃	ГМФТ	100	48 час.	41,5	0	30
LiCl+C ₇ H ₁₅ Cl	ГМФТ	100	11 час. 30 мин.	1	82	
NaF	ГМФТ—ТГФ	65	10 час.	0,8	0	78
NaF	ГМФТ	90	10 час.	0	9	87
NaF+Na ₂ CO ₃	ГМФТ	100	10 час. 20 мин.	0	62	6
NaCl	ГМФТ	90	9 час. 20 мин.	7	0	84
KF	ГМФТ—ТГФ	65	9 час.	5	0	45
KF	ГМФТ	100	10 час. 30 мин.	1	2	84
KI	ГМФТ—ТГФ	65	9 час. 45 мин.	41	0	3
KI	ГМФТ	110	10 час. 20 мин.	73	0,5	8
Cu ₂ Cl ₂	ГМФТ—ТГФ	65	9 час. 45 мин.	22	0	53
u ₂ Cl ₂	ГМФТ	100	47 час. 30 мин.	30	19	3

* Отгонка по мере получения.

ТАБЛИЦА 12

MX	Растворитель	°C	Продолж. реакции	Замещение, %	Элиминир., %	Неизрасх., %
LiF	ГМФТ	90—100	8 ч. 50 м.	0	74	11,5
LiCl	ГМФТ—ТГФ	65	9 ч. 20 м.	10	27	33
LiCl	ГМФТ	90	10 ч. 10 м.	13	73,5	9
LiCl+Li ₂ CO ₃	ГМФТ	90	10 час.	7	79	4

Очень быстрая реакция в ГМФТ наблюдается при взаимодействии азидов щелочных металлов и первичных бромидов с образованием органических азидов:



Реакция для *n*-BuBr в ДМФ и ДМСО по сравнению с ГМФТ протекает медленнее. Энергия активации для этой реакции в апротонных диполярных растворителях равна 15—17 ккал/моль, в ГМФТ — 13,5 ккал/моль.

г. *Связь углерод — углерод*. Реакции алкилирования в ГМФТ протекают с образованием карбанионов, изучение которых представляет большой интерес. С высокими выходами протекают реакции в смеси ГМФТ и неполярного растворителя при использовании солей щелочных металлов или солей магния. Так, при реакции



возможно образование нитрилов с выходом 90% ⁹³.

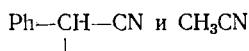
ТАБЛИЦА 13

Соединение	Агент, содержащ. Na	Растворитель	Реагент	Образ. продукт	Выход, %
BuOH	NaH	ГМФТ	PhCH ₂ Cl	BuOCH ₂ Ph	89
BuOH	NaH	ТГФ	PhCH ₂ Cl	BuOCH ₂ Ph	30
<i>tert</i> -BuOH	NaH	ТГФ—ГМФТ	PhCH ₂ Cl	<i>tert</i> -BuOCH ₂ Ph	67
CH ₂ =CH—CH ₂ OH	NaH	То же	C ₈ H ₁₇ Br	C ₈ H ₁₇ OCH ₂ CH=CH ₂	54
CH ₂ OH—CH ₂ OH	NaH	» »	PhCH ₂ Cl	(PhCH ₂ OCH ₂) ₂	71
EtOCH ₂ —CH ₂ OH	NaH	» »	EtI	EtOCH ₂ —CH ₂ OEt	68
HO(CH ₂) ₃ OH	NaH	» »	EtBr	EtO(CH ₂) ₃ OEt	61
HO(CH ₂) ₃ OH	NaH	» »	PhBr	PrO(CH ₂) ₃ OPr	40
PhOH	NaH	» »	PhCH ₂ Cl	PhOCH ₂ Ph	колич.
PhOH	NaH	» »	BuCl	PhOC ₄ H ₉	86
PhOH	NaH	» »	C ₆ H ₁₃ Br	PhOC ₆ H ₁₃	96
PhOH	NaH	» »	Br(CH ₂) ₃ Br	PhO(CH ₂) ₃ OPh	колич.
PhOH	NaH	» »	Br(CH ₂) ₄ Br	(PhOCH ₂ CH ₂) ₂	колич.
Me ₂ C(OH)CH ₂ Br	NaNH ₂	ГМФТ		Me ₂ C—CH ₂ O	57
EtCOOH	NaH	ТГФ+ГМФТ	C ₂ H ₅ COCl	EtCOOCOEt	40
C ₅ H ₁₁ COOH	NaH	—	EtI	C ₅ H ₁₁ COOEt	76
O=C OK OK	NaH	ГМФТ	PhCH ₂ Cl	O=C OCH ₂ Ph OCH ₂ Ph	67

ТАБЛИЦА 14

Соединение	Агент, содержащ. Na	Растворитель	Реагент	Образующийся продукт	Выход, %
PhNH ₂	NaNH ₂	ГМФТ	EtI	PhNHEt+PhN(Et) ₂	
PhNH ₂	NaNH ₂	То же	EtBr	PhN(Et) ₂	87
PhNH ₂	NaNH ₂	» »	PhBr	Ph ₃ N	21
PhNHCH ₃	NaNH ₂	» »	BuI	PhN(CH ₃)(C ₄ H ₉)	70
Ph ₂ NH	NaNH ₂	» »	Et ₂ SO ₄	Ph ₂ NEt	85
Индол	NaNH ₂	» »	Бензил-Cl	Бензил-1-индол	81
Карбазол	NaH	ТГФ	MeI	Ме-9-карбазол	колич.
Фентиазин	NaH	ТГФ	MeI	Ме-10-фентиазин	колич.
То же	NaH	ГМФТ	MeI	То же	84
» »	NaNH ₂	То же	MeI	» »	коляч.
» »	NaNH ₂	» »	Me ₂ SO ₄	» »	коляч.
CH ₃ CONH ₂	NaNH ₂	» »	PhCH ₂ Cl	CH ₃ CONHCH ₂ Ph	слабо
EtOCNH ₂	NaNH ₂	» »	BuBr	EtOCONHBu	слабо
CH ₃ —CONHPh	NaNH ₂	» »	EtI	CH ₃ CONPhEt	коляч.
Фталимид	NaH	» »	Br(CH ₂) ₄ Br	Дифталимидо-1,4-бутан	коляч.
То же	K ₂ CO ₃	» »	—	—	коляч.
» »	K ₂ CO ₃	» »	BrCH ₂ COCH ₃	N-Ацетонилфталимид	80
» »	NaNH ₂	» »	BrCH ₂ COPh	N-Фенацилфталимид	77
Сахарин	NaH	ТГФ	PhCH ₂ Cl	2-Бензилсахарин	50
То же	NaH	ГМФТ	—	—	50

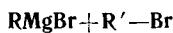
Различные нитрилы можно получить и при алкилировании других нитрилов⁹⁴:



1. Конденсация с магнийорганическими соединениями

Алифатические магнийорганические соединения не вступают в реакцию с галоидными соединениями $\text{R}'\text{X}$, в которых X мало подвижен, в алифатических эфирах и даже в ТГФ, но эти же реакции успешно проходят в ГМФТ⁹⁵ (табл. 15).

ТАБЛИЦА 15



$\text{R}-$	$\text{R}'-$	$\text{R}-\text{R}'$	выход ТГФ, %	выход ГМФТ, % см. ^{1,2}
$n\text{-C}_4\text{H}_9-$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}-$	$n\text{-C}_{11}\text{H}_{24}$	8	42
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	30	29
$n\text{-C}_6\text{H}_{11}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	10	55
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	58	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}-$	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{15}$	71	43
C_6H_5-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	20	20
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-$	$n\text{-C}_5\text{H}_{11}-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_5\text{H}_{11}$	0	43
$\text{C}_6\text{H}_6\text{C}\equiv\text{C}-$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	(60)	66

Магнийорганические производные индена⁹⁶ (см. табл. 16), флуорена⁹⁶ (см. табл. 17).

Реакции с магнийорганическими производными α -пиколинов (см. табл. 18).

В этих условиях с удовлетворительными выходами можно провести реакции конденсации между насыщенными магнийорганическими соединениями и галоидными алкилами; насыщенными магнийорганическими соединениями и галоидными алкинами; Mg-алкинами и галоидными алкилами.

Взаимодействие магнийорганических соединений (кроме ароматических реагентов Гриньяра) с бромистым винилом приводит к элиминированию HBr.

2. Конденсация с производными щелочных металлов

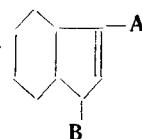
В табл. 19 представлены некоторые примеры⁷⁷.

Бромистый алкил не реагирует сmonoацетиленидом Na в ТГФ, но такое взаимодействие возможно в апротонных диполярных растворителях, в частности, в ДМФ⁹⁷. В ГМФТ⁹⁸ подобная конденсация протекает с выходом 60—70% (см. табл. 20)⁹⁸.

Однако возможно проведение таких реакций и в ТГФ с 10%-ной добавкой ГМФТ, что способствует уменьшению доли реакций элиминирования. Особенно хорошо проходит реакция с первичными галоидными производными (бромидами, хлоридами) и тозилатами, а также в случае использования в качестве растворителя жидкого аммиака, где эти реагенты менее растворимы. В ГМФТ ион $\text{CH}\equiv\text{C}^-$ представляет собой сильное основание и вызывает значительное элиминирование в случае вторичных и третичных галогенидов и тозилатов. Некоторые из полученных производных ацетиlena приведены в табл. 21⁹⁸.

ТАБЛИЦА 16*

Магнийорганические производные индена

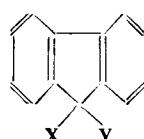


Магнийорганические соединения	Углеводород	Соединение антагонист	Продукт реакции	Выход, %
<i>i</i> -PrMgCl	Инден	C ₂ H ₅ I	A=C ₂ H ₅ B=H	62
<i>i</i> -PrMgCl	То же	Et ₂ SO ₄	A=C ₂ H ₅ B=H	92
<i>i</i> -PrMgCl	» »	C ₄ H ₉ I	A=C ₄ H ₉ B=H	82
<i>i</i> -PrMgCl	» »	C ₄ H ₉ Tos	A=C ₄ H ₉ B=H	64
Et ₂ NMgCl	» »	C ₄ H ₉ I	A=C ₄ H ₉ B=H	77
<i>i</i> -PrMgCl	» »	BrCH ₂ CH=CH ₂	B=H	69
<i>i</i> -PrMgCl	» »	CH ₃ CH—CH ₂ O	A=—CH ₂ CH=CH ₂ B=H	46
<i>i</i> -PrMgCl	» »	C ₂ H ₅ OCH ₂ Cl	B=H	40
<i>i</i> -PrMgCl	» »	ТГФ	B=H	51
<i>i</i> -PrMgCl	Бутилинден	C ₄ H ₉ I	A=B=C ₄ H ₉	—
<i>i</i> -PrMgCl	То же	CO ₂ с последующей этирификацией	A=C ₄ H ₉ B=COOC ₂ H ₅	—

* В % показано, что в ГМФТ RMgX metallирует производные индена и флуорена. Дальнейшее взаимодействие образовавшихся магнийорганических соединений с электрофильными агентами для индена может происходить с переносом реакционного центра. Прим. ред.

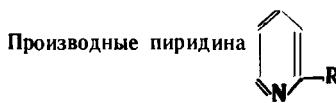
ТАБЛИЦА 17

Производные флуорена



Магнийорганические соединения	Углеводород	Соединение антагонист	Продукт реакции	Выход, %
<i>i</i> -PrMgCl	Флуорен	C ₂ H ₅ I	X=H, Y=C ₂ H ₅	72
Et ₂ NMgCl	То же	C ₂ H ₅ I	X=H, Y=C ₂ H ₅	75
<i>i</i> -PrMgCl	» »	Br—CH ₂ —CH=CH ₂	X=H Y=CH ₂ —CH=CH ₂	57
<i>i</i> -PrMgCl	» »	CO ₂	X=H, Y=CO ₂ H	81
Et ₂ NMgCl	Et-9-флуорен	C ₂ H ₅ I	X=Y=C ₂ H ₅	—
<i>i</i> -PrMgCl	То же	C ₄ H ₉ I	X=C ₂ H ₅ , Y=C ₄ H ₉	20
<i>i</i> -PrMgCl	» »	CO ₂	Y=CO ₂ H, Y=Et	слабо

ТАБЛИЦА 18



Растворитель Mg-произв. α-николинов	Набор реагентов	Значение R	Выход, %
ТГФ	C ₄ H ₉ I	C ₅ H ₁₁	66
ТГФ	BrCH ₂ —CH=CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	69
Эфир — ГМФТ	BrCH ₂ CH=CH ₂	CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	40
ТГФ	BrCH ₂ C≡CH	CH ₂ CH ₃ C≡CH	30
Эфир	PhCHO	CH ₂ CHOH—Ph	48
Эфир — ГМФТ	PhCHO	CH ₂ CHOH—Ph	69
ТГФ	PhCHO	CH ₂ CHOH—Ph	71
Эфир — ГМФТ	CH ₃ COC ₅ H ₁₁	CH ₂ —C—(CH ₃)C ₅ H ₁₁	36
		OH	
ТГФ	CH ₃ COC ₅ H ₁₁	CH ₂ C—(CH ₃)C ₅ H ₁₁	50
		OH	

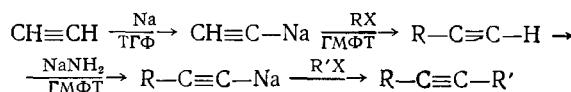
Подобным образом можно получить алкены, содержащие триалкилгермильную группу⁹⁹ с выходом 60%:



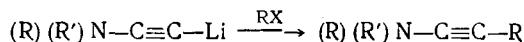
Тот же метод позволяет получить в мягких условиях дизамещенные производные алкинов¹⁰⁰ (табл. 22).

В способе А используют NaH в ТГФ, если последующей реакцией является карбоксилирование или алкилирование.

В способах В и С активным реагентом является NaNH₂ в ГМФТ на холода

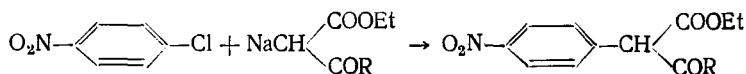


Аналогично можно получить замещенные инамины⁸⁴, используя RX или тозилаты



В табл. 23 и 24 приведены данные по алкилированию различных соединений¹⁰¹.

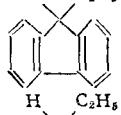
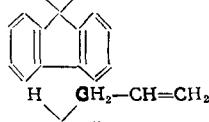
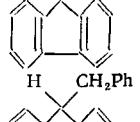
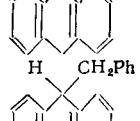
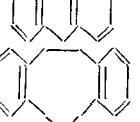
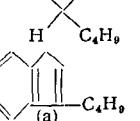
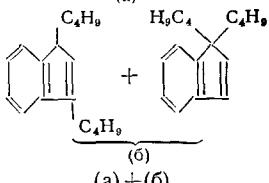
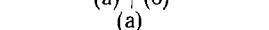
Нуклеофильное ароматическое замещение ускоряется в аprotонных диполярных растворителях. Однако это имеет место только в реакциях галоидбензолов. Так, с хорошими выходами арилируют Na-малоновый и Na-ацетоуксусный эфир 2-нитро- и 4-нитрохлорбензолы или их производные¹⁰²:



где R = OEt, CH₃

Наиболее быстро реакция идет в ГМФТ; сравниваемые растворители можно расположить в следующий ряд: ГМФТ > ДМСО > ДМФ.

ТАБЛИЦА 19

Углеводород	Металлирующий агент	Реагент	Продукт реакции	Выход, %
PhCH ₂ Ph	NaH	CO ₂	Ph ₂ CHCOOH	33
PhCH ₂ Ph	NaNH ₂	Br(CH ₂) ₄ Br	Ph ₂ CH(CH ₂) ₄ CHPh ₂	87
PhCH ₂ Ph	NaNH ₂	ClCH ₂ CH ₂ — N O	Ph ₂ CHCH ₂ CH ₂ — N O	70
PhCH ₂ Ph	NaCH ₂ Ph	CO ₂	Ph ₂ CHCOOH	50
PhCH ₂ Ph	NaCH ₂ CH=CH ₂	CO ₂	Ph ₂ CHCOOH	33
Флуорен	NaH	EtI		67
То же	NaH	EtI*		80
«	NaH	BrCH ₂ CH=CH ₂ *		55
9, 10-Дигидроантрацен	NaH	PhCH ₂ Cl		90
То же	NaCH ₂ Ph	PhCH ₂ Cl		50
	NaNH ₂	BuI		68
Инден	NaH	BuI*		—
То же	NaH LiH	BuI		61

* Среда ТГФ

В ГМФТ реакция в отличие от реакции, проводимой в ДМФ, не приводит к частичной замене Cl на NMe₂. Особое увеличение скорости реакции в ГМФТ отмечено в присутствии меди ¹⁰³:

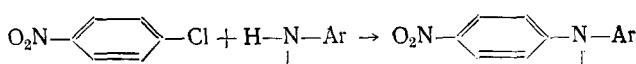


ТАБЛИЦА 20

RX	Растворитель	Температура реакции, °C	Дальнейшее нагревание	Продукт реакции	Выход, %
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ Br	ДМФ+ТГФ	40	50° 4 часа	C ₇ H ₁₅ C≡CH	52
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ Br	ДМФ+ТГФ	20	100° 4 часа	C ₆ H ₁₁ C≡CH	47
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ Br	ГМФТ	5	40° 1 час 30мин.	C ₇ H ₁₅ C≡CH	65,6
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ Br	10мл+ГМФТ	20	40° 3 часа	C ₇ H ₁₅ C≡CH	72
<i>n</i> -C ₆ H ₁₁ Br	ГМФТ	20		C ₆ H ₁₁ C≡CH	57
Br—(CH ₂) ₆ —Br	ГМФТ	20	40° 3 часа	HC≡C(CH ₂) ₆ C≡CH	71
C ₆ H ₅ CH=CHCH ₂ Cl	ГМФТ	—50	0° 2 часа	C ₆ H ₅ (CH=CH) ₃ C ₆ H ₅	8
C ₄ H ₉ OTos	ГМФТ	0	50° 3 часа	C ₄ H ₉ C≡CH	77
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ Cl	ГМФТ	20		C ₇ H ₁₅ C≡CH	60
<i>n</i> -C ₁₂ H ₂₅ Br	ГМФТ	10	70° 3 часа	C ₁₂ H ₂₅ C≡CH	72,6

ТАБЛИЦА 21

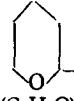
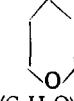
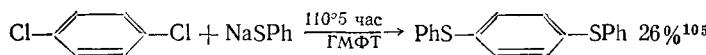
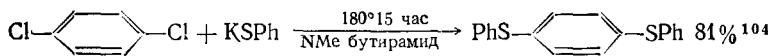
RX	Раство- ритель	Температу- ра реакции, °C	Дальнейшее нагревание	Продукты реакции	Выход, %
C ₄ H ₉ OCH ₂ Cl	ГМФТ	5	40° 2 часа	C ₄ H ₉ OCH ₂ C≡CH	32
C ₄ H ₉ OCH ₂ Cl	ГМФТ	—40	5° 8 час.	C ₄ H ₉ OCH ₂ C≡CH	12,5
C ₄ H ₉ OCH ₂ Cl	ТГФ	20	75° 1 час	C ₄ H ₉ OCH ₂ C≡CH	18
 O(CH ₂) ₄ Cl	ГМФТ	20	50° 2,5 час.	 O(CH ₂) ₄ C≡CH	47
(C ₂ H ₅ O) ₂ CH(CH ₂) ₃ Cl	ГМФТ	20	40—50° 1 час	(C ₂ H ₅ O) ₂ CH(CH ₂) ₃ C≡CH	47

ТАБЛИЦА 22

Алкин	Способ	Реагент	Продукт	Выход, %
Ацетилен	C	BuBr	BuC≡C—Bu	50
Гексин	B	BuBr	BuC≡C—Bu	74
То же	B	AmBr	C ₄ H ₉ C≡C—C ₅ H ₁₁	77
» »	B	ClCH ₂ OEt	C ₄ H ₉ C≡C—CH ₂ OEt	64
» »	A	Br(CH ₂) ₄ Br	BuC≡C(CH ₂) ₄ C≡CBu	63
» »	A	Br(CH ₂) ₃ Cl	BuC≡C(CH ₂) ₃ Cl	51
Гептин	A(NaH)	BuI	C ₅ H ₁₁ C≡C—C ₄ H ₉	47
То же	A	BuI	C ₅ H ₁₁ C≡C—C ₄ H ₉	64
» »	A	C ₇ H ₁₅ Br	C ₅ H ₁₁ C≡C—C ₇ H ₁₅	79
» »	A	C ₄ H ₉ C≡C(CH ₂) ₃ I	C ₅ H ₁₁ C≡C(CH ₂) ₃ C≡CBu	72

Очень медленно проходит реакция с *p*-дихлорбензолом:



Несколько примеров реакций арилирования бром- и хлорбензолом в достаточно мягких условиях и с удовлетворительными выходами приведено в^{70, 106}. Реакции должны протекать по механизму отщепления

ТАБЛИЦА 23

Металлируемое соединение	Агент	Растворитель	Реагент	Полученное соединение	Выход, %
PhCH ₂ COOH	NaNH ₂	TГФ+ГМФТ	<i>t</i> -PrI	Ph—CH—COOH CH(Me) ₂	60
PhCH ₂ COOH	NaNH ₂	TГФ	PhCH ₂ Cl	Ph—CH—COOH CH ₂ —Ph	70
PhCH ₂ CN	NaH	ГМФТ	PhCH ₂ Cl	Ph—CH—CN+PhC—CN CH ₂ —Ph (CH ₂ Ph) ₂	
PhCH ₂ CN	NaNH ₂	То же	PhCH ₂ Cl	Ph—CH—CN PhC—CN CH ₂ —Ph (CH ₂ Ph) ₂	
PhCH ₂ CN	NaH	«	BuI	Ph—CH—CN Bu	86
PhCH(CN) ₂ Bu	NaH	«	BuI	PhCCN Bu ₂	95

присоединения, хотя промежуточное образование дегидробензола доказано не было.

В табл. 25 представлены результаты некоторых реакций ¹⁰⁶.

3. Алкилирование амбидентных ионов

Относительная реакционная способность различных нуклеофильных центров амбидентных ионов к настоящему времени достаточно изучена. В зависимости от природы катиона, алкилирующего агента или растворителя, алкилирование проходит с образованием различных продуктов. Относительно роли ГМФТ имеется еще немного сведений *.

При изучении взаимодействия бромистого этила с фенолятом и β -нафтолятом натрия было показано, что процент О-алкилированных продуктов увеличивается с увеличением основности растворителя ^{107 **} (см. табл. 26).

О механизме реакции приведены сведения в статье ³. Как следует из наших данных, алкилирование в ГМФТ происходит преимущественно с образованием О-продуктов (86—100%) ⁷⁰.

При алкилировании пиррола в основном растворителе идет образование N-алкилированных продуктов (по более электроотрицательному элементу) ¹⁰⁸. При взаимодействии PhCH₂Cl с Na-индолом в ГМФТ получается N-бензилиндол с выходом 81% ⁷⁰.

В протонных растворителях (спиртовые щелочи) еноляты кетонов образуют в основном продукты С-алкилирования ¹⁰⁹. Недавно было показано ¹¹⁰, что в среде аprotонных диполярных растворителей преобладают продукты О-алкилирования — эфиры енолов:

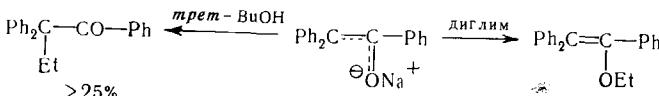
* По вопросу влияния ГМФТ на алкилирование енолятов ацетоуксусного эфира и ацетилацетона см. ^{106, 107}. Прим. ред.

** Авторы ¹⁰⁷ объясняют измененные отношения О- и С-продуктов эффектом селективной сольватации — образованием фторированным спиртом сильных Н-связей. Прим. ред.

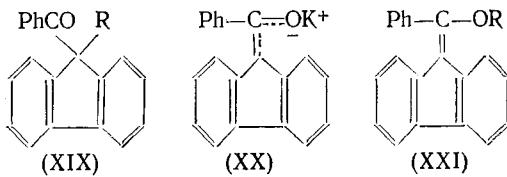


В качестве алкилирующего агента использовали Et_3OBF_4 или алкилсульфаты¹¹⁰ (табл. 27).

О влиянии растворителя на направление алкилирования Na-кетонов впервые упоминается при обсуждении реакции EtBr с Na-дифенилацетофероном¹¹¹:



C- и O-производные (XIX и XXI) были получены при алкилировании K-енолята (XX) в различных растворителях, в том числе и в ГМФТ¹¹² (табл. 28).



В качестве алкилирующего агента использовали бромистый изопропил.

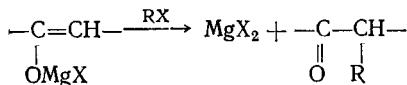
Данные табл. 28 показывают, что в ГМФТ, способном к значительной сольватации щелочных катионов, выход эфира енола значительно увеличивается.

Более слабые основания, такие как магнийорганические соединения, реагируют с енолизирующими кетонами в присутствии ГМФТ с образованием Mg-производных енольной формы с высоким выходом¹¹³.

В табл. 29 приведены данные по взаимодействию различных магнийорганических соединений с дизопропилкетоном¹¹³.

При действии $n\text{-BuMgBr}$ при 55° нижеприведенные кетоны подвергаются значительной енолизации¹¹³: бутанон (75%), 2,4-диметил-пентанон-3 (95%), циклогексанон (90%).

Mg-еноляты в ГМФТ алкилируются по углероду алкилсульфатом, тозилатом и иодистым метилом, что невозможно в малополярных растворителях¹¹⁴:

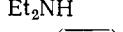
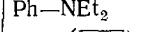
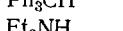
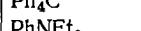
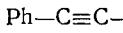
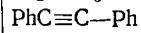


При наличии сильно сольватированных катионов (щелочные производные) происходит N-алкилирование, приводящее к образованию имино-Na-енаминов¹¹⁵ (табл. 30).

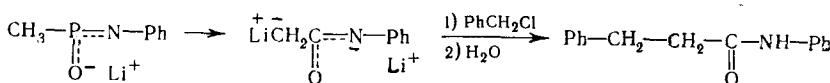
Следует отметить, что с EtI образуются с высоким выходом C-алкилированные производные.

При действии достаточно сильного основания амбидентный анион способен к образованию дианиона. Так, ацеталид был количественно алкилирован по азоту после добавления в ГМФТ амида натрия⁷⁰. Та же реакция в жидким аммиаке приводит к образованию моноаниона, но в

ТАБЛИЦА 25

Ph—X	Реагент	Полученный продукт	Выход, %
PhBr	EtSH	Ph—S—Et	52
PhBr	<i>n</i> -BuSH	Ph—S—Bu	66
PhBr	PhSH	Ph—S—Ph	40
PhBr	Ph—CH ₂ —SH	Ph—S—CH ₂ —Ph	12
PhBr	Et ₂ NH	Ph—NEt ₂	65
PhBr	HN 	PhN 	74
PhBr	Ph—NH—CH ₃	PhNCH ₃ —	55
PhBr	Ph—C≡C—H	Ph—C≡C—Ph	45
PhBr	Ph ₃ CH	Ph ₄ C	57
PhCl	Et ₂ NH	PhNEt ₂	30
PhCl	HN 	Ph—N 	84
PhCl	Ph—NH—CH ₃	Ph ₂ NCH ₃	55
PhCl	Ph—C≡C—H	PhC≡C—Ph	40
PhCl	Ph—CH ₂ —CN	Ph—CH—CN	60
PhF	HN 	PhN 	80
PhF	HNEt ₂	Ph—NEt ₂	65

избытке *n*-BuLi в эфире или ТГФ образуется дианион, и алкилирование происходит с образованием С-производных¹¹⁶:



Аналогичные результаты можно получить с метансульфонамидаами¹¹⁷.

4. Образование циклопропановых соединений и стереохимия

Циклопропановые соединения могут быть получены конденсацией ненасыщенных соединений (эфиров, нитрилов, кетонов) с карбанионами, образующимися из различных α -галоидопроизводных (эфиров, нитрилов, кетонов).

ТАБЛИЦА 26

Растворитель	Алкилирование	
	C-производное, %	O-производное, %
CH ₃ OH	35	65
CF ₃ CH ₂ OH	93	7

На образование этих соединений огромное влияние оказывает растворитель; так, следующая реакция идет с получением *цис*-изомера в бензole и *транс*-изомера в ГМФТ:

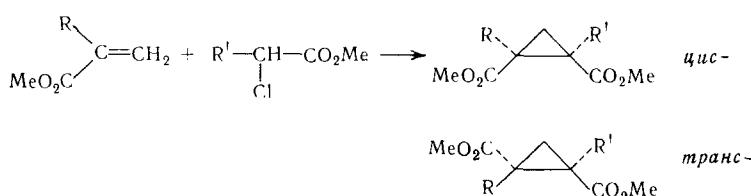


ТАБЛИЦА 27

Кетон	Цикло-гексанон	Цикло-гексанон	Ацетофенон	Ацетил-ацетон	Ацетоуксусн. эфир
Растворитель	ДМЭ	ДМСО	ДМСО	ДМСО	ДМСО
Непревращенный продукт, %	32	11	16	13	0
Эфир енола, %	24	71	68,5	71	75
Другие продукты*, %	44	18	15,5	16	25

* С-производные и поли-O и С-производные. ДМЭ — 1, 2-диметокситан; ГМФТ не использовался.

ТАБЛИЦА 28

Растворители	Дизэлектрическая постоянная, ε	Алкилирование	
		С-производные, %	O-производные, %
Протонные			
трет.-BuOH	10—11	96	4
EtOH	24—55	83	17
MeOH	32—33	82	18
Апротонные			
Диглим	7—7,5	61	39
TГФ	7—7,5	90	10
ГМФТ	29—30	44	56
ДМСО	45—49	72	28

ТАБЛИЦА 29

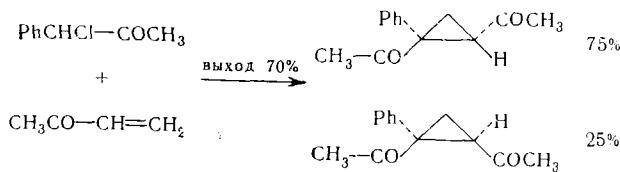
Магнийорганическое соединение	Енолизация	Восстановление	Присоединение
CH ₃ MgBr	33	0	66
EtMgBr	100	следы	следы
Et ₂ Mg	40	следы	60
n-BuMgBr	100	0	следы
(n-Bu) ₂ Mg	60	следы	40
i-PrMgBr	100	0	0
(i-Pr) ₂ Mg	100	0	0

В табл. 31 приведены некоторые количественные данные по образованию *цис*- и *транс*-изомеров различных циклопропановых производных в бензole и смеси бензол — гексаметапол ^{118, 119}.

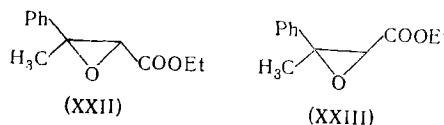
Аналогичный эксперимент был проведен и с α -хлорсодержащими кетонами. Высокая реакционная способность карбаниона, образующегося в ГМФТ позволила использовать α -галоидные кетоны в качестве источника водорода в α' и дала возможность этой реакции конкурировать с реакцией Фаворского; использовать метилвинилкетон, который в обычных условиях полимеризуется, прежде чем вступает в реакцию.

Реакции метилвинилкетона с различными агентами и их выходы приведены в табл. 32 ¹²⁰.

В результате проведенных исследований была уточнена стереохимия следующей реакции конденсации:



Нужно отметить реакцию Дарзана между ацетофеноном и этиловым эфиром хлоруксусной кислоты¹²¹. В ГМФТ реакция проходит с образованием преимущественно изомера (XXII) (табл. 33):



Реакция между ацетофеноном и хлорацетонитрилом приводит к образованию эпоксидов (XXIV) и (XXV):

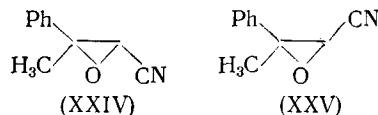


ТАБЛИЦА 30

Растворитель Основание Имин	Диэтилциллоэольв Гидрид натрия Анил ацетофенона			ГМФТ, амид натрия									
	N-этилциклогексакон имин	N-этил	диэтил- имин	кетон	Et ₃ BOF ₄	Et ₂ SO ₄	EtI	Et ₃ BOF ₄	Me ₂ SO ₄	EtI	Et ₃ BOF ₄	Et ₂ SO ₄	EtI
Алкилирующий агент	Et ₃ BOF ₄	Et ₂ SO ₄	EtI	Et ₃ BOF ₄	Me ₂ SO ₄	EtI	Et ₃ BOF ₄	Et ₂ SO ₄	EtI	Et ₃ BOF ₄	Et ₂ SO ₄	EtI	
Непрервращенные продукты	8	9	5	29	11	15	26	17	57	17	20	0	0
Енамин	88	49	5	53	75	17	29	57	57	57	0	0	0
C-Алкилированный продукт	4	42	90	18	10	56	42	26	71	26	71	0	0
Полиалкилированный продукт	—	—	—	—	4	12	3	0	9	0	9	0	0

ТАБЛИЦА 31

Значение R	Выход, %	tранс-изомер	цик-изомер
C_6H_5			
R=R'=CH ₃	71	7	93
R=H, R'=CH ₃	70	17	83
R=R'=Et	55	0	100
R=H, R'=Ph	43	0	100
R=CH ₃ , R'=Ph	38	0	100
$\text{C}_6\text{H}_5 + \text{ГМФТ (50:50)}$			
R=R'=CH ₃	60	64	36
R=H, R'=CH ₃	70	90	10
R=R'=Et	67	75	25
R=H, R'=Ph	65	56	21
R=CH ₃ , R'=Ph	46	43	25

ТАБЛИЦА 32

$\text{CH}_3\text{---CO---CH=CH}_2$	$\text{ROOC---CHCl---COOR}$	73
	$\text{Ph---CHCl---COCH}_3$	70
	Ph---CHCl---COOR	58
	$\text{CH}_3\text{---CHCl---COCH}_3$	40
	$\text{CH}_3\text{CHCl---COOR}$	10

ТАБЛИЦА 33

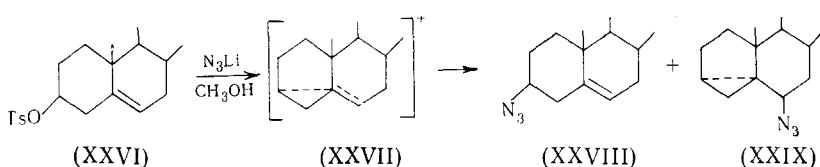
Растворитель	Основание	Время реакции, час.	Выход, %	XXII , %
Гексан	NaH	18	50	53
	NaH	8	25	50
Бензол	NaNH ₂	8	40	50
		1,5	30	51
ГМФТ	<i>трет.</i> -BuOK	8	57	48
	NaH	1,5	70	59

ТАБЛИЦА 34

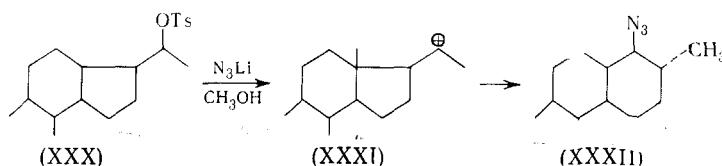
Растворитель	Основание	Время реакции, час.	Выход, %	XXIV, %
Бензол	NaNH ₂	1,5	5	58
	<i>трет.</i> -BuOK	—	50	64
<i>трет.</i> -BuOH	<i>трет.</i> -BuONa	—	60	63
ГМФТ- <i>трет.</i> -BuOH	<i>трет.</i> -BuOK	—	73	55
ГМФТ	NaH	—	62	45

В ГМФТ реакция проходит с хорошим выходом, но образуется приблизительно одинаковое количество изомеров.

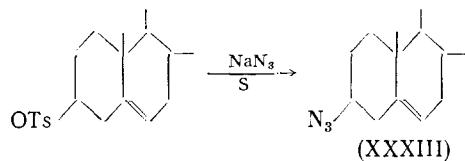
Другой пример влияния растворителя на механизм и стереохимию реакций можно провести из химии стероидов. В зависимости от типа растворителя (протонный или аprotонный) тозилат $3\beta\Delta_5$ (XXVI)¹²² и тозилат 20β (XXX)¹²³ при взаимодействии со щелочными азидами образуют различные продукты. Тозилат (XXVI) в метаноле через промежуточный карбониевый ион (XXVII) дает производные *i*-стерида (XXIX) (механизм $S_{N}1$).



Из тозилата (XXX) при перегруппировке промежуточного карбокатиона (XXXI) образуются производные *D*-гомо-XXXII:



В диполярных аprotонных растворителях подобные реакции проходят по механизму S_N2 с обращением конфигурации:



Выход продукта (XXXIII) увеличивается с увеличением основности растворителя S (табл. 35).

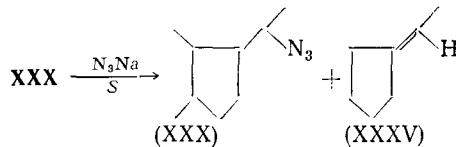
ТАБЛИЦА 35

Растворитель	ДМСО	N-метилпирролидон	ГМФТ
(XXXIII), %	30	71	93

ТАБЛИЦА 36

Растворитель	ДМСО	N-метилпирролидон	ГМФТ
(XXXIV), %	46	53	65

Тозилат (XXX) образует в основном азид-20 α (XXXIV) и вследствие элиминирования — небольшое количество производного (XXXV):



Выход продукта (XXXIV) также увеличивается с увеличением основности растворителя, как это видно из табл. 36.

Восстановление азидов LiAlH_4 с хорошими выходами приводит к соответствующим амино-стероидам.

Реакции элиминирования

Реакции элиминирования могут приводить к образованию карбенов, алкинов или аринов. Ранее отмечали, что в ГМФТ основной характер анионов выражен наиболее сильно, в результате чего реакции элиминирования часто сопровождают реакции нуклеофильного замещения (S_N2).

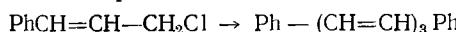
Для реакций, проходящих в ГМФТ, возможно элиминирование галогенводородных кислот и групп, связанных с серой, но систематические изучения подобных процессов еще не проведены. Под действием слабых оснований (магнийорганические соединения) винилгалоидные соединения в ГМФТ очень легко подвергаются элиминированию (табл. 37).

ТАБЛИЦА 37

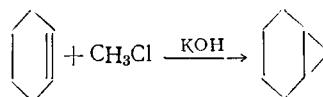
RMgX	Галоидвинил	Полученный продукт	Выход, %	Ссылки на литературу
<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ CCl=CHCl (<i>trans</i>)	C ₅ H ₁₁ C≡C—Cl + C ₅ H ₁₁ C≡C—C ₄ H ₉	14 10	124
<i>n</i> -C ₇ H ₁₅ MgBr	CHCl=CCl ₂	C ₇ H ₁₅ C≡C—Cl	48	125
<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ MgBr	PhCH=CHBr	PhC≡C—H	27	126
PhMgBr	PhCH=CHBr	PhC≡C—H	20	126

При действии H^- и NH_2^- ^{127, 128}, $\text{CH}\equiv\text{C}^-$ ¹²⁹ на различные соединения в ГМФТ можно получить соответствующие продукты элиминирования. Из табл. 38 видно, что некоторые из приведенных реакций проходят с хорошими выходами: получение цианциклогептана, получение ацетиленовых производных без перегруппировки и с перегруппировкой.

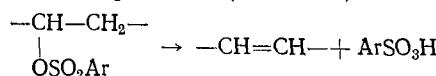
При действии такого сильного нуклеофила как NH_2^- на $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—Br}$ в смеси ГМФТ—бензол получен $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}$. Соединения, содержащие галоид в α -положении как в жидким амиаке, так и в гексаметаполе образуют стильтен или полиены. Аналогичное элиминирование наблюдается при действии $\text{CH}\equiv\text{C}^-$ на циннамилхлорид; в результате реакции получен 1,6-дифенил гексатриен-1,3,5¹²⁹:



Было показано, что эти реакции не проходят через образование карбенов, хотя в принципе их возникновение кажется возможным,— при взаимодействии CH_3Cl и KOH с циклогексеном в ГМФТ образуется норкаран¹³⁰:



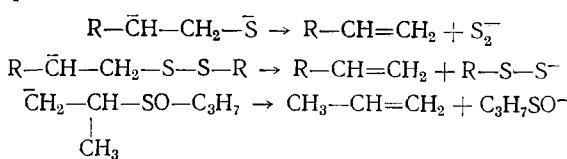
Могут подвергаться элиминированию также соединения, содержащие серу. Так, арилсульфонаты при нагревании образуют в апротонных ди-полярных растворителях олефины¹³¹ (табл. 39).



Циклогексилбензосульфонат при нагревании до 40° в присутствии NaNH_2 в ГМФТ образует циклогексен (58%)¹²⁸.

В гексаметаполе анион $\text{CH}\equiv\text{C}^-$ превращает $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OEt}$ в этоксиэтилен $\text{CH}_2=\text{CH—OEt}$ ¹²⁹.

При автоокислении тиолов, дисульфидов, сульфонов и сульфоксидов часто наблюдается нежелательная реакция β -элиминирования, приводящая к олефинам¹³²:



В протонных растворителях алифатические сульфоны с трудом разлагаются до олефинов (действие KOH требует температуру выше 200°), но те же соединения в ГМФТ подвергаются элиминированию при 80° , хотя реакция происходит медленно¹³³ (табл. 40).

В присутствии основания B^- ¹³⁴ ГМФТ способствует превращению дibenзилсульфида через промежуточно образующийся карбанион в стильтен:

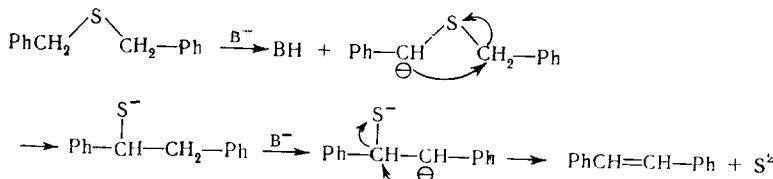
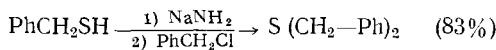


ТАБЛИЦА 38

Исходный продукт	Основной агент	Растворитель	Основной полученный продукт	Выход, %
	NaNH ₂	ГМФТ		58 (дибромированное соединение)
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaNH ₂	ГМФТ	непрореагировавший продукт C ₆ H ₅ CH ₂ Cl (C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ N в форме хлоргидрата	35—40
			C ₆ H ₅ CH=CH—C ₆ H ₅ - <i>транс</i>	32*
			C ₆ H ₅ CH=CH—C ₆ H ₅ - <i>транс</i>	—
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaNH ₂	ГМФТ ТГФ		50 (неочищенного 67)
C ₆ H ₅ CH ₂ Cl	NaH	ГМФТ	непрореагировавший C ₆ H ₅ CH ₂ Cl C ₆ H ₅ CH ₃ , C ₆ H ₅ CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CH=CHC ₆ H ₅ + не идентифициров.	65 —
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	NaNH ₂	ГМФТ бензол	(C ₆ H ₅ CH ₂) ₃ N	79**
C ₆ H ₅ CH ₂ Br	NaH	ГМФТ	C ₆ H ₅ CH ₂ —CH ₂ —C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CH ₃	62 (неочищенного 72) 16
	NaNH ₂	ГМФТ		87
	NaNH ₂	ГМФТ бензол		60
Cl—(CH ₂) ₃ —CN	NaNH ₂	ГМФТ		54
Cl—(CH ₂) ₃ —CN	NaH	ГМФТ		84
CH ₃ CHCl—(CH ₂) ₂ —CN	NaH	ГМФТ		31
Cl—(CH ₂) ₄ —CN	NaH	ГМФТ		40

и таким образом становится понятным, почему этот сульфид можно получить с высоким выходом в ТГФ.

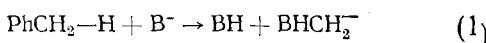


в то время, как в ГМФТ образуется значительное количество стильбена¹³⁵.

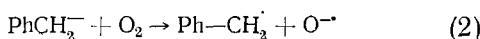
Реакции автоокисления анионов

Для большого числа соединений, образующих анионы, возможно успешное автоокисление при комнатной температуре¹³⁶. Реакции протекают особенно эффективно в ДМФ или ДМСО в присутствии *трет*-БиOK, используемого в качестве основания. Для окисления толуола возможен следующий механизм¹³⁷:

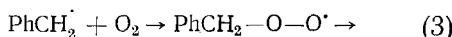
Образование карбаниона



Образование бензильного радикала



Образование перекисного радикала



Автоокисление проходит тем быстрее, чем быстрее образуется карбанион.

Возможность применения ГМФТ в качестве реакционноспособной среды в процессе автоокисления впервые отметил Уаллес. ГМФТ обладает преимуществами перед другими аprotонными диполярными растворителями по двум основным причинам.

1. Он не может давать карбанион; таким образом, его окисление невозмож но. Если проводить изотопный обмен в присутствии оснований между толуолом, меченым по группе CH₃ тритием и различными диполярными растворителями, то для осуществления такого обмена на 10% требуется следующее время¹³⁸ (табл. 41).

Из табл. 41 видно, что практически отсутствует обмен с ГМФТ, атомы водорода которого находятся в β-положении относительно группы P=O. ДМСО подвергается значительному автоокислению, которое возможно также для диглима и диоксан¹³⁹.

NaNH_2	ГМФТ	NaNH_2	ГМФТ	NaNH_2	ГМФТ	NaNH_2	ГМФТ
$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$	см. табл. 4	$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$	ГМФТ	$\text{H}_5\text{C}_3\text{—CH}=\text{CH—Br}$	ГМФТ	$\text{H}_5\text{C}_5\text{CH}=\text{CH—Br}$	ГМФТ
$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$		$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$		$\text{H}_5\text{C}_2\text{—N—CH}_2\text{—CBr=CH}_2$		$\text{H}_5\text{C}_2\text{—N—CH}_2\text{—CBr=CH}_2$	
$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$		$\text{H}_5\text{C}_6\text{—C}=\text{CHBr}$		$\text{H}_5\text{C}_2\text{—CH}_3\text{—CBr=CH}_2$		$\text{CH}_3\text{—}(\text{CH}_2)_5\text{—CBr=CH}_2$	

* Не содержит непрореагированного $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$.
** Выделено в виде хлориддата.

ТАБЛИЦА 39

Сульфонат	Растворитель	°С	Время, час.	Олефин	Выход, %
<i>p</i> -Циклогексил-толуол	ДМСО	90—95	5	Циклогексен	61
	ГМФТ	100	6	То же	62
2-Октилбензол	ДМСО	100—107	0,75	Октен	52
	ГМФТ	100	3	То же	61,5

ТАБЛИЦА 40

Реакция элиминирования (КОН/ГМФТ при 80°)

Реагент	Продукт	Время, час.	Выход, %
$(CH_3)_3C-S-S-C(CH_3)_3$	Изобутилен	20	36
$(CH_3)_3C-S-C(CH_3)_3$	Изобутилен	141	63
	Бутадиен	20	2
	Бутадиен	141	11
$i-C_3H_7-SO-C_3H_7$	Пропилен	150	1
$n-C_4H_9S-C_4H_9$	Изомеры бутена	141	28
		141	10

ТАБЛИЦА 41

Растворитель	Время, мин.
ДМСО	6
Диметилсульфон	12
N-Метил-2-пирролидон	48
Тетраметиленсульфоксид	420
ГМФТ	14000

ТАБЛИЦА 42

RSH (моли)	KOH/RSH	Растворитель	Превращ. RSH, %	Выход (а), RSO ₂ H, %	Выход (а) R ₂ S ₂ , %	°С	Время, час.
C ₆ H ₅ SH (0,025)	4	ГМФТ	99	90	6,4	23,5	12
C ₆ H ₅ SH (0,025)	4	ДМФ	100	91	4,7	23,5	22
C ₆ H ₅ SH	4	ГМФТ	98	92,5	3,8	80	29
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SH (0,025)	4	ГМФТ	100	80	21	23,5	24
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SH (6) (0,025)	4	ГМФТ	99	95	4,5	80	24
<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ SH (0,025)	4	ГМФТ	100	94	6,4	80	24
<i>o</i> -HOOC-C ₆ H ₄ SH (0,025)	4	ГМФТ	99	96	4,6	80	24
(CH ₃) ₃ CSH (0,024)	4	ГМФТ	99	71,6	25	23,5	12
1-C ₁₆ H ₃₃ SH (0,025)	4	ГМФТ	91,6	38,4	55,6	23,5	24
1-C ₁₆ H ₃₃ SH (0,025)	4	ГМФТ	97,5	96	0,5	80	21
(C ₆ H ₁₁) ₃ CSH	4	ГМФТ	100	62,5	37,4	80	42

(а) Моль продукта/теорет. моль × 100.

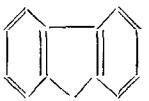
(б) *o*-Сульфобензойная кислота не образуется.

ТАБЛИЦА 43

R_2S_2	(моль)	Раствори-тель	Основа-ние	Снов. R_2S_2	$^{\circ}C$	Пре-вращ. R_2S_2 , %	Выход, RSO_3H , %	Выход, RSH , %	Время, час.
<i>n</i> -Bu ₂ S ₂	(0,0125)	ГМФТ	KOH	8	23,5	98	92,3	3	41
<i>n</i> -Bu ₂ S ₂	(0,0125)	ГМФТ	KOH	8	80	96	97	0	45
<i>n</i> -Bu ₂ S ₂	(0,0125)	ДМФ	KOH	8	23,5	87,7	88,1	0	45
<i>n</i> -Bu ₂ S ₂	(0,0125)	ГМФТ	NaOH	8	80	95	94,2	0,9	35
(C ₆ H ₅) ₂ S ₂	(0,0125)	ГМФТ	KOH	8	23,5	97,7	88,1	—	22
(C ₆ H ₅) ₂ S ₂	(0,0125)	ГМФТ	KOH	8	80	98	99	0	22,5
(C ₆ H ₅) ₂ S ₂	(0,0125)	ДМФ	KOH	8	23,5	98,5	90	0,3	40
(o-CH ₃ —C ₆ H ₄) ₂ S ₂		ГМФТ	KOH	8	80	98	98	0	23

ТАБЛИЦА 44

Окисление бензильных сульфидов

Сульфид (моль)	Продукты	Выход, %	Время, час.	$\frac{\text{моль } O_2}{\text{моль } R_2S}$	Скорость относит. толуола
C ₆ H ₅ CH ₂ —S—C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ COOH C ₆ H ₅ SO ₃ H C ₆ H ₅ SH	62 44 32	23	0,145	6,30
C ₆ H ₅ CH ₂ S—CH ₃ (0,05)	C ₆ H ₅ COOH CH ₃ SO ₃ H	77 73	67	0,083	3,61
C ₆ H ₅ CH—S—CH—Ph $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (0,05) \end{array}$ $\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ (б) \end{array}$	C ₆ H ₅ COOH	37	26	0,063	2,74
		31	68	0,225	9,79
C ₆ H ₅ CH ₂ —S—CH ₂ C ₆ H ₅ C ₆ H ₅ CH ₃ (р) (0,05)	C ₆ H ₅ COOH (в)	(в) 48	(в) 24	0,150 0,023	6,52 1,00

(а) В 2 М *трет*-BuOK-ГМФТ при 80°.

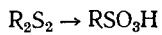
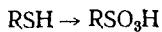
(б) Полимерные вещества, содержащие карбонильную цепь.

(в) См. табл. 3.

(г) Окисление толуола в этих условиях изучено Гофманом с сотр.

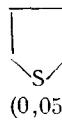
2. ГМФТ устойчив к действию оснований (даже KOH при 80°) и поэтому является более удобным по сравнению с карбоксиамидаами и лактамами.

Окисление тиолов и дисульфидов в сульфоновые кислоты с наибольшими выходами (95—100%) протекает в ГМФТ¹⁴⁰:



В табл. 42 и 43¹⁴⁰ приведены данные по окислению тиолов и дисульфидов основаниями (в табл. 42 в качестве основания использован только KOH).

ТАБЛИЦА 45
Окисление сульфидов (а)

Сульфид (моль)	Продукты (выход, %)	Время, час.	$\frac{\text{моль } \text{O}_2}{\text{моль } \text{R}_2\text{S}}$	Скорость относительно толуола
$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}-\text{CH}_3$ (0,05)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (36,8) CO_2 (36,0)	46	0,0104	0,45
$(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ (0,05)	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{SO}_3\text{H}$ (8,5) $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ (10,9)	45,5	0,0033	0,15
$(\text{тетр.}-\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{S}$ (0,05)	нет	21	0	0
 (0,05)	CH_2-COOH CH_2-COOH (5–40) (б)	70	0,0056	0,21
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$ (0,05)	(в)	(в)	0,150	6,52
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}$ (0,05)	(г)	(г)	0,023	1,00

(а) В 2 М *тетр.*-BuOK при $80^\circ \pm 0,5^\circ$.
 (б) Примерное изображение продукта реакции.
 (в) См. табл. 3.
 (г) См. табл. 4.

ТАБЛИЦА 46

Сульфоксид (моль)	Основание (моль)	ГМФТ, мл	Время реакц., час.	Продукты (моль, выход, %) (а)
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}_3$ (75 мл)	KOH (0,15)	—	68	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (е) (0,001) CO_2 (0,0028)
$\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}_3$ (б, в) (0,5)	<i>тетр.</i> -BuOK (0,15)	75	23	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (г, е) (0,01123) CO_2 (0,01224)
$\text{C}_6\text{H}_5\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}_3$ (б)	<i>тетр.</i> -BuOK (0,038)	25	69	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$ (0,103864) CO_2 (0,00882)
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{S}}}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ (б) (0,025)	<i>тетр.</i> -BuOK (0,15)	75	20	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (д) (0,02288) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ (д) (0,06124)

(а) Моль продукта/моль реагента $\times 100$.
 (б) Нет достоверных данных об образовании сульфона по данным ИК-спектров.
 (в) Уксусная кислота (ИК, МС) и формальдегид (2,4-дицитрофенилгидразон, т. пл. 166°) были количественно выделены.
 (г) Проверка методом газо-жидкостной хроматографии.
 (д) Проверка методом газо-жидкостной хроматографии.
 (е) Рассел и сотр. нашли метансульфоновую кислоту и диметилсульфон при окислении смесью *тетр.*-BuOK-ДМСО, см.³.

ТАБЛИЦА 47
Влияние растворителя и основания при окислении ацетофенона (а)

Основание—растворитель	°С	Выход бензойной кислоты, %	моль O_2 (в) моль кетона $\times 10^2$	Время, час.
трет.-BuOK—трет.- C_4H_9OH	23,5	66	1,60	45
трет.-BuOK—ГМФТ	23,5	88	4,88	44
KOH—ГМФТ	80	62	2,14	44
KOH—ГМФТ	23,5	35	0,42	44
NaOH—ГМФТ	80	60	2,00	21
NaOH—ГМФТ	23,5	46	0,43	21
LiOH—ГМФТ	80	14	0,009	24,5
LiOH—ГМФТ	25,0	—		24,5
LiOH— H_2O	80	—		42

(а) В реакции используется 0,05 M ацетофенона, 0,15 M основания и давление кислорода 1 атм.
 (б) Теоретически вычисленный моль кислоты/моль кетона $\times 100$. Кроме использования LiOH весь кетон превращается с выходом 90–100%.

(в) Рассчитано по скорости расходования кислорода.

ТАБЛИЦА 48
Результаты окисления циклических кетонов (а)

Кетон	°С	Время, час.	Основание	Кислота (% выхода)
Циклогексанон	23,5	20	CH ₃ ONa	Адипиновая (100)
Циклогексанон	80	24	CH ₃ ONa	То же (>90)
Циклогексанон (б)	23,5	78	NaOH	» » (94)
Циклогексанон (б)	80	68	NaOH	» » (82)
Циклогексанон (б)	23,5	24	NaOH	» » (81)
Циклогексанон (б)	80	19	NaOH	» » (88)
Цикlopентанон	23,5	23	CH ₃ ONa	Глутаровая (95)
Цикlopентанон	80	23	CH ₃ ONa	То же (100)
Цикlopентанон (б)	23,5	26	NaOH	» » (49)
Цикlopентанон (б)	80	24	NaOH	» » (76)
Цикlopентанон	23,5	19	CH ₃ ONa	Пимелиновая (44)
Цикlopентанон	80	21	CH ₃ ONa	То же (41)
Цикlopентанон	80	21	CH ₃ ONa	Додекановая (40)

(а) В реакции использовали 0,025 M кетона; 0,15 M основания, 75 мл ГМФТ.
 (б) Результаты в основном получены при применении KOH.

ТАБЛИЦА 49

ArH	ArCOOH	Выход, %
Толуол	Бензойная кислота	25–30
o-Ксиол	Фталевая кислота	35–40
m-Ксиол	Изофталевая кислота	50
p-Ксиол	Терефталевая кислота	15
Тетралин	Фталевая кислота	46

ТАБЛИЦА 50

Результаты окисления алкилтиофенов в ГМФТ

Реагент (0,5 моля)	Основание (0,15 M)	°С	Продукт	Выход, % (а)	Время реакц., час.	Скорость расхода кислорода	Скорость относ. толуола
α-Метилтио-фен	трет.-ВиОК	80	α-Тиофенкарбоновая кислота	75,8	70	0,0380 0,0320	1,50 (б)
α, α'-Диметилтиофен	трет.-ВиОК	23,5	То же	19,9	48	0,0075	0,32
	KOH	80		2,2	25	0,0013	0,06
β-Метилтио-фен	трет.-ВиОК	80	β-Тиофенкарбоновая кислота	13,4	23	0,0334	1,40
				19,2	70	0,0008 0,0007	0,03 (в)
Толуол	трет.-ВиОК	80	Бензойная кислота	47,8	24	0,0230	1,00

(а) Все выходы отнесены к теоретическому.

(б) Скорость окисления = моль O_2 /моль реагента, мин

(в) Среднее значение из двух отдельных реакций.

Автоокисление сульфидов приводит к смеси карбоновых и сульфоновых кислот¹⁴¹. В табл. 44 и 45 представлены данные по окислению сульфидов.

Реакция сульфоксидов с трет.-ВиОК в гексаметаполе при 80° приводит к образованию смеси карбоновых и сульфоновых кислот¹⁴² (табл. 46).

Кетоны автоокисляются в кислоты, причем из циклических кетонов образуются двухосновные кислоты (табл. 47 и 48).

По сравнению с нижеприведенными растворителями скорость реакции в гексаметаполе является наиболее высокой: ГМФТ > трет.-ВиОН >>> вода.

Из трех оснований KOH, NaOH и LiOH два первых наиболее эффективны (реакции проходят с удивительно высокими выходами). Немаловажное значение имеет и характер кетонов, те из них, которые легко образуют карбанионы, быстрее подвергаются автоокислению¹⁴³.

Ароматические углеводороды под действием оснований (трет.-ВиОН или KOH) в ГМФТ окисляются до соответствующих кислот¹³⁸ (табл. 50).

Метилтиофены также превращаются в кислоты. α-Изомеры, способные к образованию сильно стабилизованных карбанионов вследствие резонанса, образуют кислоты с высокими выходами¹⁴⁴ (табл. 49).

Г. Сравнение аprotонных диполярных растворителей

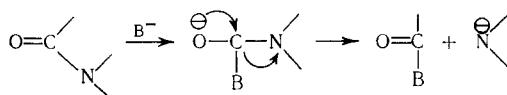
Предыдущее рассмотрение показало, что реакции S_N2 и S_E2 ускоряются в аprotонных диполярных растворителях, причем скорость реакции зависит от донорной способности этих растворителей: ДМФ < ДМСО < ТММ < ГМФТ.

Молекулы приведенных растворителей содержат различные полярные группы C=O в ДМФ и ТММ; S=O в ДМСО; P=O в ГМФТ и атомы водорода на разном расстоянии от этих групп.

Различие в структуре растворителей объясняет их различную устойчивость и их разное поведение, иногда нежелательное в некоторых реакциях.

1. Реакционная способность полярной группы

Основной характер растворителю придает отрицательный заряд на кислороде. Атом, соседний с кислородом (C, S или P), приобретает положительный заряд, который благоприятствует атаке нуклеофильных агентов B^- , присутствующих первоначально в реакции или образующихся в ходе ее. В результате этого ДМФ и ТММ могут образовывать амидные ионы:



способные конкурировать с B^- . Такое разложение мало вероятно для ГМФТ, в котором атом фосфора пространственно блокирован, поэтому образовать ионы, подобные амидным, как в случае ДМФ и ТММ, для гексаметапола значительно труднее.

Сильные основания (органические соединения щелочных металлов) эффективно действуют на ДМФ, ДМСО, ТММ, но не действуют на ГМФТ в обычно применяемых условиях. Магнийорганические соединения также не реагируют с ТММ и ГМФТ^{145, 146}.

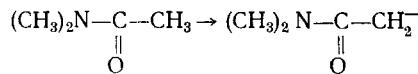
Таким образом, металлоорганические соединения (щелочные и магниевые) могут быть получены в ГМФТ. С другой стороны, их получение желательно проводить в смеси ГМФТ — неполярный растворитель (бензол, толуол). Эта предосторожность не является необходимой, если речь идет о мало реакционноспособных металлоорганических соединениях. Так, в среде чистого ГМФТ могут быть получены непосредственным взаимодействием металла с галоидными производными металлоорганические соединения Cd, Zn, Sn и др.

NaH может быть использован в различных реакциях с ДМФ, но он частично реагирует с ним даже при комнатной температуре¹⁴⁷. Его применение в реакциях с растворителем ДМСО небезопасно, ибо ДМСО содержит кислород и возможны взрывы даже при низких температурах¹⁴⁸. Гидриды и амиды щелочных металлов не взаимодействуют с ТММ и ГМФТ.

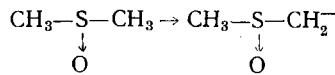
Гидроокиси щелочных металлов легко взаимодействуют с ДМФ, ДМСО и ТММ, но не реагируют с ГМФТ даже при 80°.

2. Электроноакцепторный эффект полярной группы

Этот эффект делает подвижным водород в α -положении; при потере протона растворитель превращается в карбанион. Так, в случае диметилацетамида



и диметилсульфоксида образуются соответствующие карбанионы



ТММ и ГМФТ, у которых атомы водорода находятся в β -положении, могут терять их только в исключительных случаях. Образующиеся при этом карбанионы, могут вступать в те же реакции, что и карбанионы, возникающие при реакциях замещения, присоединения, автоокисления и т. д.

Легкость, с которой образуется «димсил»-анион и его реакционная способность делают его прекрасным агентом в синтезах¹⁴⁹. С другой стороны, ДМСО не является растворителем, рекомендуемым для проведения реакции с участием карбанионов.

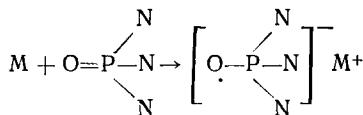
С точки зрения основности и стабильности ГМФТ рассматривают как наиболее подходящий растворитель среди аprotонных диполярных растворителей для получения и использования анионов.

Пока большая часть этих реакций осуществляется в жидким аммиаке, однако большое будущее принадлежит ГМФТ; удобство работы, отсутствие протолиза (пример: получение Ph_3CM), лучшая растворимость различных агентов (например, алифатических тяжелых бромидов).

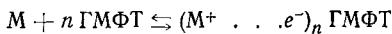
V. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГМФТ В КАЧЕСТВЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ — АКЦЕПТОРА ЭЛЕКТРОНОВ

A. Образование анион-радикалов

Норман с сотр. впервые обнаружили, что ГМФТ способен растворять щелочные металлы (Li , Na , K) с образованием растворов голубого цвета¹⁵⁰. Одновременно было показано, что растворы содержат анион-радикалы и являются парамагнитными^{151—153}.



Были сняты спектры электронного парамагнитного резонанса для различных концентраций

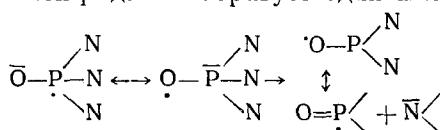


Ион-радикалы имеют различную устойчивость в зависимости от концентрации и природы катиона. При концентрации порядка 1 M наблюдается исчезновение голубого цвета после 10—15 мин. для калия и после 5—6 часов для натрия и лития.

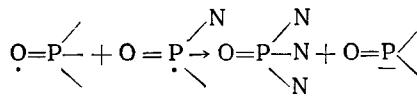
Другие металлы могут также растворяться в ГМФТ: магний¹⁵⁴ и щелочноземельные (Ca , Sr , Ba)¹⁵⁵. Свежеприготовленные растворы этих металлов окрашены в голубой цвет и имеют максимум поглощения при 770 мк. Растворы одинаковой концентрации с Mg более устойчивы, чем с Na, растворы щелочноземельных металлов мало устойчивы, особенно растворы Ba. Со временем голубая окраска анион-радикалов переходит в бледно-желтую ($\lambda_{\text{макс}} = 390$ мк).

Мы уже отмечали, что это разложение приводит к двум анионам и предложили механизм¹⁵⁶. Следующая схема кажется нам наиболее вероятной:

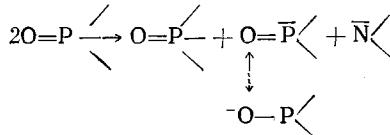
а. Мезомерный анион-радикал образует один анион и один радикал:



образующийся радикал превращается, в свою очередь, в анион:



Общее уравнение имеет следующий вид:



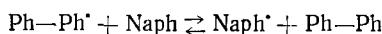
Полициклические углеводороды могут выполнять по отношению к металлам роль акцепторов электронов, и некоторые ион-радикалы были недавно получены в ГМФТ. Легкость образования ион-радикалов зависит от трех основных факторов¹⁵⁷: а) электронного сродства углеводородов, которое всегда ниже, чем у неенолизированных кетонов¹⁵⁸: бензол < фенантрен < дифенил < антрацен < *o*- и *p*-*трет.*-фенил < бензофенон < флуорен; б) восстановительной способности металла: щелочные металлы > Mg > щелочноземельные металлы; в) сольватирующей способности растворителя, наиболее высокой у ГМФТ, затем у диметоксиэтана и ТГФ.

Ион-радикалы с Li и Na образуют дифенил и нафталин в ТГФ, которые используются в различных синтезах^{159–161}.

Ион-радикалы нафталина (1) и антрацена (2) получены также с Na в ГМФТ¹⁶². Растворы (2) устойчивы, но растворы (1) со временем разлагаются. Процесс разложения раствора (1) не был еще исследован; следует отметить, что возможно либо разложение растворителя ион-радикалом, либо перенос электрона от нафталина к ГМФТ. Сравнить акцепторную способность нафталина и ГМФТ спектрофотометрическими методами не удается, так как образуются неустойчивые растворы радикалов. Определение потенциала восстановления ГМФТ не было еще достаточно изучено. В ТГФ дифенил и нафталин не образуют ион-радикалов при взаимодействии с Mg, но в жидким аммиаке их образование возможно¹⁶³. Методом ЭПР также зафиксировано появление ион-радикалов в ГМФТ¹⁵⁵.

Продукты взаимодействия нафталина с Mg, полученные в жидким аммиаке, после удаления большей части растворителя имеют зеленый цвет, и соединение состава Mg (нафталин)_x—(NH₃)_y разлагается ДМСО и нерастворимо в ТГФ. ГМФТ его растворяет, образуя устойчивые растворы зеленого цвета. Из этих растворов можно получить другие ион-радикалы типа AgH·Mg⁺¹⁶⁴. Mg в ГМФТ образует ион-радикалы, реагируя с антраценом, пурином и 1,1-дифенилэтиленом¹⁵⁴. Ион-радикалы дифенила могут быть также получены в ГМФТ при действии таких металлов, как Ca, Sr, Ba.

Нафталин, являясь лучшим акцептором электронов, чем дифенил, способен акцептировать электрон от анион-радикала дифенила, образуя соответствующие ион-радикалы зеленого цвета¹⁵⁵:



Электронные спектры различных ион-радикалов, полученных в ГМФТ, не зависят существенно от природы катиона (Na⁺ или Mg²⁺), но их максимумы поглощения немного смещены в сторону более длинных

волн в ТГФ. ГМФТ является хорошим растворителем для получения кетилов¹⁶⁵. Анион-радикалы могут возникать не только при растворении металлов, но также при электролизе солей щелочных металлов в некоторых растворителях (аммиак и легкие амины).

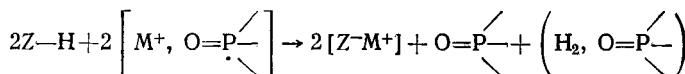
Одновременно и независимо двумя лабораториями недавно было показано, что таким растворителем может быть и ГМФТ^{49, 166}. При электролизе $MgBr_2$ с каломельным электродом в ГМФТ около катода появляется малоустойчивое голубое окрашивание⁴⁹, которое делается устойчивым при добавлении $LiCl$ ¹⁶⁶. В спиртовой среде (ГМФТ отсутствует) наблюдается выделение водорода. В среде ГМФТ с незначительным содержанием спирта в катодном пространстве заметно слабое голубое окрашивание и электролиз проходит без выделения водорода. Эти факты указывают на то, что ГМФТ акцептирует электрон с образованием ион-радикала.

Б. Применение анион-радикалов

Растворы ион-радикалов, образующиеся при растворении щелочных металлов в ГМФТ, можно использовать для проведения тех же реакций, протекающих в растворах этих металлов в жидким аммиаке: металлирования, восстановления, изомеризации, полимеризации и т. д.¹⁵¹

1. Образование анионов и металлирование

Растворы анион-радикалов являются нуклеофильными реагентами и при действии на соединения с подвижным водородом способны замещать в них водород:



В результате такой реакции получают анион Z^- или металлизированный продукт. Водород в таких реакциях не выделяется, а связывается ГМФТ в комплекс, который разлагается по уравнению:

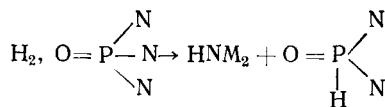


ТАБЛИЦА 51

Металлируемое соединение	Металл	Реагент	Полученный продукт	Выход, %
$n-C_4H_9OH$ $Ph-NH-C_2H_5$	Na K	$PhCH_2Cl$ C_2H_5I	$C_4H_9OCH_2Ph$ $Ph-N(C_2H_5)_2$	77 77
	Na	CH_3I		85
CH_3CONH_2	K	$PhCH_2Cl$	$CH_3CO-NH-CH_2Ph$	незначит.*

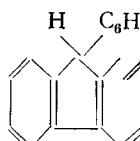
* Незначительный выход также и в случае применения $NaNH_2$.

Более эффективно, чем с Na реакции проходят с K и Li. ГМФТ для этих реакций можно применять в смеси с другими растворителями (эфиром, ТГФ, бензолом). Ион-радикалы склонны к разложению и во избежание этого в реакционную смесь с самого начала вводят ZH в количестве, соответствующем стереохимическому.

В табл. 51 приведены результаты получения некоторых гетероанионов¹⁶⁷.

Металлирование некоторых «кислых» углеводородов представлено в табл. 52¹⁶⁸.

ТАБЛИЦА 52

Углеводород	Металл	Реагент	Полученный продукт	Выход, %
Ph ₃ CH	Na	CO ₂	Ph ₃ C—COOH	50
—	K	PhCH ₂ Cl	Ph ₃ C—CH ₂ —Ph	90
—	K	PhCOCl	Ch ₃ C—CO—Ph	70
—	K	Br(CH ₂) ₄ Br	Ph ₃ C(CH ₂) ₄ CPh ₃	60
Ph ₂ CH ₂	Na	CO ₂	Ph ₂ CH—COOH	30
—	K	n-C ₄ H ₉ I	Ph ₂ CH—C ₄ H ₉	64
—	K	PhCH ₂ Cl	Ph ₂ CH—CH ₂ —Ph	66
—	K	Br(CH ₂) ₄ Br	Ph ₂ CH(CH ₂) ₄ CPh ₂	87
—	Li	—	—	90
—	Li	—	—	65
	Na	C ₂ H ₅ I		73
PhCH ₃	Li	CO ₂	PhCH ₂ —COOH	незн.
Ph ₃ GeH	K	n-C ₄ H ₉ Br	Ph ₃ Ge—C ₄ H ₉	62

Апротонный растворитель ГМФТ позволяет металлизовать щелочными металлами очень слабые кислоты (например, толуол).

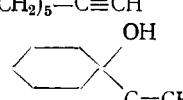
Под действием Li или K появляется глубокий красный цвет, характерный для бензильного радикала. После карбоксилирования получают фенилуксусную кислоту, однако всегда с малым выходом (красные растворы обесцвечиваются). В продуктах разложения обнаружены также Ph(CH₂)₃Ph и PhCH₂CH₃.

Металлирование щелочными металлами в ГМФТ должно быть применимо для макромолекул, содержащих подвижные атомы водорода: поливинилдифенилметана, поливинилфлуоренона.

Алкины, более сильные кислоты, чем предыдущие углеводороды не металлируются щелочными металлами, когда растворителем является только ГМФТ. Смесь гексин — ГМФТ после встряхивания с K и нагревания при 55° вновь дает 37% гексина: ион-радикал разлагается. Даже фенилацетилен, соединение относительно кислое, не металлируется. Следует отметить, что анион диамидоfosфита, появляющийся при разложении ион-радикала, фиксируется дважды на тройной связи.

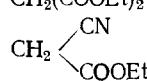
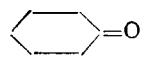
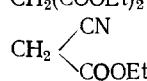
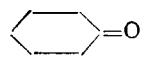
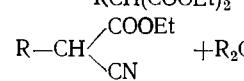
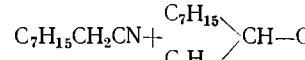
Это столь различное поведение щелочных металлов в ГМФТ и жидким аммиаке может быть объяснено образованием комплексов между алкинами и ГМФТ.

ТАБЛИЦА 53

Алкин	Реагент	Полученный продукт	Выход, %
Et ₂ NCH—C≡CH	Br(CH ₂) ₄ Br	C≡C—CH ₂ NEt ₂ (CH ₂) ₄ C≡C—CH ₂ NEt ₂	50
PhC≡CH HC≡CH	CO ₂ <i>n</i> -C ₆ H ₁₃ Br*	PhC≡C—COOH CH ₃ (CH ₂) ₅ —C≡CH	70 14
HC≡CH			50

* HC≡C — более сильное основание в ГМФТ, вызывает элиминирование HBr.

ТАБЛИЦА 54

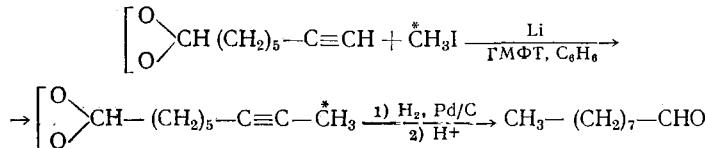
Металлируемое соединение	Металл	Реагент	Продукты реакции
PhCH ₂ COOH Ph—CH ₂ —CN	Na K	CO ₂ PhCH ₂ Cl	PhCH(COOH) ₂ PhCH—CH ₂ —Ph+PhC—(CH ₂ Ph) ₂ CN CN
CH ₂ (COOEt) ₂ CH ₂  	K	CH ₂ =CHCH ₂ Br	RCH(COOEt) ₂ *
CH ₂  	K	CH ₂ =CHCH ₂ Br	R—CH(COOEt) ₂ + R ₂ C  CN
PhCOCH ₃	K	CH ₂ =CHCH ₂ Br	PhCOCH ₂ —R+PhCOCH ₂ R+PhCOCR ₃
CH ₃ CN	K	C ₇ H ₁₅ Br	C ₇ H ₁₅ CH ₂ CN+C ₇ H ₁₅ 

* R=CH₂=CH—CH₂—CH₃.

Металлирование возможно, однако, в смеси ГМФТ — неполярный растворитель (бензол, толуол и т. д.), где комплексы будут разрушаться.

В табл. 53 представлены результаты, полученные с применением смеси растворителей¹⁶⁹.

Те же условия были успешно применены для получения нонилового альдегида¹⁷⁰, промежуточно образующегося при синтезе меченой олеиновой кислоты:



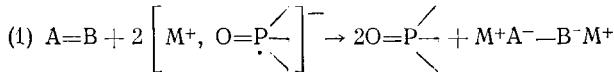
Выход меченого соединения относительно CH₃I составляет 95%.

Карбанионы успешно образуются, если функциональная группа соединения связана с активной CH₂ или CH₃ группой¹⁵⁴ (табл. 54).

Во избежание образования продуктов конденсации необходимо в некоторых случаях (PhCOCH_3 , CH_3CN) применять смесь ГМФТ с инергным растворителем. Смесь растворителей в реакциях применяют также в реакциях карбонизации и ацилирования.

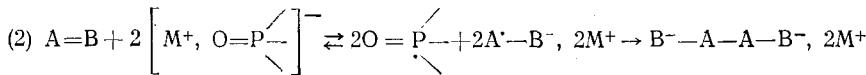
2. Восстановление ненасыщенных соединений

Перенос электронов от ион-радикала к ненасыщенной системе $A=B$ приводит к образованию дианиона:



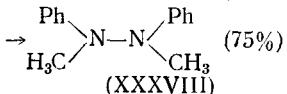
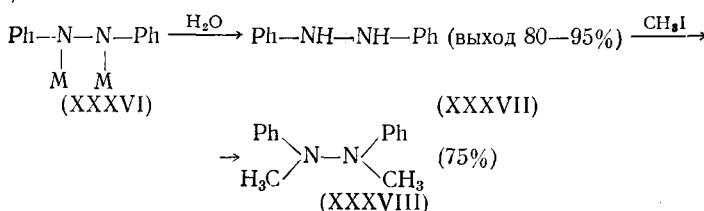
ГМФТ вновь регенерируется и может, в принципе, действовать в катализических количествах.

Другим возможным путем этой реакции является образование одного дианиона — димера:



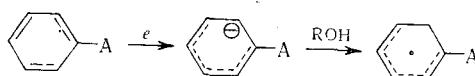
Рассмотрим подробнее реакцию (1).

В ГМФТ, аprotонном растворителе, образуется в свободном виде мономерный дианион, который может быть использован далее в различных реакциях (восстановления, алкилирования и т. д.), в отличие от жидкого аммиака или первичных аминов, где мономерный дианион существует в протонированном виде. Обрабатывая раствор азобензола в ГМФТ щелочным металлом, получают соединения (XXXVI), последнее гидролизуется в 1,2-дифенилгидразин (XXXVII) и алкилируется CH_3I в (XXXVIII)¹⁷¹:



Восстановлению могут подвергаться соединения с группировкой $-\text{CH}=\text{N}-$ (имины, оксимы, гидразоны); так, фенилгидразон бензофенона (табл. 55) восстанавливается в протонной среде: ТГФ и трет.-ВиОН, выход оксима бензофенона определен тонкослойной хроматографией на пластинке в виде 2,4-динитрофенилгидразона. Перегруппировки такого типа найдены только для альдоксимов^{172, 173}.

В случае эфиров фенолов и ариламинов, которые подвержены действию щелочных металлов, возможно восстановление бензольного кольца или его расщепление. В протонной среде элиминирование незначительно, так как образующийся ион-радикал присоединяет протон и превращается в радикал.

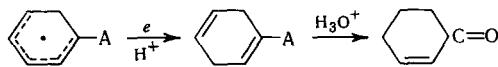


где $\text{A}=\text{OR}$, NR_2

ТАБЛИЦА 55

Ненасыщенные соединения (0,1 M)	Металл 0,2 г. а.	Продукт реакции	Выход, %
PhCH=N-Bu	K	Ph-CH ₂ -NH-Bu	70
PhCH=N-Bu	Li	Ph-CH ₂ -NH-Bu	65
C ₆ H ₁₁ N=CH-i-Pr	Li	C ₆ H ₁₁ NH-CH ₂ -Pr-изо Ph ₂ C=NH + Ph-NH ₂	50 33 33
Ph ₂ C=N-NH-Ph	Li		
H ₁₃ C ₆ H ₃ C C=N-Ph	Li	H ₁₃ C ₆ H ₃ C CH-NH-NH-Ph	60
Ph ₂ C=N-OH	Li	+ PhNH ₂ Ph ₂ C=NH+ PhCH=N-Ph	8 50 10
(C ₅ H ₁₀)C=NOH	Li	(C ₅ H ₁₀)CH-NH ₂	25

Последний, в свою очередь, восстанавливается, затем протонируется; гидролиз конечного продукта приводит к циклогексенону (данные по восстановлению Бирха)

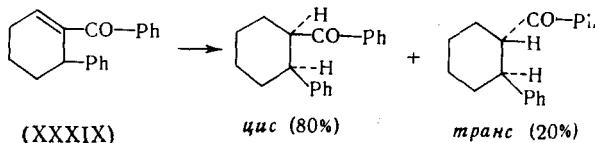


В табл. 56 приводятся данные по восстановлению некоторых ароматических соединений в смеси гексаметапола и *трет*-бутилового спирта^{171, 174}.

ТАБЛИЦА 56

Ароматическое соединение	Полученный продукт	Выход, %
Анизол	Циклогексен-1-он-3	50
Фенетол	То же	25
N, N-Диалкиланилин (R=Me, Et)	» »	20
β-Этоксинафталин	Тетрагон	60
α-Метоксинафталин	α-Метоксинафталин	15
	1, 2-Дигидронадталин	15
	1, 4-Дигидронадталин	30

Химическое восстановление α-кетонов этиленового ряда щелочными металлами в жидким аммиаке и первичных аминах приводит к образованию насыщенных кетонов. Такая реакция может быть проведена и в ГМФТ с использованием Li и K (выход 80%) и то же соотношение изомеров для кетона (XXXIX)¹⁷⁵:



Данные по восстановлению некоторых кетонов представлены в табл. 57¹⁷⁴.

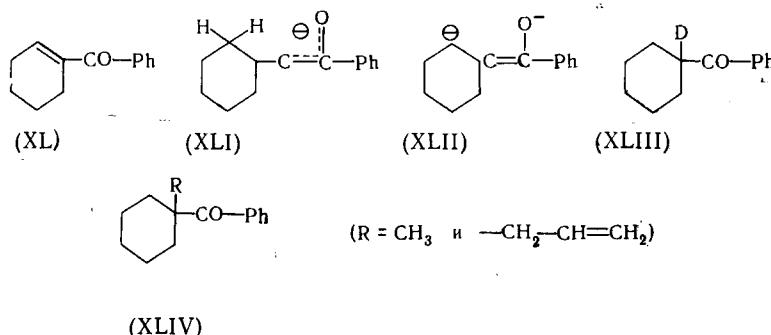
ТАБЛИЦА 57

Ненасыщенный кетон	Выход насыщенного кетона, %	Ненасыщенный кетон	Выход насыщенного кетона, %
$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	60	$\text{CH}_3\text{CO}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	55
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}-\text{Ph}$	30	Изофорон	60
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}-\text{Et}$	30	Карвон	40
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_3)_2$	40	Пулегон	65
$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}-n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	45		

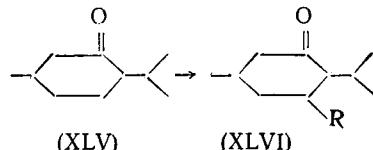
При электролитическом восстановлении происходит перенос электрона от ион-радикала к веществу, которое восстанавливается. Превращение кетона (XL) в насыщенный кетон проходит с высоким выходом порядка 80%, когда в качестве электролита используют эфирный раствор MgBr_2 или CaI_2 .

Механизм этого восстановления в аprotонном растворителе еще окончательно не установлен.

Некоторые результаты позволяют заключить, что енолят-ион (XLI) быстрее образуется, чем дианион (XLII). В самом деле, кетон (XL) после обработки раствором Li в ГМФТ образует при действии D_2O α -дейтерированный кетон (XLIII); то же литиевое производное приводит к α -алкилированным кетонам (XLIV)¹⁷⁶:



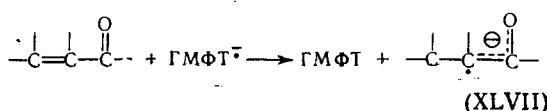
Из пулегона (XLV) возможно образование α -замещенного кетона: (XLVI):



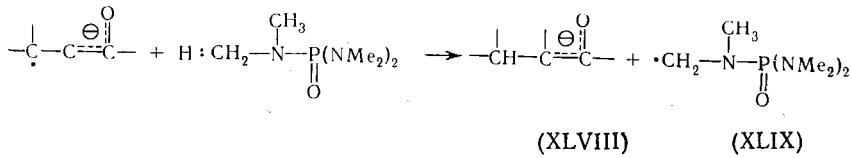
где $R = \text{CH}_3$ (60%); $R =$ аллил (63%).

Образование енолят-иона (XLI) было четко установлено при использовании в качестве растворителя жидкого аммиака. В случае использования в качестве растворителя ГМФТ кажется возможным и радикальный механизм.

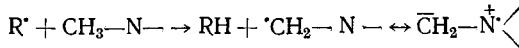
а. Восстановление кетона в ион-радикал



б. Ион-радикал (XLVII) за счет одного атома водорода метильной группы ГМФТ образует енолят-ион (XLVIII), а ГМФТ дает радикал (XLIX):



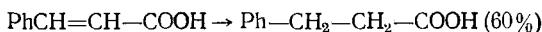
Известно, что третичные амины по отношению к радикалам могут быть донорами водорода^{177, 178}:



Возможно, что радикал (XLIX) образуется при действии щелочных металлов на ГМФТ в присутствии различных жирноароматических углеводородов. Действие калия на толуол позволяет выделить без protonирования различные производные; в частности, этилбензол и 1,3-ди-фенилпропан. Те же самые операции с этилбензolem приводят к кумулю¹⁷⁹.

В аналогичных условиях тетралин дает моно- и диметилтетралины (безусловно димеры)¹⁷⁹. Те же результаты были достигнуты при электролитическом восстановлении тетралина в ГМФТ в отсутствие примеси протонного растворителя¹⁶⁶.

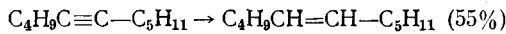
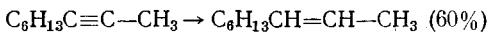
В тех же условиях восстановления α -кислоты этиленового ряда превращаются в насыщенные кислоты¹⁷⁴.



Литий в смеси ГМФТ и эфира или ГМФТ и ТГФ не восстанавливает октин-3 или гексин-3, но вызывает их изомеризацию в алкены-1¹⁷⁴:



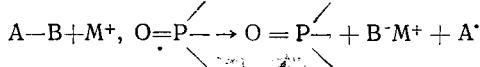
Напротив, в смеси ГМФТ и бензола в соотношении 1:5 после гидролиза образуются только *транс*-олефины:



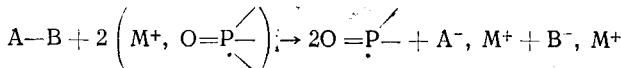
3. Восстановление с элиминированием

Перенос электронов от ион-радикала в молекуле А—В может приводить к образованию:

а) аниона и другого радикала



б) двух анионов:



Разрыв связи в молекуле АВ облегчается, когда образующиеся анионы А⁻ и В⁻ стабилизированы сопряжением.

ТАБЛИЦА 58

Исходное соединение	Металл	Реагент	Полученный продукт	Выход, %
PhCH ₂ Cl	K	H ₂ O	PhCH ₂ —CH ₂ —Ph	75
PhOCH ₃	K	H ₂ O	Ph—OH	80
PhO—CHPh ₂	K	H ₂ O	Ph—OH+Ph ₂ CH ₂ +Ph ₃ COH	*
Ph ₃ P	K	C ₂ H ₅ I	Ph ₂ P—C ₂ H ₅	58
CH ₃ S—S—CH ₃	K	PhCH ₂ Cl	CH ₃ S—CH ₂ —Ph	81
CH ₃ S—S—CH ₃	K	ClCH ₂ CH ₂ OH	CH ₃ S—CH ₂ —CH ₂ OH	56
CH ₃ —NH—NH—Ph	Li	H ₂ O	PhNH ₂	14
Ph ₃ C—CH ₂ Ph	K	CH ₃ I	Ph ₃ C—CH ₃	72
Ph ₃ Ge—GePh ₃	K	PhCH ₂ Cl	Ph ₃ Ge—CH ₂ —Ph	56

* PhOH 47%; CH₂Ph₂ 52%; Ph₂COH 46%.

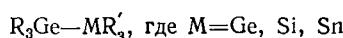
В табл. 58¹⁸⁰ приведены некоторые примеры.

Недавно было проведено расщепление гексаалкилдигерманиевых соединений калием в ГМФТ с количественным выходом K-производных, устойчивых в ГМФТ и образующих при конденсации с галоидными со-

ТАБЛИЦА 59

Эфиры	Полученные продукты (выход, %)
C ₆ H ₅ O—CH ₃	C ₆ H ₅ OH (76—80)
C ₆ H ₅ O—C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ OH (20) + комплекс C ₆ H ₅ OH. ГМФТ (65)
β-C ₁₀ H ₇ —OCH ₃	C ₁₀ H ₈ (48) + комплекс β-нафтол. ГМФТ (38)
β-C ₁₀ H ₇ OC ₂ H ₅	комплекс β-нафтол. ГМФТ (51)

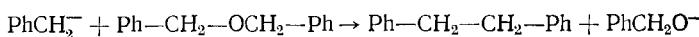
единениями металлов той же группы смешанные соединения¹⁸¹:



Расщепление простых эфиров щелочными металлами в ГМФТ было частично изучено в работе⁸⁹. Восстановление возможно в случае, когда простой эфир содержит слабоакцепторную группу. Алифатические эфиры не способны к расщеплению. Диарилэфиры дают фенолы. Расщепление жирноароматических эфиров представлено в табл. 59.

В табл. 60 представлены данные по арилбензиловым эфирам.

Восстановление не всегда проходит гладко: карбанион может вызывать элиминирование с образованием PhCH₂—CH₂—Ph; подобную реакцию уже наблюдали в жидким аммиаке¹⁸²:



Простые эфиры могут претерпевать перегруппировку Виттига¹⁸³, что приводит к получению спиртов:

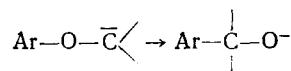


ТАБЛИЦА 60

Эфиры	Продукты расщепления (выход, %)
$C_6H_5CH_2OC_6H_5$	$C_6H_5CH_3$ (21) + C_6H_5OH (55) + комплекс $PhOH \cdot GMFT$ (16)
$C_6H_5CH_2OC_6H_5$	C_6H_5OH (29) + комплекс $C_6H_5OH \cdot GMFT$ (31)
$C_6H_5CH_2OC_7H_{15}$	$C_6H_5CH_3$ (60) + $C_7H_{15}OH$ (70)
$(C_6H_5CH_2)_2O(K)$	$C_6H_5CH_3$ (60) + $C_6H_5CH_2OH$ (44) + $C_6H_5CHOHCH_2Ph$ (15)
$(C_5H_5CH_2)_2O(Li)$	$C_6H_5CH_3$ (20) + $C_6H_5CH_2OH$ (33) + $C_6H_5CHOHCH_2Ph$ (27) + + $C_6H_5CH_2CH_2Ph$ (2)
$(C_6H_5)_2CHOC_6H_5$	$(C_6H_5)_2CH_2$ (50) + C_6H_5OH (44) + комплекс $C_6H_5OH \times GMFT$ (12) + $(C_6H_5)_3COH$ (44)
$(C_6H_5)_2CHOC_7H_{15}(K)$	$(C_6H_5)_2CH_2$ (53) + $C_7H_{15}OH$ (64) + $Ph_2CHC_7H_{15}$
$(C_6H_5)_2CHOC_7H_{15}(Li)$	$(C_6H_5)_2CH_2$ (42) + $C_6H_5CHOH_2H_5$ (4) + $C_7H_{15}OH$ (64) + + $(C_6H_5)_2CHC_7H_{15}$
$(C_6H_5)_3COC_7H_{15}$	$(C_6H_5)_3CH$ (73) + $C_7H_{15}OH$ (66)

ТАБЛИЦА 61

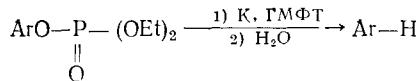
Эфиры	Образующиеся продукты (выход, %)
$CH_2=CHCH_2OC_6H_5$	C_6H_5OH (26) + комплекс $C_6H_5OH \cdot GMFT$ (33)
$CH_2=CHCH_2OC_7H_{15}$	$C_7H_{15}OH$ (73)
$C_6H_5CH=CHCH_2OC_6H_5$	C_6H_5OH (44) + комплекс $C_6H_5OH \cdot GMFT$ (46)
$C_6H_5CH=CHCH_2OC_7H_{15}$	$C_7H_{15}OH$ (67)
$CH_2-CH=CH-CH_2$ —————O—————	$CH_3-CH=CH-CH_2OH$ (29)
$CH_2-CH=CH-CH_2$ —————O—————	$CH_3-CH=CH-CH_2OC_4H_9$ (43)

ТАБЛИЦА 62

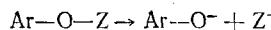
Соединения ArOAr	Реагент	Полученные продукты (выход, %)
$B(OC_6H_5)_3$	$n-C_4H_9Br$	$C_6H_5O-n-C_4H_9$ (93)
$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	H_2O	C_6H_5OH (17) + комплекс $PhOH \cdot GMFT$ (53)
$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	$n-C_4H_9Br$	$C_6H_5O-n-C_4H_9$ (83)
$(C_6H_5)_3SiOC_6H_5$	C_3H_5Br	$C_6H_5OC_2H_5$ (67) + $(C_6H_5)_3SiOSiPh_3$ (12)
H_3C H ₅ C ₆ Si(OC ₆ H ₅) ₂	C_2H_5Br	$C_6H_5OC_2H_5$ (65) + $C_6H_5OH \cdot GMFT$ (22)
$HSi(OC_6H_5)_3$	$ClSi(C_6H_5)_3$	$C_6H_5OSi(C_6H_5)_3$ (34)
$(C_2H_5)_3GeOC_6H_5$	$ClCH_2C_6H_5$	$C_6H_5OCH_2C_6H_5$ (92)
$(C_4H_9)_3SnOC_6H_5$	C_4H_9Br	$C_6H_5OC_4H_9$ (79), $Sn(C_3H_9)_4$ (77)

В табл. 61 показано восстановление некоторых α -ненасыщенных эфиров.

Восстановление арилтозилатов калием в ГМФТ приводит в основном к фенолам, однако при восстановлении арилфосфатами образуются углеводороды⁸⁹:



Такое восстановление возможно осуществить и в жидким аммиаке¹⁸⁴. Смешанные простые эфиры не алифатического ряда, содержащие гетероатом Z могут быть превращены в тех же условиях в два аниона:



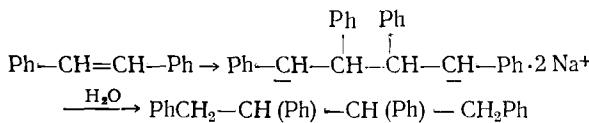
где Z=B, Si, Ge, Sn.

При протонировании получают ZH (непрямое восстановление ZX в ZH, а при алкилировании — производные Z—R¹⁸⁵ (см. табл. 62).

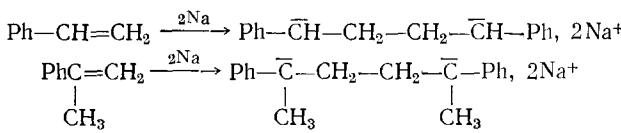
4. Конденсация, полимеризация

Поскольку ГМФТ в качестве основания Льюиса широко используется во многих процессах, в том числе с участием металлоорганических соединений, он может найти применение и при анионной полимеризации¹⁸⁶. Этот тип полимеризации наблюдается в ионно-радикальных растворах щелочных металлов с различными активированными винильными соединениями^{157, 158, 187}. Ион-радикалами могут служить частицы M⁺, ГМФТ[•]; M⁺, AgH[•] образующиеся в ГМФТ.

Транс-стильбен в ГМФТ в присутствии Na дает дианион, при протонировании которого возникает «мезо»-1,2,3,4-тетрафенилбутан¹⁵⁰:



Димеризация стирола и α -метилстирола была осуществлена в растворе ТГФ в присутствии Na, используемого в качестве донора электрона по отношению к атому углерода, связанному с фенильной группой¹⁸⁸:

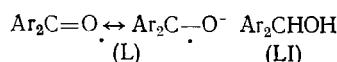


С калием в ТГФ при -40 , -30° и в присутствии небольших количеств ГМФТ в качестве донора электронов рассматриваемая конденсация идет еще дальше. После гидролиза в реакционной смеси содержится некоторое количество димеров; все получаемые полимеры образуются с малым молекулярным весом. Растворы дифенилмагния в ГМФТ используются в качестве инициатора анионной полимеризации стирола, α -метилстирола и 2-винилпиридина. Спектрофотометрически была определена устойчивость активных центров. Полимеризация протекает с количественным выходом¹⁸⁹. Растворы нафталин—Mg—ГМФТ также вызывают полимеризацию стирола¹⁶⁴. Полученные результаты и еще не опубликованные данные¹⁹⁰ позволяют сделать следующее заключение:

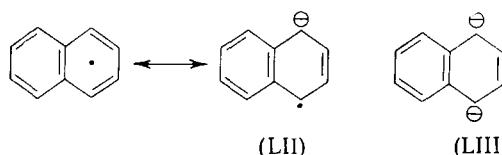
Системы ГМФТ — щелочной металл значительно увеличивают, даже в небольших количествах, скорость полимеризации; они позволяют работать при более низких температурах и осуществить более полно различные трудно идущие реакции сополимеризации; используемые промоторы полимеризации активны в присутствии ГМФТ.

В. Сравнение акцепторов электронов

При применении акцепторов электронов, последние главным образом регенерируются полностью (случай восстановления) или восстанавливаются на 50% (случай получения анионов и металлизование). Акцепторами являются соединения, содержащие одну или несколько кратных связей — ароматические кетоны и полициклические углеводороды. Ароматические кетоны образуют в присутствии металлов ион-радикалы (кетилы) (L^{\cdot}), которые превращаются в спирты (LI) при протонировании и последовательном восстановлении:



Взаимодействие полициклических углеводородов и активных металлов приводит к получению ион-радикалов и дианионов. Нафталин может, таким образом, образовать ион-радикал (LII) или дианион (LIII):



Соединением $Z - H$, способным к образованию Z^- или металлического производного $Z - M$, дианион (LIII) протонируется и превращается в дигидронафталин.

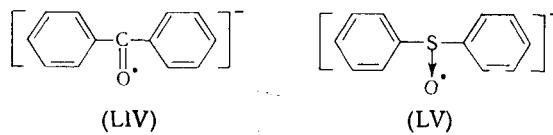
Система (L) акцептор — щелочной металл наиболее эффективна в ТГФ в различных реакциях металлизирования и последующей карбонизации, особенно в случае, когда следует химическое разделение образовавшихся продуктов^{159—171}. Но очень часто присутствие в реакционной среде акцептора и продукта его восстановления является нежелательным условием для изучения реакции и выделения продуктов.

Эта трудность исчезает при применении системы ГМФТ — щелочной металл, так как на этот раз акцептор и продукт его восстановления растворимы в воде и легко отделимы.

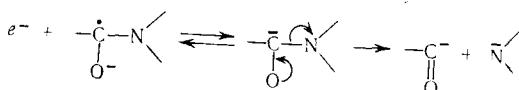
Г. Сравнение аprotонных диполярных растворителей

Сравнение растворителей ДМФ, ТММ и ДМСО с точки зрения их донорной способности было изложено выше. Эти же растворители могут являться акцепторами электронов, благодаря наличию в них полярной группы и могут образовывать ион-радикалы; последние, впрочем, не устойчивы.

Ароматические кетоны, за счет C=O-группы также образуют ион-радикалы (LIV), в которых делокализация отрицательного заряда способствует стабилизации:



Амиды, не обладающие способностью к стабилизации, быстро разлагаются на два аниона¹⁹¹⁻¹⁹³.



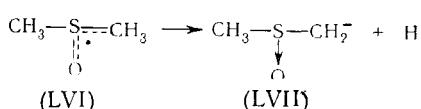
Щелочные металлы образуют в ТММ довольно неустойчивые растворы голубого цвета, окраска которых сохраняется несколько секунд при обычной температуре и минуту при -40° ^{191, 192}. Только трифенилметан металлируется в этом растворе сплавом K—Na.

Аналогичные явления наблюдаются и при использовании в качестве растворителя ГМФТ, но образующиеся ион-радикалы более устойчивы; при обычной температуре средняя продолжительность жизни для такого ион-радикала изменяется от 10 до 15 минут с калием до нескольких часов с Li и Na.

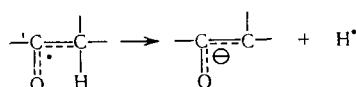
Ароматические сульфоксиды приближаются к диарилкетонам, так как их полярная группа SO находится в сопряжении с фенильными группами. Ион-радикал (LV^\cdot), однако, менее устойчив.

Растворы дифенилсульфона в 1,2-диметоксиэтане образуют в присутствии К растворы голубого цвета, неустойчивые даже при -70° , дающие сигнал ЭПР¹⁹⁴.

В этих же условиях щелочные металлы с ДМСО образуют анион «димсил» (LVII)¹⁹⁵. Ион-радикал (LVI) должен быть неустойчивым.



но должен играть ту же роль, что и амиды, имеющие водород в α -положении к СО (диметилацетамид, N-метилпирролидон) и енолизирующиеся кетоны, которые дают с щелочными металлами енолят-анионы:



Стабильность ион-радикалов, образованных разными растворителями, можно представить в следующем порядке: ГМФТ[•] < ТММ[•] > ДМСО.

В этом ряду ГМФТ является единственным из аprotонных диполярных растворителей, который позволяет применять в синтезах активные растворы металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Parker, Quart. Rev., **16**, 163 (1962).
 2. A. J. Parker. Advances in Organic Chemistry, Inters.— Publ., 1965, Vol. 51.
 3. B. Tchoubar, Bull. Soc. chim., **1964**, 2069.
 4. J. J. Delpuech, Tetrahedron Letters, **25**, 2111 (1965).
 5. F. Madaule-Maury, Bull. soc. chim., **1966**, 1457.
 6. C. Rivat, 2^e thèse, Faculté des Sciences de Rouen, 1965.
 7. T. Takaoka. Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi, J. Organic Synth. Chem., **24**, 412 (1966).
 8. L. Robert, Chim. et Ind., **97**, 337 (1967).
 9. A. Michaelis, Ann. Chem., **326**, 129 (1903).

10. Герм. пат., 1121247; Hoechst A. G.
11. J. W. Bell, J. Heisler, H. Tannenbaum, J. Goldenson, J. Am. Chem. Soc., **76**, 5185 (1954).
12. L. Larson, Svensk. Kem. Tidskr., **71**, 336 (1959).
13. M. Schaffer, C. Curran, J. Inorg. Chem., **4**, 623 (1965).
14. J. Ducom, C. r., **264**, C, 722 (1967).
15. M. Levine, Am. пат. 2619427; C. A., **47**, 2510 a (1953).
16. D. F. Heath, P. Casapierri, Trans. Faraday Soc., **47**, 1093 (1951).
17. G. A. Tremonti, G. M. Kosolapoff, Англ. пат. 675294.
18. S. T. Preston мл, J. Gaz. Chromatogr., **1** (3), 8—10 (1963).
19. H. Tolkmith, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5275 (1953).
20. R. L. Heider, Am. пат. 2603660, C. A., **47**, 4900 f (1953).
21. A. M. Chauseau, Dipl. Etudes Sup. Sc. Phys., Paris, 1966.
22. J. E. Dubois, H. Viellard, J. Chim. phys., **62**, 699 (1965).
23. J. T. Donoghue, R. S. Dragoo, Inorg. Chem., **1**, (4), 866 (1962).
24. M. W. Hanson, J. B. Bouck, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5631 (1957).
25. Quart. Rev., **17**, 214 (1963).
26. N. Miller и др., J. Am. Chem. Soc., **78**, 3557 (1956).
27. M. L. Martin, Ann. Phys., **7**, 35 (1962).
28. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim., **1964**, 2001.
29. G. J. Martin, M. L. Martin, J. Chim. phys., **1964**, 1223.
30. G. J. Martin, M. L. Martin, C. r., **257**, 1048 (1963).
31. L. F. Andrieth, R. Steinmann, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2115 (1941).
32. M. W. Hanson, J. B. Bouck, Там же, **79**, 5631 (1957).
33. A. C. MacKinnis, Am. пат. 2756252; C. A., **51**, 1275 g (1957).
34. Bouilleenne-Walrand, J. Khaladji, G. Wetmore, Bull. Soc. Roy. Sci., Liège, **31**, 818 (1962).
35. Д. Н. Щепкин. Ж. теорет. экспер. химии АН УССР, **2**, 276 (1966); C. A., **65**, 13515 (1966).
36. J. E. Normant, Thèse, Paris, 1963, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1888.
37. H. J. Vetter, Naturforsch., **169**, 73 (1964).
38. J. T. Donoghue, Diss. Abstr., **24**, 3535 (1964).
39. K. W. Baggettall, J. Chem. Soc. A, **1966**, 737.
40. J. Fauvarque, J. F. Fauvarque, C. r., **263**, C, 488 (1966).
41. F. Fauvarque, D. E. S. Sci. Phys., Paris, 1964.
42. B. Castro, Bull. soc. chim. France (в печати).
43. L. Villieras, Там же (в печати).
44. Cl. Agami, C. Prévost, C. r., **263**, C, 304 (1966).
45. J. Chenault, F. Tatibouet, Там же, **262**, C, 499 (1966).
46. J. E. Dubois, P. C. Lacaze, A. Marie de Fiquelmont, Там же, **262**, C, 181 (1966).
47. J. E. Dubois, P. C. Lacaze, A. Marie de Fiquelmont, Там же, **262**, C, 249 (1966).
48. H. F. Ebel, R. Schneider, Angew. Chem., Intern. Edit., **4** (10), 878 (1965).
49. P. Angibaud, H. Rivière, B. Tchoubar (неопубликованные данные).
50. R. M. Kossover, J. Am. Chem. Soc., **80**, 3253 (1958).
51. E. M. Kossover, J. chem. Phys., **61**, 230 (1964).
52. J. E. Dubois, A. Bienvenue, Tetrahedron Letters, **1966**, 1809.
53. G. Martin (частное сообщение).
54. R. L. Heider, Am. пат. 2603660, C. A., **47**, 4900 (1953).
55. J. Kopecky, J. Smekal, Chem. a. Ind., **36** (9), 1529 (1966).
56. P. Lester, C. A., **49**, 6300 (1954).
57. B. Pianka, B. D. Owen, J. appl. Chem. (London), **5**, 525 (1955); C. A., **50**, 10642 a (1956).
58. H. Normant, J. F. Brault, C. r., **264**, C, 707 (1967).
59. H. Normant, J. F. Brault (неопубликованные данные).
60. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim., **1966**, 3442.
61. A. Szwiedsak, Bull. Acad. Polon des Sciences, Série Sci. chim., **13** (9), 609 (1965).
62. H. Normant, M. Larchevèque, C. r., **260**, Serie C, 5063 (1965).
63. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim., **1966**, 3449 (позднее структура установлена методом ЯМР).
64. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim. France, **1966**, 3443.
65. J. F. Normant, Там же, **1966**, 3601.
66. J. J. Monagle, H. R. Nase, Am. пат. 3056835; C. A., **58**, 3362 (1963).
67. J. J. Monagle, J. org. Chem., **27**, 3851 (1962).

68. A. J. Rutkowski, E. J. Inchalik, A. Schriesheim, Ам. пат. 3313225; C. A., **61**, 43936 [1964].
69. Франц. пат. 1414735, Rhone Poulenc.
70. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1867.
71. Rengade, Ann. de Chim. et de Phys., **11** (8), 348 (1907).
72. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 2004.
73. O. IO. Охлобыстин, Л. И. Захаркин, ЖОрХ, **3**, 257 (1965).
74. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1876.
75. T. Cuvigny, H. Normant, Там же, **1965**, 2022.
76. T. Cuvigny, H. Normant, Там же, **1965**, 1873.
77. J. Ficini, G. Barbara, Там же, **1965**, 2787.
78. T. Cuvigny, H. Normant, Там же, **1965**, 1874.
79. H. Normant, T. Cuvigny, Там же, **1965**, 1881.
80. H. G. Viche, P. Valange, Ber., **96**, 420 (1963).
81. H. Normant, J. Villiéras, С. р., **260**, 4525 (1965); J. Villiéras, Там же, **261**, 4137 (1965).
82. J. Villiéras, Bull. soc. chim. France, **1967**, 1511, 1520.
83. H. Normant, T. Cuvigny, Там же, **1965**, 1883.
84. J. Figini, G. Barbara, Там же, **1965**, 2787.
85. G. Strutz, G. Lavielle, С. р., **261**, 2679 (1965).
86. D. J. Стамирд., J. Am. Chem. Soc., **84**, 4358 (1962).
87. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 2003.
88. H. Normant, T. Cuvigny, Там же, **1965**, 1884.
89. H. Normant, T. Cuvigny, Там же, **1966**, 3344.
90. J. Luchesi, Chim. et Ind., **47**, (12), 1313 (1965).
91. H. E. Zaug и др., J. Amer. chem. Soc., **82**, 2895 (1960).
92. J. F. Normant, H. Deshayes, Bull. Soc. chim. France, **1967**, 2455.
93. B. T. Freuge, H. J. Decker, C. A., **57**, 11032 e (1962).
94. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1882, 1887.
95. J. F. Normant, Там же, 1963, 1888.
96. T. Cuvigny, H. Normant, Там же, **1964**, 2003.
97. T. F. Rutledge, J. org. Chem., **22**, 649 (1957).
98. J. F. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 859.
99. P. Mazerolles, M. Lesbvre, S. Margre, С. р., **261**, 4134 (1965).
100. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1877.
101. H. Normant, T. Cuvigny, Там же, **1965**, 1882.
102. J. Bourdais, Cl. Mahieu, С. р., **263**, С, 84 (1966).
103. Англ. пат. 839420; C. A., **54**, 24549 g (1960).
104. J. R. Campbell, J. org. Chem., **29**, 1830 (1964).
105. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 1870.
106. P. Caubère, Там же (в печати).
107. N. Kornblum и др., J. Am. Chem. Soc., **85**, 1141, 1148 (1963).
108. C. F. Hobbs и др., Там же, **84**, 43 (1962).
109. J. M. Conia, Rec. chem. Progr., **24**, 43 (1963).
110. G. J. Heiszwohl, H. Kloosterziel, Comm., **1966**, 51.
111. H. D. Zook, W. L. Cumby, J. Am. chem. Soc., **82**, 1258, 1387 (1960).
112. J. P. Boisset, J. Boyer, J. Rouzaud, С. р., **263**, С, 1253 (1966).
113. J. Faubarque, J. F. Faubarque, Там же, **263**, С, 488 (1966).
114. G. Stork, S. R. Dowd, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2178 (1966).
115. G. J. Heiszwohl, H. Kloosterziel, Chem. Comm., **1966**, 767.
116. R. L. Gay, Sandra Boatman, C. R. Hauser, Chem. a. Ind., **1965**, 1789.
117. E. J. Corey, G. T. Kwiatkowski, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5652 (1966).
118. L. L. McCoy, Там же, **82**, 6416 (1960); **84**, 2246 (1962).
119. L. L. McCoy, C. W. Nachtigall, J. org. Chem., **27**, 4312 (1962).
120. M. Causse-Toller, R. Fraisse-Jullien, Bull. Soc. chim. France, **1966**, 430.
121. J. Seyden-Penne, Ch. Gibert, B. Daurée, С. р., **263**, С, 895 (1966).
122. A. Cavé, F. X. Jarreau, Qui Khuong Huu, M. Lebacuf, N. Serban, R. Goutarel, Bull. soc. chim. France, **1967**, 701.
123. M. Lebacuf, A. Cave, R. Goutarel, С. р., **264**, С, 1090 (1967).
124. J. F. Norman, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1868.
125. J. F. Normant, Там же, **1963**, 1876.
126. J. F. Normant, Там же, **1963**, 1888.
127. T. Cuvigny, H. Normant, J. F. Normant, С. р., **258**, 3502 (1964).
128. P. Caubère, Bull. soc. chim. France, **1966**, 1293.
129. J. F. Normant, Там же, **1965**, 859.
130. A. Schriensheim, C. A. Rowe мл., W. Bartok, C. A., **59**, 3772 g (1963).
131. H. R. Nace, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5428 (1959).
132. T. J. Wallace и др., Там же, **85**, 2739 (1963).

133. T. J. Wallace и др., Chem. a. Ind., **1965**, 1268.
 134. T. J. Wallace и др., Proc. Chem. Soc., **1963**, 173; J. Chem. Soc., **1965**, 1271.
 135. H. Normant, T. Cuvigny, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1867.
 136. G. A. Russel, Preprints 17th Nat. org. Symp., Bloomington, 1961, June 25-29.
 137. G. A. Russel и др., J. Am. Chem. Soc., **84**, 2652 (1962).
 138. J. E. Normant и др., Там же, **87**, 2523 (1965).
 139. T. J. Wallace, J. org. Chem., **20**, 3770 (1965).
 140. T. J. Wallace, A. Schriesheim, Tetrahedron Letters, **21**, 2271 (1965).
 141. T. J. Wallace и др., J. Org. Chem., **30**, 3147 (1965).
 142. T. J. Wallace, Там же, **30**, 4017 (1965).
 143. T. J. Wallace и др., Там же, **30**, 3768 (1965).
 144. T. J. Wallace, F. A. Bagot, Там же, **30**, 3520 (1965).
 145. H. Normant, Bull. Soc. chim. France, **1963**, 1436.
 146. A. Lüttringhaus, H. W. Dirksen, Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 266 (1964).
 147. W. E. Truce, F. E. Roberts, J. Org. Chem., **28**, 961 (1963).
 148. D. B. Denney, L. Saferstein, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1839 (1966).
 149. E. J. Corey, M. Chaykovsky, Там же, **84**, 866 (1962).
 150. T. Cuvigny, J. Normant, H. Normant, C. r., **258**, 3503 (1964).
 151. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim. France, **1965**, 1561.
 152. G. Fraenkel, S. H. Ellis, Don T. Dix, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1406 (1965).
 153. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3441.
 154. M. Fontanille, P. Sigwalt, C. r., **262**, C, 1208 (1966).
 155. M. Fontanille, P. Sigwalt, Там же, **263**, C, 316 (1966).
 156. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. soc. chim. France, **1965**, 3442.
 157. J. Vidal, Y. Chauvin, Rev. Inst. Fr. Pétrole, **19**, 1222 (1964).
 158. B. J. McClelland, Chem. Rev., **64**, 301 (1964).
 159. H. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. chim. France, **1960**, 354.
 160. H. Normant, B. Angelo, Там же, **1961**, 1988.
 161. H. Normant et B. Angelo, Там же, **1962**, 810.
 162. S. Boileau et P. Sigwalt, C. r., **262**, C, 1135 (1966).
 163. C. Ivanovici et P. Markov, Naturwiss., **50**, 688 (1963).
 164. J. P. Pascault, J. Golé, C. r., **264**, C, 115 (1967).
 165. H. Normant (неопубликованные данные).
 166. H. W. Sternberg, R. E. Markby, I. Wender, D. M. Mohilner, J. Am. chem. Soc., **89**, 186 (1967).
 167. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 3447.
 168. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Там же, **1965**, 3448.
 169. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Там же, **1965**, 3449.
 170. L. Pichat, J. P. Guermont (частное сообщение).
 171. H. Normant, M. Larchevéque, C. r., **260**, 5062 (1965).
 172. P. Grammaticakis, Там же, **210**, 716 (1940).
 173. E. Pfeit, H. Barthé, Ann. Chem., **593**, 81 (1965).
 174. M. Larchevéque (неопубликованные результаты).
 175. P. Angibaud, H. Rivièре, C. r., **263**, C, 1076 (1966).
 176. P. Angibaud, M. Larchevéque, H. Normant, B. Tchoubar, Bull. Soc. chim. France (в печати).
 177. D. A. Edwards, J. A. Kerr, A. C. Lloyd, A. F. Trotman-Dickenson, J. Chem. Soc., **1966**, A, 1500.
 178. R. F. Bridger, G. A. Russel, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3761 (1963).
 179. H. Normant, Th. Cuvigny, G. Martin (неопубликованные данные).
 180. H. Normant, T. Cuvigny, J. Normant, B. Angelo, Bull. Soc. chim. France, **1965**, 3450.
 181. E. J. Bulten, J. G. Noltes, Tetrahedron Letters, **1966**, 4389—4392.
 182. P. O. Shorygin, S. A. Skoblikskaja, C. A., **31**, 5777 (1937).
 183. G. Wittig, L. Löhmann, Ann. Chem., **550**, 260 (1943).
 184. G. W. Kenner, N. R. Williams, J. Chem. Soc., **1955**, 522.
 185. H. Normant et T. Cuvigny, Bull. soc. chim. France, **1966**, 3347.
 186. C. Rivat, 2^e Thèse, Faculté des Sciences de Rouen, 1965, стр. 11.
 187. P. Sigwalt, Bull. Soc. chim. France, **1964**, 423.
 188. C. E. Frank и др., J. Org. Chem., **26**, 307 (1961).
 189. M. Fontanille, P. Sigwalt, C. r., **263**, C, 624 (1966).
 190. P. Sigwalt, P. Rempp (частное сообщение).
 191. A. Lüttringhaus, H. W. Dirksen, Angew. Chem. Internat. Ed., **3**, 260 (1964).

192. H. W. Dirksen, Ph., Thesis Universitat Freiburg, 1961.
193. H. Bredereck, F. Effenberger, R. Gleiter, Angew. Chem., Internat. Ed., 4, 9651 (1965).
194. E. T. Kaiser и др., J. Am. Chem. Soc., 88, 1037 (1966).
195. A. Lewith, N. McFarlane, Proc. Chem. Soc., 1964, 108.
- 196*. A. L. Kurts, I. P. Beletskaya, A. Macias, O. A. Reutov, Tetrahedron Letters, 1968, 3679.
- 197*. А. Л. Курц, И. П. Белецкая, Н. К. Генкина, О. А. Реутов, ДАН, 186, 817 (1969).

Лаборатория органического синтеза,
Сорbonna, Париж

* Дополнение ред.