

УДК 547.412.116

## РЕАКЦИИ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНАМИ

*С. Ф. Жильцов и О. Н. Дружков*

В настоящем обзоре обсуждается реакционная способность элементо- и биэлементоорганических соединений по отношению к полигалогенметанам. Химическая активность истинных органических производных элементов I—V групп периодической системы в реакциях с галоидалкилами определяется типом соединения и характером связи элемент — углерод. В статье уделено особое внимание рассмотрению инициированных процессов.

Библиография — 250 наименований

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	226
II. Реакции металлоорганических соединений элементов I группы	226
III. Реакции металлоорганических соединений элементов II группы	229
IV. Реакции органических соединений элементов III группы	236
V. Реакции органических соединений элементов IV группы	238
VI. Реакции биэлементоорганических соединений	244
VII. Реакции органических соединений элементов V группы	246

### I. ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен большой эмпирический материал по изучению реакций элементоорганических соединений (ЭОС) с полигалогенпроизводными метана. Эти реакции представляют определенный теоретический интерес и используются в органическом синтезе.

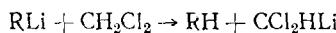
Реакционная способность ЭОС зависит от типа соединения, природы элемента и органической группы, связанной с атомом элемента. Одни ЭОС взаимодействуют с полигалогенметанами при низкой температуре, другие — только при нагревании, облучении УФ-светом или в присутствии инициаторов. Резкое отличие ЭОС по реакционной способности и изучение реакций при различных условиях является нередко причиной противоречивого толкования механизма взаимодействия ЭОС с полигалогенметанами.

В настоящем обзоре критически рассмотрена литература, посвященная реакциям истинных органических соединений элементов I—V групп периодической системы с полигалогенметанами, с целью обсуждения механизма указанных процессов, их общих закономерностей и особенностей.

### II. РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ I ГРУППЫ

Реакции металлоорганических соединений (МОС) элементов I группы периодической системы с полигалогенметанами наиболее подробно исследованы для производных лития. Литийорганические соединения энергично реагируют с ди-, три- и тетрагалогенметанами в растворе углеводородов, эфира или тетрагидрофурана (ТГФ) при низкой температуре ( $-100 \div -60^\circ$ ).

Наибольшее число сообщений посвящено реакциям соединений типа  $RLi$  ( $R=CH_3^{1-6}$ ,  $i-C_3H_7^{1, 7}$ ;  $n-C_4H_9^{8-12}$ , *втор.-* $C_4H_9$ , *трет.-* $C_4H_9$ ,  $n-C_5H_{11}^2$  и цикло- $C_6H_{11}^{10}$ ,  $C_6H_5^{13, 14}$ ; замещенный винил  $^{15, 16}$ ) с хлористым метиленом. Основными продуктами взаимодействия являются хлористый литий, предельные, непредельные, циклопропановые углеводороды и их хлорпроизводные. Показано <sup>12</sup>, что в качестве промежуточного соединения образуется дихлорметиллитий:



Присутствие дихлорметильного производного в реакционной смеси было подтверждено его реакциями с суревом и хлористым цинком, в результате которых были выделены *бис*-(дихлорметил)ртуть (т. пл. 154—155°) с почти количественным выходом и *бис*-(дихлорметил)цинк, устойчивый при комнатной температуре.

Дихлорметиллитий представляет собой нестойкое соединение, распадающееся при температуре выше —60°. Относительно механизма его разложения нет единого мнения. Приводятся аргументы в пользу бимолекулярного распада дихлорметиллития <sup>12</sup>:



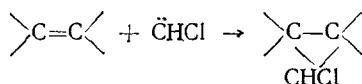
Однако большинство исследователей постулируют участие свободного хлоркарбена в реакциях литийорганических соединений с хлористым метиленом:



что позволяет объяснить присутствие в реакционной смеси многих образовавшихся соединений.

Наиболее характерными для карбенов являются реакции внедрения или присоединения, которым посвящены монографии <sup>17, 18</sup> и обзоры <sup>19-21</sup>.

При взаимодействии литийорганических соединений с хлористым метиленом в присутствии олефинов <sup>4-6, 9, 22</sup> образуются хлорциклопропаны с хорошими выходами:



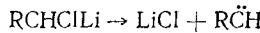
Эта реакция может быть использована в препаративных целях.

Хлоркарбен взаимодействует с бензолом, фенолом <sup>23</sup>, пирролом и индолом <sup>24</sup> с расширением кольца, присоединяется к трифенилфосфину <sup>25</sup> с образованием илида.

Хлоркарбен внедряется по связи  $C-Li$  исходного МОС с образованием замещенного хлорметильного производного лития <sup>10, 14</sup>:



При распаде последнего генерируются алкил- или арилкарбены:



( $R=$ алкил <sup>8, 10</sup> или арил <sup>13, 14</sup>).

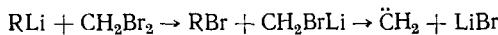
Алкилкарбены склонны к внутримолекулярной изомеризации, которая приводит к образованию олефинов и циклопропанов. Так, в реакции амиллития с хлористым метиленом в растворе диэтилового эфира при —30° или пентана при 30° образуются гексен-1 (94—95%) \* и *n*-пропил-циклопропан (5—6%) в результате изомеризации получившегося амил-

\* В скобках здесь и далее указан выход соответствующего продукта реакции.

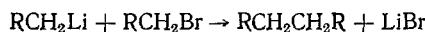
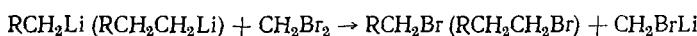
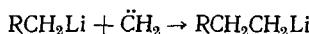
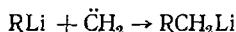
карбена. В качестве основных продуктов аналогичных реакций *втор.-бутиллития* и *трет.-бутиллития* выделены 2-метилбутен-1, этилциклопропан и *транс*-диметил-циклогексан в случае первого соединения, 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2 и 1,1-диметилциклогексан для второго<sup>10</sup>.

В отличие от алкилкарбенов арилкарбены<sup>13, 14</sup> подвергаются теломеризации или рекомбинируют в симметричные диарилэтилены (30—34%).

При взаимодействии литийорганических соединений с бромистым метиленом от последнего отщепляется не водород, а атом брома:



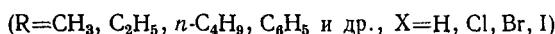
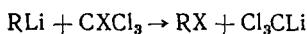
Карбен присоединяется к олефинам<sup>4, 26, 27</sup> или внедряется по связи углерод — металл взятого в избытке МОС<sup>28</sup>. Из реакционной смеси фениллития<sup>29</sup> с бромистым метиленом выделены бромбензол (25%), бромистый бензил (21%), дibenзил (37%). При взаимодействии метиллития<sup>30</sup> с бромистым метиленом образуются бромистый метил (5%), бромистый этил (48%) и бромистый пропил (13%):



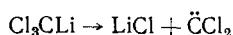
Бутиллитий реагирует с бромхлорметаном<sup>31</sup> при температуре  $-110^\circ$  с образованием хлорметиллития (90%) и бромхлорметиллития (10%). Первое соединение идентифицировано карбоксилированием до хлоруксусной кислоты. При его взаимодействии с циклогексеном образуется норкаран<sup>32</sup>. Хлорметиллитий менее устойчив, чем дихлорметиллитий.

Описаны реакции литийорганических соединений с замещенными дигалогенметанами (дигромдифенилметаном<sup>33</sup>, 1,1-дигромалканами<sup>30, 34, 35</sup> и дихлордифенилметаном<sup>29</sup>). Продуктами взаимодействия фениллития с дихлордифенилметаном являются тетрафенилэтилен и трифенилметан.

Литийорганические соединения энергично реагируют с три- и тетрагалогенметанами. Первичным продуктом взаимодействия является тригалоидметильное соединение лития:



Образование трихлорметиллития доказано в реакции бутиллития с  $CHCl_3$ , проведенной в ТГФ<sup>39</sup> или смеси ТГФ — диэтиловый эфир — петролейный эфир<sup>11</sup> при  $-110^\circ$ . Данное соединение идентифицировано по его продуктам реакций с суконом, двуокисью углерода и бензофеноном. При взаимодействии с суконом выделена *бис*-(трихлорметил)ртуть (т. пл. 146, 5—148,5°, разл.) с выходом 91%. Отмечено<sup>36</sup>, что трихлорметиллитий менее устойчив, чем дихлорметиллитий. В течение 30 мин. при  $-65^\circ$  он разлагается на 40—50%.



Трибромметиллитий получен реакцией<sup>37</sup> бутиллития или фениллития с  $CBr_4$  в растворе ТГФ при  $-110^\circ$ , а также при взаимодействии<sup>38</sup> трихлорметиллития с  $CBr_4$ . Он идентифицирован карбоксилированием до трибромуксусной кислоты. При действии на него метилового спирта<sup>37</sup> образуется бромоформ.

Литийорганические соединения реагируют с  $CXCl_3$  ( $X=H, Cl, Br, I$ ) в присутствии циклогексена<sup>11, 25, 26, 36, 39, 40</sup> с образованием 7,7-дихлорноркарана, выход которого составляет 50—90 %. Однако выход 7,7-дигалогеноркарана в аналогичных реакциях с  $CHBr_3$ <sup>4, 27</sup> и  $CBr_4$ <sup>26, 37</sup> невысокий (8—19 %).

Образование дигалогеноркарана в работах<sup>33, 36, 41—43</sup> рассматривается как результат преимущественно молекулярного взаимодействия тригалоидметиллития с олефином, а не присоединения свободного дигалогенкарбена к циклогексену.

Францен<sup>44—46</sup> считает, что бутиллитий реагирует с дигалогенметаном с генерированием свободного дифторкарбена. Последний присоединяется к олефинам, трифенилфосфину и бутиллитию, взятыму в избытке. Участие дифторкарбена предполагается в реакции соединения лития с трифториодметаном<sup>47</sup>, протекающей с образованием тетрафторэтилена (43 %).

Реакции литийорганических соединений с полигалогенметанами часто используют в качестве источника карбенов при проведении на основе последних разнообразных органических синтезов.

Таким образом, алкильные и арильные соединения лития энергично реагируют при низкой температуре с полигалогенметанами. На первых стадиях взаимодействия образуются соответствующие галоидметильные производные лития. Последние распадаются с образованием галогенида лития и реакционноспособных карбенов.

Следует ожидать, что МОС остальных щелочных элементов будут реагировать с полигалогенметанами аналогично.

### III. РЕАКЦИИ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ II ГРУППЫ

Реакции МОС элементов II группы периодической системы с полигалогенметанами изучены для соединений магния, цинка, кадмия и ртути. В данных реакциях МОС этих элементов сильно отличаются по своей реакционной способности.

Магнийорганические соединения энергично взаимодействуют с различными галогенпроизводными при низкой температуре и поэтому их реакции не нуждаются в инициировании.

Алкильные соединения цинка и кадмия довольно легко реагируют с галогенметанами ( $CHBr_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CCl_4$ ), однако реакции арильных производных протекают только в присутствии инициатора.

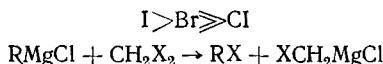
Взаимодействие ртутьорганических соединений с полигалогенметанами наблюдается при нагревании до температуры начала распада первых. Легче реакции проходят в присутствии кислорода, перекисей или под действием УФ-света.

#### 1. Реакции магний-, цинк- и кадмийорганических соединений

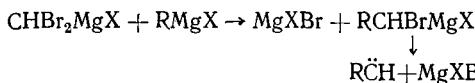
Реакции магнийорганических соединений с полигалогенметанами изучены для несимметричных соединений типа  $RMgX$  ( $R$ =алкил, арил;  $X$ =галоид). Взаимодействие бромистого фенилмагния<sup>48</sup> с  $CHCl_3$  приводит к образованию трифенилметана (80 %). Его выход меньше (~25 %) в соответствующих реакциях<sup>49</sup> с  $CHBr_3$  и  $CHI_3$ . Позднее показано<sup>50</sup>, что  $CHCl_3$  реагирует с фенилмагнийбромидом с образованием трифенилметана (76 %), небольших количеств дифенила и бромбензола. В реакциях  $CHBr_3$  и  $CHI_3$  с данным соединением образуются тетрафенилэтан (до 60 %) и трифенилметан<sup>51</sup>. Продуктами взаимодействия бромистого фенилмагния с  $CCl_4$  являются гексафенилэтан (50—80 %) и бромбензол<sup>52</sup>.

В реакциях алкильных производных магния образуется сложная смесь продуктов. Бромистый этилмагний реагирует с  $\text{CCl}_4$  с образованием метана и этилена<sup>53</sup>. Продуктами реакции этого МОС с  $\text{CHBr}_3$  являются бромистый этил, бромистый метилен, 3-метилпентан, ацетилен<sup>51</sup>.

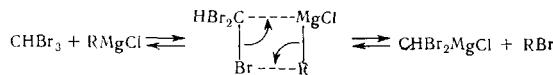
Наиболее подробно реакции магнийорганических соединений изучил Виллиэрас<sup>54-57</sup>. Установлено, что в этих реакциях, как и в случае литий-органических соединений, образуются промежуточные галоидметильные производные металла. При взаимодействии хлорида изопропилмагния с дигалоидметаном<sup>56</sup> при  $-80^\circ$  наблюдается обмен галоида в  $\text{CH}_2\text{X}_2$  на группу  $\text{MgCl}$ , причем галогены размещаются по легкости обмена в следующем порядке:



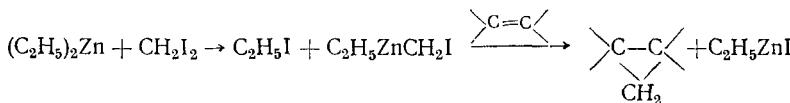
Реактив Гриньара взаимодействует с бромтрихлорметаном<sup>56</sup>,  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ <sup>57</sup> с образованием трихлорметильного производного  $\text{CCl}_3\text{MgX}$ . Конечными продуктами взаимодействия  $\text{RCH}_2\text{MgCl}$  с  $\text{CHCl}_3$  являются  $\text{RCH}_2\text{Cl}$  и смесь олефинов ( $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{R}$ ,  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ ). В реакции магнийорганических соединений<sup>57</sup> с  $\text{CHBr}_3$  образуются бромистый алкил и дигалометильное соединение  $\text{CHBr}_2\text{MgX}$ , которое распадается с выделением бромкарбена или реагирует с исходным МОС:



Продуктами превращения алкилкарбена является смесь различных олефинов. Предполагается<sup>57</sup>, что реакции магнийорганических соединений с полигалогенметанами протекают через четырехцентровое переходное состояние.



Цинк- и кадмийорганические соединения  $\text{R}_2\text{M}$  проявляют одинаковую реакционную способность по отношению к полигалогенметанам, зависящую от природы группы R, связанной с атомом металла. Алкильные соединения цинка<sup>58-60</sup> и кадмия<sup>61</sup> энергично реагируют с  $\text{CHBr}_3$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре. Диэтилцинк взаимодействует также с иодхлорметаном<sup>62</sup> и иодистым метиленом<sup>63, 64</sup> с образованием непредельных углеводородов. Реакция диэтилцинка с иодистым метиленом<sup>65, 66</sup>, а также иодистым этилиденом<sup>67, 68</sup> в присутствии олефинов сопровождается образованием циклопропанов (30—90%):

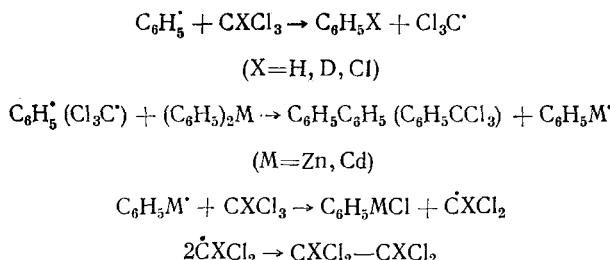


Арильные соединения (дифенилцинк и дифенилкадмий<sup>69</sup>) не реагируют с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  даже при нагревании реакционной смеси до  $100^\circ$ . Однако в присутствии кислорода реакции протекают легко при комнатной температуре.

Основными продуктами взаимодействия диэтилкадмия с  $\text{CCl}_4$  являются хлористый этил, хлорид этилкадмия и хлористый кадмий, причем выход последнего возрастает с увеличением молярного соотношения<sup>61</sup>  $\text{CCl}_4 : \text{R}_2\text{Cd}$ . При введении в реакционную смесь циклогексена реакция настолько замедляется, что для ее протекания требуется повышение тем-

пературы до 80°. При этом в продуктах реакции не обнаружен 7,7-дихлорноркарн. Механизм взаимодействия диэтилкадмия с  $\text{CCl}_4$  недостаточно ясен.

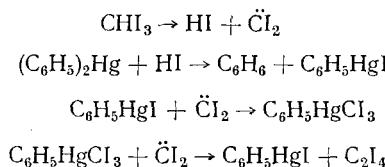
Как отмечено выше, арильные соединения цинка и кадмия в обычных условиях инертны к полигалогенметанам. Если в реакционную смесь ввести кислород<sup>70, 71</sup>, взаимодействие между фенильными производными и  $\text{CXCl}_3$  ( $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$ ) проходит легко с образованием бензола ( $\text{X}=\text{H}$ ), хлорбензола ( $\text{X}=\text{Cl}$ ), бензотрихлорида, фенола, дифенила и гексахлорэтана. Инициирующее действие кислорода связано с процессом окисления МОС, который сопровождается генерированием фенильных радикалов. Последние реагируют с полигалогенметаном или исходным соединением цинка или кадмия:



Таким образом, взаимодействие дифенилцинка<sup>71</sup> и дифенилкадмия<sup>70</sup> с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  в атмосфере кислорода сопровождается участием свободных радикалов.

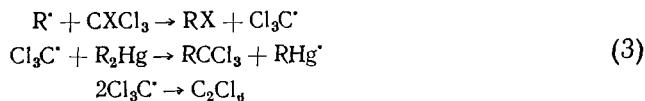
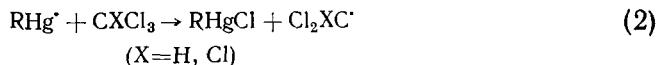
## 2. Реакции ртутьорганических соединений

Наибольшее число сообщений посвящено реакциям ртутьорганических соединений с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . С полигалогенметанами соединения ртути реагируют при нагревании до температуры начала своего распада. Еще в 1864 г. Алексеев и Больштейн констатировали<sup>60</sup>, что взаимодействие диэтилртути с  $\text{CHBr}_3$  сопровождается образованием бромистого этила и пропилена. В реакции диэтилртути с иодоформом<sup>72</sup> образуются иодистая этилртуть, иодистый этил, этилен и ацетилен. Дифенилртуть не реагирует при 130° с  $\text{CHBr}_3$  и  $\text{CHCl}_3$ , но вступает в реакцию с  $\text{CHI}_3$  с образованием трииодметилфенилртути<sup>73</sup>  $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}_3$  (т. пл. 153—155°). По нашему мнению, это несимметричное соединение ртути и рассмотренные выше соответствующие галоидметильные производные магния образуются не по одному и тому же механизму. В данном случае началом реакции служит, по-видимому, разложение иодоформа:

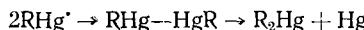


Эти процессы объясняют образование продуктов реакции.

Дифенилртуть и динафтилртуть<sup>74—76</sup> начинают реагировать с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  при температуре выше 200°. Основными продуктами взаимодействия дифенилртути с указанными галогенметанами являются хлорид фенилртути, бензол, бензотрихлорид и гексахлорэтан. Реакция носит свободнорадикальный характер:



Фенилртутные радикалы не только взаимодействуют с полигалогенметаном с образованием хлорида фенилртути, но и распадаются с выделением ртути или рекомбинируют:

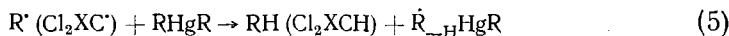


Алкильные соединения ртути <sup>77-79</sup>  $R_2Hg$  ( $R=C_2H_5$  <sup>79</sup>;  $n-C_3H_7$  <sup>78, 80</sup>,  $i-C_3H_7$  <sup>77</sup>,  $n-C_4H_9$  <sup>79</sup>) более сложно реагируют с  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  — с образованием хлорида алкилртути, ртути, каломели, хлористого алкила, хлороформа, предельных углеводородов  $RH$  и олефинов  $R-n$ , гексахлорэтана, а в случае взаимодействия с  $CHCl_3$  и хлористого метиlena. Начальной стадией этих реакций является диссоциация МОС на радикалы согласно уравнению (1). Возможно, имеет место молекулярное взаимодействие ртутьорганического соединения с полигалогенметаном, сопровождающееся образованием хлорида алкилртути и свободных радикалов:

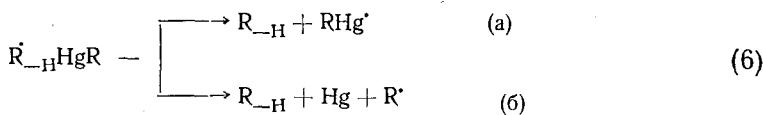


Можно предположить также, что в начальной стадии реакции образуется трихлорметильное производное ртути, являющееся источником дихлоркарбена, который оказывал бы инициирующее влияние на процесс. Однако введение в реакционную смесь трихлорметильных соединений ртути <sup>79</sup>, распадающихся в условиях реакции с генерированием  $CCl_2$ , не приводило к ее ускорению.

Протекание свободнорадикальных процессов подтверждено методом ингибиторов <sup>79</sup>. Показано <sup>77-79</sup>, что в данных реакциях значительную роль играет инициированное разложение исходного МОС:



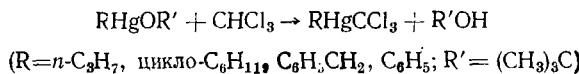
При этом образуются нестабильные ртутьорганические радикалы с неспаренным электроном на атоме углерода. Характер их распада в значительной степени зависит от природы алкильной группы, связанной с атомом металла.



Радикалы этильного производного распадаются как по схеме (6а), так и по схеме (6б). С удлинением цепи первичного алкильного остатка ( $R=n-C_3H_7$  и  $n-C_4H_9$ ) их распад осуществляется преимущественно по реакции (6б), а соответствующие производные, содержащие вторичный остаток ( $i-C_3H_7$ , *втор.*- $C_4H_9$ ), расщепляются с генерированием алкилртутных радикалов по реакции (6а). Последние реагируют с  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  с образованием хлорида алкилртути [реакция (2)].

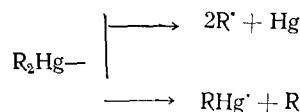
Участвующие в реакции алкильные радикалы инициируют разложение МОС или взаимодействуют с полигалогенметанами. На примере изопропильных радикалов показано <sup>77</sup>, что они отрывают от хлороформа не только атомы водорода, но и хлора. Легкость отрыва водорода, дейтерия и хлора от  $CHCl_3$  и  $CDCl_3$  уменьшается в ряду:  $H > Cl \sim D$ .

Из ртутьорганических соединений наиболее легко реагируют с  $\text{CHCl}_3$  аллоксипроизводные<sup>80, 81</sup> типа  $\text{RHgOR}'$ . Реакция<sup>81</sup> последних проходит при комнатной температуре с количественным выходом соответствующих трихлорметильных соединений:



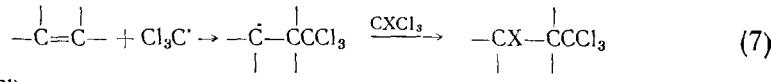
Таким образом, термореакции симметричных соединений ртути  $\text{R}_2\text{Hg}$  с полигалогенметанами носят свободнорадикальный характер.

Ртутьорганические соединения диссоциируют на радикалы под действием УФ-света:



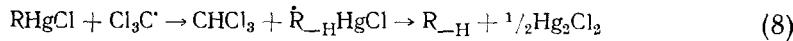
Фотореакции соединений ртути с полигалогенметанами легко протекают при комнатной температуре. Эти процессы наиболее подробно исследованы Разуваевым и сотр.

Фотолиз  $\text{R}_2\text{Hg}$  изучен в растворе бромоформа ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>82</sup>, карбоксифенил- и карбометоксифенил<sup>83</sup>), хлороформа ( $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>84</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>85</sup>, 2-карбометоксиэтил<sup>86</sup>, мезитил<sup>87</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ <sup>88</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ <sup>89</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>82, 90</sup>, *o*-толил<sup>91</sup>, *p*-толил<sup>92</sup>, *p*-анизил<sup>93</sup>, *p*-хлорфенил<sup>91</sup>, карбоксифенил и карбометоксифенил<sup>83</sup>,  $\alpha$ -нафтил<sup>94</sup> и  $\beta$ -нафтил<sup>95</sup>) и четыреххлористого углерода ( $\text{R} = \text{CH}_3$ <sup>84, 96</sup>,  $\text{C}_2\text{H}_5$ <sup>79</sup>, *n*- $\text{C}_3\text{H}_7$ <sup>78, 79</sup>, *i*- $\text{C}_3\text{H}_7$ <sup>78, 79</sup>, *n*- $\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>79</sup>, *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9$ <sup>79</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ <sup>96</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5$ <sup>75, 90, 96</sup>, *o*-толил<sup>91</sup>, *p*-толил<sup>92</sup>, *p*-анизил<sup>93</sup>, карбоксифенил и карбометоксифенил<sup>83</sup>,  $\alpha$ -нафтил<sup>94</sup> и  $\beta$ -нафтил<sup>95</sup>). В этих реакциях  $\text{RHg}$ -радикалы отрывают атом галогена от полигалогенметана. Наряду с хлоридом алкил- или арилртути образуются ртуть и каломель. Выход указанных веществ зависит от природы радикала  $\text{R}$ , связанного с атомом ртути. Особенно заметно меняется соотношение между ртутью и хлоридом алкилртути в фотореакциях алкильных МОС с  $\text{CCl}_4$ . Как и в термореакциях, выход ртути увеличивается с удлинением цепи первичного алкильного остатка<sup>79</sup> (в случае ди-*n*-пропилртути — более 90%). В случае же вторичного изопропильного остатка преимущественно образуется соответствующий хлорид алкилртути. В этих процессах ртутьорганические соединения подвергаются инициированному разложению по схемам (5) и (6). Образующиеся при этом олефины, в отличие от термореакций, реагируют с растворителем с образованием 1,1,1-трихлоралканов или 1,1,1,3-тетрахлоралканов:



( $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}$ )

Присутствие каломели в реакционной смеси обусловлено взаимодействием ртути<sup>97</sup> с  $\text{CCl}_4$  или деалкилированием хлорида алкилртути под действием радикалов:



Образующиеся в ходе реакции радикалы  $\overset{\cdot}{\text{R}}$  реагируют с МОС или галогенопроизводным, отрывая хлор от  $\text{CCl}_4$  или водород от  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHBr}_3$ , за исключением бензильных радикалов<sup>88</sup>, которые преимущественно рекомбинируют. При фотолизе ртутьорганических соединений в смеси протонного растворителя (спирт, этилцеллозоль) и  $\text{CCl}_4$  радика-

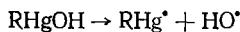
лы R' реагируют только с первым растворителем с отрывом атома водорода<sup>98</sup>, образуя RH.

В фотопреакциях с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  несимметричные МОС  $\text{RHgR}'$  также подвергаются деалкилированию<sup>88, 96, 99</sup> с образованием  $\text{RHgCl}$ . При этом болееочно связанный радикал остается у ртути. В ряде случаев этот процесс сопровождается симметризацией<sup>100</sup>:

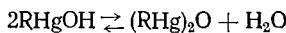


Из смешанных соединений ртути наиболее легко реагируют с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  перекисные МОС типа<sup>101</sup>  $\text{RHgOOR}'$ , гидроокиси<sup>102-106</sup>  $\text{RHgOH}$  ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ <sup>102, 105, 106</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ <sup>103</sup>, мезитил<sup>104</sup> и *p*-диметиламинофенил<sup>104</sup>) и сукцинимиды<sup>107, 108</sup> бензил- и фенилртути. Реакции данных соединений приводят к образованию соответствующих хлоридов  $\text{RHgCl}$ .

В случае гидроокисей начальной стадией процесса обычно принимается их диссоциация на радикалы:

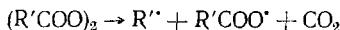


Нам кажется, что механизм взаимодействия гидроокисей с полигалогенметанами является более сложным. Вызывает сомнение, что данные соединения подвергаются гомолизу по  $\text{Hg}-\text{O}$ -связи, более прочной, чем  $\text{Hg}-\text{C}$ -связь. По-видимому, сравнительно легкое протекание реакции обусловлено участием в ней окисей, которые присутствуют в гидроокисях и образуются в результате дегидратации последних<sup>109</sup>:



Это заключение основано на том факте, что алкооксильные производные ртути  $\text{RHgOR}'$  (в данном случае  $\text{R}' = \text{RHg}$ ) в довольно мягких условиях реагируют с полигалогенметанами.

Реакции ртутьорганических соединений с галогенметанами протекают не только под действием тепла и света. Инициирующее влияние на них оказывают органические перекиси и кислород. Разуваев показал<sup>74</sup>, что температура реакции дифенилртути с  $\text{CCl}_4$  может быть значительно снижена (с 260 до 50°), если в реакционную смесь ввести перекись бензоила. Аналогичное действие оказывает перекись ацетила<sup>110</sup>. Основными продуктами взаимодействия являются хлорид фенилртути, бензотрихлорид и гексахлорэтан. В реакции с  $\text{CHCl}_3$  образуются бензол, хлорид фенилртути, а также в небольших количествах бензотрихлорид и гексахлорэтан. Начальной стадией процесса служит распад ацильных перекисей:

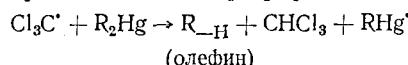


Образующиеся при этом метильные или фенильные радикалы взаимодействуют с  $\text{CCl}_4$  с генерированием трихлорметильных радикалов. Бензотрихлорид образуется по реакции (3), а хлорид фенилртути — согласно уравнению (2). Аналогично дифенилртути реагируют несимметричные МОС  $\text{RHgR}'$  с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекисей<sup>111, 112</sup>. Установлено, что сродство к свободному радикалу  $\text{Cl}_3\text{C}^\bullet$  убывает в ряду: 2,4,6-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub> $\text{C}_6\text{H}_2$ ,  $\alpha$ - $\text{C}_{10}\text{H}_7$ , *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *o*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , *m*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ .

Более реакционноспособная группа R в  $\text{RHgR}'$  рекомбинирует с трихлорметильным радикалом, а группа R' остается связанный с ртутью в образующемся соединении  $\text{R}'\text{HgCl}$ .

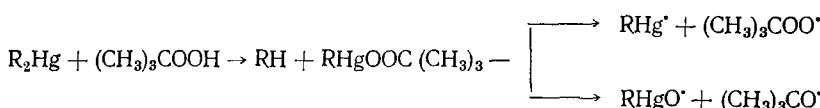
Алкильные производные ртути реагируют с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси несколько отлично. Основными продуктами взаимодействия дибутилртути<sup>113</sup> с  $\text{CCl}_4$  (100°, 7 час.), инициированного перекисью бензоила,

являются 1,1,1,3-тетрахлорпентан, хлористый бутил, хлороформ, ртуть и хлорид бутилртути. 1,1,1-Трихлорпентан не был обнаружен. На основании продуктов реакции сделан вывод, что трихлорметильные радикалы реагируют с МОС с образованием хлороформа:

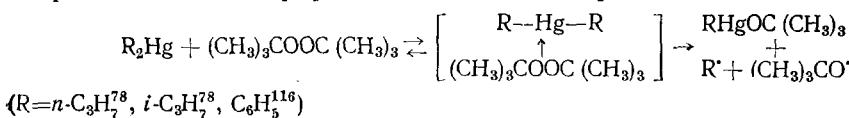


Считают<sup>113</sup>, что бутилртутные радикалы распадаются с выделением ртути (до 63—73%) или взаимодействуют с  $\text{CCl}_4$ , образуя хлорид бутилртути. Образование тетрахлорпентана обусловлено реакцией (7). В данной реакции дифенилртуть подвергается под действием радикалов разложению, аналогичному описанному выше для термо- и фотопреакций алкильных соединений ртути<sup>79</sup> [реакции (5) и (6)].

Инициирующее влияние на взаимодействие дифенилртути с  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  оказывают пербензойная кислота<sup>114</sup>, перекиси, образующиеся в результате окисления бензальдегида или циклогексена<sup>115</sup>, перекись *трет*-бутила<sup>116</sup>, гидроперекись *трет*-бутила<sup>116</sup> и кислород<sup>79</sup>. Предполагается, что пербензойная кислота сначала реагирует с МОС с образованием пербензоата фенилртути<sup>114</sup>, который распадается на радикалы. Подобным образом реагирует и гидроперекись *трет*-бутила<sup>116</sup>:

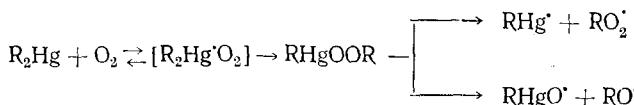


Инициирующее действие перекиси *трет*-бутила<sup>78, 116</sup> обусловлено ее взаимодействием с МОС, вызванным нуклеофильной атакой активного кислорода на атом ртути, с образованием комплекса. Распад последнего сопровождается генерированием свободных радикалов:



В данных реакциях алкильные МОС, а также образующиеся хлориды алкилртути преимущественно подвергаются разложению под действием радикалов<sup>78</sup> [см. реакции (5), (6) и (8)]. При этом выделившиеся олефины реагируют с растворителем с хорошим выходом соответствующих трихлор- или тетрахлоралканов [реакция (7)].

Сравнительно легко взаимодействуют МОС типа  $\text{R}_2\text{Hg}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5^{79}$ ,  $n\text{-C}_3\text{H}_7^{78}$ ,  $i\text{-C}_3\text{H}_7^{117, 118}$ ,  $n\text{-C}_4\text{H}_9^{79}$ , *втор*- $\text{C}_4\text{H}_9^{79}$ , *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9^{118}$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}^{119}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5^{79}$ ) с  $\text{CCl}_4$  или  $\text{CHCl}_3$  в присутствии кислорода. Первичным атомом реакции является нуклеофильная атака кислорода на атом ртути МОС, которая сопровождается образованием нестойкого перекисного ртутьорганического соединения<sup>118, 120, 121</sup>:



Продуктами окисления ртутьорганических соединений<sup>118, 120, 121</sup> являются алcoxисоединение  $\text{RHgOR}$ , спирт  $\text{ROH}$ , кетон или альдегид, ртуть а также углеводороды. Процесс окисления сопровождается генерированием свободных радикалов, которые взаимодействуют с полигалогенметанами. Получившееся алcoxисоединение также легко реагирует с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$ . При этом образуется трихлорметильное соединение ртути,

которое в условиях реакции распадается на хлорид алкилртути и дихлоркарбен:



При проведении реакции с добавкой циклогексена в реакционной смеси обнаружен 7,7-дихлорноркаран<sup>79</sup>. Сейферт и сотр. установили<sup>122</sup>, что процесс (9) обратимый и скорость распада зависит от природы растворителя.

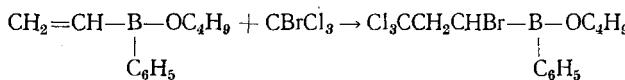
Окисление ртутьорганических соединений в растворе полигалогенметанов сопровождается процессами инициированного распада по схемам (5), (6) и (8), имеющими в данном случае меньшее значение, чем в термо- и фотоприводимых, проведенных в отсутствие кислорода<sup>79</sup>. Независимо от природы алкильной группы основным продуктомdealкилирования МОС является хлорид алкилртути.

Известно<sup>123</sup>, что дифенилртутье реагирует с  $CHCl_3$  в присутствии треххлористого висмута с образованием хлорида фенилртути, бензола и дифенила. По-видимому, хлорид висмута выполняет роль катализатора.

Таким образом, ртутьорганические соединения типа  $R_2Hg$  не реагируют с полигалогенметанами в обычных условиях. Их взаимодействие наблюдается только под действием тепла, УФ-света, кислорода или органических перекисей и протекает по свободно-радикальному механизму.

#### IV. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ III ГРУППЫ

Реакции МОС элементов III группы с полигалогенметанами изучены в основном для алкильных соединений алюминия и таллия. Имеется лишь сообщение<sup>124</sup> о взаимодействии эфирата триэтилинидия с  $CHCl_3$  и  $CHBr_3$  в растворе гексана, которое сопровождается образованием соответствующего галогенида диэтилинидия. Взаимодействие бороганических соединений с полигалогенметанами описано на примере реакций бутилата винилилбора с бромтрихлорметаном<sup>125</sup>, протекающих при комнатной температуре под действием УФ-света:



Первые сведения о взаимодействии алюминийорганических соединений с  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  сообщены Гильпертом и Грютнером<sup>126</sup>. В частности, они констатировали, что при растворении трифенилалюминия в  $CHCl_3$  происходит образование трифенилметана и кристаллического вещества, по-видимому, хлористого дифенилалюминия. О реакционной способности алкильных соединений алюминия по отношению к полигалогенметанам и механизме их взаимодействия с последними имеются весьма противоречивые сведения.

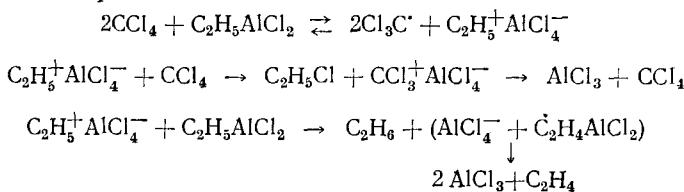
В работе<sup>127</sup> отмечено, что триэтилалюминий медленно реагирует с хлористым метиленом при 55°. В этих условиях сесквихлориды этилалюминия и гидрид диэтилалюминия не взаимодействуют с этим хлорприводным. Однако иодистый метилен реагирует с триэтилалюминием<sup>128</sup> (в молярном соотношении 1 : 2) в растворе бензола при комнатной температуре с образованием иодистого этила и этилена. Промежуточно образуется иодметильное производное диэтилалюминия:



При проведении реакции с добавкой циклогексена выделен норкаран (20%). Участие свободного карбена в реакции не предполагается<sup>129, 130</sup>.

$\text{CHCl}_3$  реагирует с триэтилалюминием<sup>127, 131</sup> более энергично, чем хлористый метилен. При эквимолярном соотношении реагирующих веществ основными продуктами взаимодействия являются хлористый метилен и хлористый этил. При  $70^\circ$  кроме указанных соединений образуются углеводороды (бутан, бутилен, гексан, гексен). Взаимодействие гидрида диэтилалюминия с  $\text{CHCl}_3$  (при температуре кипения последнего) сопровождается образованием хлористого метила. В этих условиях сесквихлориды этилалюминия не реагируют с трихлорметаном. Взаимодействие соединений алюминия с  $\text{CHCl}_3$  рассматривается как свободнорадикальный процесс<sup>127</sup>. Однако Миллер<sup>128</sup> считает, что реакции алюминийорганических соединений с тригалогенметанами протекают через стадию образования галоидметильных производных. В частности, он показал, что триэтилалюминий реагирует с  $\text{CHBr}_3$  в растворе бензола с образованием дигалогенметильного производного  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCHBr}_2$ .

О поведении алюминийорганических соединений в растворе  $\text{CCl}_4$  имеются противоречивые данные. В одних сообщениях<sup>132, 133</sup> констатируется, что смесь указанных соединений взрывает. Согласно другим литературным сведениям<sup>134, 135</sup>, соединения алюминия не реагируют с  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре, причем последний рекомендуют использовать в качестве растворителя первых. Энергичное взаимодействие триэтилалюминия с  $\text{CCl}_4$  с выделением газообразных веществ наблюдается в присутствии четыреххлористого титана<sup>135</sup>. При этом предполагается, что в начале образуется дихлорид диэтилалюминия, который легко dealкилируется<sup>136</sup>  $\text{CCl}_4$ . Считают<sup>135</sup>, что реакция протекает с участием иона карбония:



В отличие от дихлорида этилалюминия хлорид диэтилалюминия не реагирует с  $\text{CCl}_4$  в кипящем бензоле<sup>137</sup>.

Наибольшую ясность в изучение реакций алюминийорганических соединений с  $\text{CCl}_4$  внес Рейнхеккель<sup>127, 138, 139</sup>. Он показал, что в зависимости от условий проведения реакции (молярного соотношения исходных веществ и температуры реакционной смеси) меняется характер взаимодействия. Смесь триэтилалюминия с  $\text{CCl}_4$  (1 : 3) безопасна при  $0^\circ$ , но при  $20^\circ$  взрывает. Данная смесь в молярном соотношении 1 : 10 поддается контролю не только при комнатной температуре, но и при  $75$ — $80^\circ$ . Основными продуктами взаимодействия являются хлороформ, хлористый метилен и монохлорзамещенные: метан, этан и пропан. Эти соединения образуются и в реакции дихлорида этилалюминия<sup>139</sup> с  $\text{CCl}_4$ . Хлорид диэтилалюминия с  $\text{CCl}_4$  (1 : 5) реагирует медленно с образованием хлороформа и хлористого этила. Смесь гидрида диэтилалюминия с  $\text{CCl}_4$  в молярном отношении 1 : 3 при  $80^\circ$  взрывает, при изменении соотношения до 1 : 5 реакция идет спокойно. Умеренно взаимодействуют сесквихлориды с  $\text{CCl}_4$  при соотношении 1 : 10, но эквимолярная смесь взрывает при комнатной температуре<sup>127</sup>. Рейнхеккель считает, что эти реакции протекают по свободнорадикальному механизму. В то же время показано<sup>140</sup>, что триизобутилалюминий реагирует с  $\text{CCl}_4$  с образованием трихлорметильного производного:



Выход хлорида диизобутилалюминия составляет 92 %, хлористого изобутила — 25 %. Образующийся дихлоркарбен взаимодействует с исходным МОС или циклогексеном с образованием 7,7-дихлорноркарана в реакциях, проведенных с добавкой данного олефина.

На основании рассмотренных литературных данных следует заключить, что начальной стадией взаимодействия алюминийорганических соединений с полигалогенметанами, как и в случае соединений лития и магния, является процесс образования промежуточных соответствующих галоидметильных производных, распадающихся с генерированием карбенов. Указанные реакции в силу их экзотермичности сопровождаются, по-видимому, термическим разложением алюминийорганических соединений.

Предполагают<sup>141</sup>, что нестойкие галоидметильные производные образуются при взаимодействии триметилтиталлия с полигалогенметанами:  $\text{CHX}_3$  ( $X = \text{Cl, Br, I}$ ), хлористым и бромистым метиленом. Продуктами реакции являются метан и  $(\text{CH}_3)_2\text{TiX}$ . Однако с  $\text{CCl}_4$  и хлористым метиленом триметилтиталлий не реагирует при комнатной температуре. Взаимодействие этилата диметилтиталлия с  $\text{CHCl}_3$  приводит к единственному выходу хлористого диметилтиталлия<sup>141</sup>.

## V. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕТОВ IV ГРУППЫ

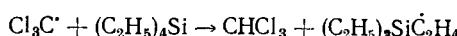
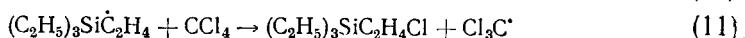
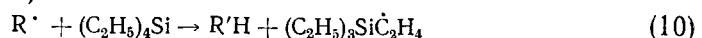
Большинство органических производных непереходных элементов — кремния, германия, олова и свинца, — взаимодействует с полигалогенметанами, как и ртутьорганические соединения, в присутствии инициаторов или катализаторов. Реакционная способность возрастает от соединений кремния к соединениям свинца. Значительно легче реагируют с галогенметанами титанорганические соединения, имеющие ковалентные  $\sigma$ -связи  $\text{Ti}-\text{C}$ .

### 1. Реакции кремний- и германийорганических соединений

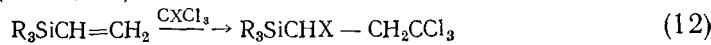
Кремний- и германийорганические производные являются довольно инертными соединениями по отношению к полигалогенметанам. Тетрафенилкремний<sup>142</sup> не реагирует с  $\text{CCl}_4$  при температуре кипения реакционной смеси. Гидрид трибутилгермания<sup>143—145</sup> взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  только при 200—220° с образованием хлористого трибутилгермания и хлороформа.

Интересно отметить своеобразное поведение тетраэтилкремния в растворе  $\text{CCl}_4$  при его облучении УФ-светом. В этих условиях происходит хлорирование ЭОС без отрыва радикала с образованием хлорэтилтриэтилкремния<sup>146</sup> (тетрафенилкремний и метилтрифенилкремний не подвергались изменению). Описаны реакции кремнийорганических соединений типа  $\text{R}_4\text{Si}$ ,  $\text{R}_3\text{SiH}$  и  $\text{R}_6\text{Si}_2$  с полигалогенметанами, протекающие под воздействием органических перекисей.

Основными продуктами взаимодействия тетраэтилкремния<sup>146</sup> с  $\text{CCl}_4$  в присутствии ацильных перекисей являются, как и в случае фотопрореакции, хлорэтилтриэтилкремний (смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров) и хлороформ. Образующиеся при распаде инициатора свободные радикалы реагируют с тетраэтилкремнием:

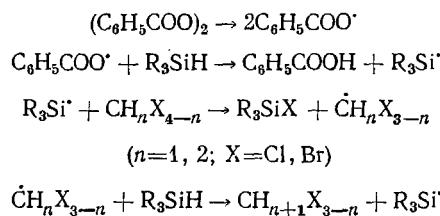


В присутствии перекиси бензоила кремнийорганические соединения, содержащие двойные связи<sup>147</sup>, присоединяют по свободнорадикальному механизму  $\text{CXCl}_3$  ( $\text{X}=\text{H, Cl}$ ):

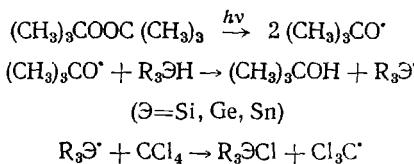


Реакция, аналогичная (12), описана и для непредельных германийорганических соединений<sup>148</sup>. Ацетиленовые производные кремния реагируют с бромтрихлорметаном и дубромдихлорметаном при УФ-облучении реакционной смеси с образованием соответствующих бромхлорпропенилсиланов<sup>149, 150</sup>.

Взаимодействие кремнийорганических гидридов с  $\text{CXCl}_3$  ( $\text{X}=\text{H, Cl, Br}$ ),  $\text{CBr}_4$  и бромистым метиленом изучено в присутствии перекиси бензоила<sup>151–157</sup>, перекиси *трет*-бутила<sup>154</sup>, а также катализаторов — палладия<sup>158</sup>, пентакарбонила железа или платинохлористоводородной кислоты<sup>159</sup>. В этих процессах происходит восстановление полигалогенметана:  $\text{CX}_4$  до  $\text{CHX}_3$ ,  $\text{CHX}_3$  до  $\text{CH}_2\text{X}_2$  и т. д. Реакции в присутствии перекисных соединений<sup>151–157</sup> протекают по цепному свободнорадикальному механизму:



Методом ЭПР показано<sup>160</sup>, что фотореакция органических гидридов кремния, а также германия и олова с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси *трет*-бутила сопровождается генерированием трихлорметильных радикалов:



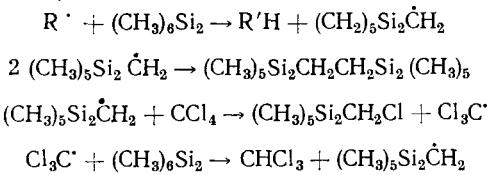
Фотолиз иодистого триэтилкремния в растворе хлористого метилена,  $\text{CHCl}_3$  или  $\text{CCl}_4$  приводит к образованию хлористого триэтилкремния<sup>161</sup>. По легкости обмена иода на хлор полигалогенметаны располагаются в ряд:



Предполагается, что этот обмен протекает по цепному свободнорадикальному механизму.

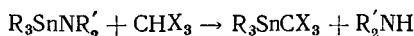
Реакция дифенилсилана с иодистым метиленом в присутствии олефинов<sup>162</sup> при  $189^\circ$  сопровождается образованием циклопропанов (17–38%).

Взаимодействие гексаметилдисилана<sup>163</sup> с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси бензоила (при  $80^\circ$ ) или перекиси *трет*-бутила (при  $129^\circ$ ) протекает без разрыва связи  $\text{Si}-\text{Si}$ . Предполагается, что в реакции принимают участие (пентаметилдисилил)метильные радикалы, которые рекомбинируют или отрывают атом хлора от  $\text{CCl}_4$ . Первичным процессом является распад инициатора на радикалы. Последние взаимодействуют с исходным соединением кремния:



## 2. Реакции олово- и свинецорганических соединений

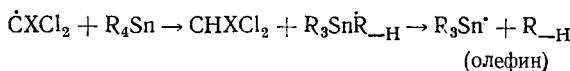
Олово- и свинецорганические соединения обладают почти одинаковой реакционной способностью по отношению к полигалогенметанам. Химическая активность данных соединений зависит от их типа. Наиболее легко реагируют гидриды  $R_3MH$ ,最难的  $R_6M_2$ , еще труднее —  $R_4M$  ( $M=Sn, Pb$ ). Тетраарильные МОС<sup>142</sup> не взаимодействуют с  $CCl_4$  при температуре кипения реакционной смеси. Тетраалильные соединения олова<sup>164</sup> при  $100^\circ$  также не реагируют с  $CCl_4$ . В противоположность алcoxисоединениям ртути моноаллоксипроизводные олова по отношению к  $CHCl_3$  инертны. Трет.-бутилат триметилолова не реагировал с  $CHCl_3$  при нагревании реакционной смеси при  $140^\circ$  в течение 1 часа<sup>81</sup>. Однако аминосоединения типа  $R_3SnNR_2'$  экзотермически взаимодействуют с  $CHX_3$  ( $X=Cl, Br$ ) с образованием тригалоидметильных МОС<sup>165-167</sup>:



При нагревании смеси тетраалильных соединений олова с трифториодметаном образуется фтороформ. В реакции тетраметилсвинца с указанным галогенопроизводным происходит обмен метильной группы МОС на трифторметильную<sup>168, 169</sup>, в результате чего получается трифторметилтриметилсвинец ( $CH_3)_3PbCF_3$ . Аналогичным образом реакция протекает под действием УФ-света. Предполагается, что трифторметильное производное свинца образуется по свободнорадикальному механизму.

Более детально изучены фотопреакции оловоорганических соединений типа  $R_4Sn$  ( $R=CH_3$ <sup>170, 171</sup>,  $C_2H_5$ <sup>171</sup>,  $n-C_3H_7$ <sup>170, 171</sup>,  $C_6H_5$ <sup>172</sup>) с  $CCl_4$ <sup>171, 172</sup> и  $CHCl_3$ <sup>170-172</sup>. В качестве основных продуктов выделены монохлорид и дихлорид алкил- или арилолова, углеводороды, гексахлорэтан. В реакциях алкильных МОС с  $CCl_4$  образуются также хлороформ и 1,1,1,3-тетрахлоралканы [см. реакцию (7)]. Первичным актом взаимодействия является фотолиз МОС на  $R$ - и  $R_3Sn$ -радикалы или  $CCl_4$  на  $Cl^-$  и  $Cl_3C$ -радикалы. Триалкил(арил)станильные радикалы реагируют с  $CHCl_3$  или  $CCl_4$ :

Образующиеся  $CXCl_2$ -радикалы ( $X=H, Cl$ ) реагируют с алкильными МОС:



Оловоорганический радикал с неспаренным электроном у атома углерода в отличие от соответствующего производного кремния [реакции (10) и (11)] распадается с отщеплением олефина. Монохлорид триалкил(арил)олова в условиях реакции также взаимодействует с полигалогенметанами с образованием  $R_2SnCl_2$ .

Интересно отметить, что фотолиз несимметричных соединений олова, содержащих алкильные и арильные группы, сопровождается отрывом арильных радикалов. В результате взаимодействия диэтилдифенилолова и дибензилдифенилолова<sup>173</sup> с  $CCl_4$  и  $CHCl_3$  выделены из реакционной смеси дихлориды соответствующего диалкилолова.

Фотореакции свинецорганических соединений с полигалогенметанами почти не изучены. Отмечено<sup>172</sup>, что тетрафенилсвинец реагирует с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  подобно дифенилртути. Из реакционной смеси выделены дихлорид дифенилсвинца, хлористый свинец, бензол или хлорбензол, гексахлорэтан и в случае реакции с  $\text{CHCl}_3$  металлический свинец.

Фотолиз азидов трифенилолова и трифенилсвинца в растворе хлористого метиlena<sup>174</sup> сопровождается генерированием  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{M}$ -радикалов, которые реагируют с галогенметаном, образуя хлориды трифенилолова или трифенилсвинца (51—75%).

Кислород и органические перекиси инициируют реакции олово- и свинецорганических соединений. Алкильные производные олова<sup>164</sup>  $\text{R}_4\text{Sn}$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7, i\text{-C}_3\text{H}_7$ ) в атмосфере кислорода реагируют с  $\text{CCl}_4$  при 100° с образованием в качестве основных продуктов хлористого триалкилолова, хлороформа, 1,1,1,3-тетрахлоралканов. Оловоорганическое соединение с вторичным радикалом (тетраизопропилолово) взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  при более низкой температуре (60°). Замечено<sup>175</sup>, что кислород значительно ускоряет реакцию тетраметилсвинца с  $\text{CCl}_4$ , сопровождающуюся выделением белого осадка. Инициирующее действие кислорода связано с образованием свободных радикалов в процессе окисления исходных соединений олова и свинца<sup>176</sup>.

Изучены реакции ряда оловоорганических соединений (тетраэтилолова<sup>177</sup>, диметилдиэтилолова<sup>177</sup>, тетрафенилолова<sup>178</sup>, хлорида триэтилолова<sup>177</sup>) с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси бензоила. При взаимодействии тетраэтилолова с  $\text{CCl}_4$  при 75—90° образуются хлористое триэтилолово, дихлорид диэтилолова, хлороформ, этилен, этан, бензойная кислота, двухокись углерода и ряд других соединений<sup>177</sup>. В этих условиях хлорид триэтилолова реагирует с  $\text{CCl}_4$  подобно тетраэтилолову с образованием тех же продуктов реакции. Тетрафенилолово подвергается полному деарилированию. Из реакционной смеси выделены хлорное олово, хлорбензол, гексахлорэтан, бензойная и фталевая кислоты<sup>178</sup>. Тетрафенилсвинец реагирует с  $\text{CCl}_4$  в присутствии перекиси бензоила с образованием дихлорида и дibenзоата дифенилсвинца<sup>178</sup>. Инициирование этих реакций осуществляется свободными радикалами, образующимися в результате распада перекиси бензоила. Приведенные выше процессы протекают по ценному свободнорадикальному механизму.

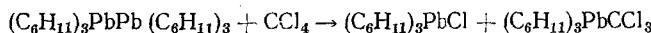
Оловоорганические соединения с ненасыщенной алкильной группой (триэтилвинилолово<sup>179</sup> и трифенилвинилолово<sup>180</sup>) в присутствии перекиси бензоила присоединяют молекулы полигалогенметанов  $\text{CXCl}_3$  [ $\text{X} = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$ , см. аналогичную реакцию (12)].

Описаны реакции соединений олова и свинца с  $\text{CCl}_4$  протекающие в присутствии катализаторов. Тетрафенильные соединения под действием треххлористого висмута (0,5—1,0 моль на 1 моль МОС) реагируют с  $\text{CCl}_4$  при температуре кипения реакционной смеси с образованием хлорбензола, хлористого трифенилолова или трифенилсвинца и двуххлористого дифенилсвинца. При этом хлорид висмута количественно выделен из реакционной смеси<sup>142</sup>. Алкильные<sup>181, 182</sup> и арильные<sup>183, 184</sup> соединения олова в присутствии хлоридов висмута и алюминия в растворе  $\text{CHCl}_3$  также подвергаются деалкилированию (деарилированию) при сравнительно низкой температуре.

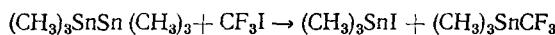
Тетраметил- и тетраэтилсвинец<sup>185</sup> в присутствии хлористого алюминия или трехфтористого бора реагируют с бромистым метиленом с образованием соединений состава  $\text{R}_3\text{PbCH}_2\text{PbR}_3$ .

С уменьшением числа алкильных (арильных) групп, связанных с атомом металла, возрастает реакционная способность олово- и свинецорганических соединений по отношению к полигалогенметанам. В отличие

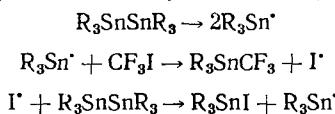
от тетраалкильных производных, гексациклогексилдисвинец реагирует с  $\text{CCl}_4$  уже при комнатной температуре с образованием хлористого трициклогексилсвинца и дихлорида дициклогексилсвинца<sup>175</sup>. Возможно, в данном процессе образуется трихлорметильное производное свинца в качестве промежуточного соединения:



В присутствии кислорода реакция заканчивается значительно быстрее. При этом ее основными продуктами являются хлориды трициклогексилсвинца и дициклогексилсвинца (в соотношении, близком к эквимолярному), хлористый циклогексил, гексахлорэтан и двуокись углерода. Данное МОС в атмосфере кислорода энергично реагирует с  $\text{CBr}_4$  с количественным превращением в дигромид дициклогексилсвинца. Вопрос об участии тригалоидметильных соединений в этих реакциях остается нерешенным. Однако аналогично тригалоидметильное производное олова выделено из реакционной смеси при взаимодействии гексаметилдиолова с трифториодметаном. Реакция проходит при нагревании<sup>186</sup> до 80° или облучении УФ-светом<sup>187, 188</sup>:

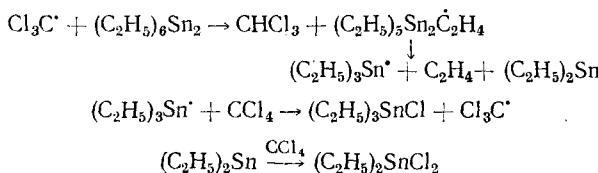


Предполагается, что трифторметилтритилолово образуется в этих процессах по свободнорадикальному механизму:



Не исключена возможность образования промежуточного комплекса МОС с трифториодметаном.

Реакции гексаалкилдиоловянных соединений с  $\text{CCl}_4$  инициируют кислород и ацильные перекиси<sup>177, 189</sup>. В атмосфере кислорода гексаэтилдиолово взаимодействует с  $\text{CCl}_4$  с образованием смеси хлоридов триэтилового и диэтилового<sup>177</sup>. Продуктами реакции, проведенной в присутствии перекиси бензоила, являются этан, этилен, бутан, двуокись углерода, хлороформ, хлорид и бензоат триэтилового, дихлорид диэтилового<sup>177, 189</sup>. Данные процессы носят свободнорадикальный характер. Высокий выход хлороформа и этилена указывает на отрыв атомов водорода от этильной группы МОС трихлорметильными радикалами:



В более мягких условиях гексаалкилдиоловянные соединения взаимодействуют с  $\text{CCl}_4$  в присутствии свежеосажденной меди<sup>190</sup>. Гексаэтилдиолово и гексабутилдиолово реагируют с  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре с образованием хлорида триалкилового, хлороформа, гексахлорэтана, хлоридов меди и окрашенных оловоорганических соединений.

Реакции оловоорганических гидридов  $\text{R}_3\text{SnH}$  с полигалогенметанами идут в отсутствие инициаторов или катализаторов. Гидрид трифенилолова<sup>145, 191</sup> экзотермически реагирует с  $\text{CCl}_4$ . При этом с количественным выходом образуются хлороформ и хлорид трифенилолова. Менее

энергично взаимодействует гидрид трифенилолова с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ <sup>176</sup>. При взаимодействии происходит восстановление  $\text{CHCl}_3$  до хлористого метилена, а последнего — до хлористого метила. По скорости течения указанных реакций полигалогенметаны располагаются в ряд:



Алкильные гидриды олова<sup>192–194</sup> также восстанавливают полигалогенметаны. Гидрид трибутилолова восстанавливает  $\text{CCl}_4$  до хлороформа (~85%), а последний в хлористый метилен<sup>192</sup>. Указанное МОС реагирует с бромоформом и трибромфторметаном<sup>192</sup> с образованием бромида трибутилолова (до 95%) и соответственно бромистого метилена (62%) и дигромфторметана (69%).

Химическая активность гидридов зависит от природы алкильной группы. При переходе от гидрида trimетилолова к гидриду трибутилолова скорость реакции с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$  заметно уменьшается<sup>193</sup>.

Из-за низкой термической стабильности свинецорганические гидриды мало изучены. Они значительно активнее соответствующих гидридов олова. Взаимодействие гидридов триалкилсвинца с  $\text{CCl}_4$  сопровождается восстановлением последнего до хлороформа<sup>195</sup>.

Механизм взаимодействия олово- и свинецорганических гидридов с полигалогенметанами недостаточно ясен. Считают, что эти реакции носят свободнорадикальный характер.

### 3. Реакции титанорганических соединений

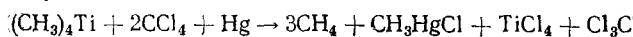
Среди МОС переходных элементов IV группы наиболее изучены производные титана. В данном обзоре обсуждаются реакции с полигалогенметанами тех соединений, которые имеют ковалентно-связанный органический радикал с атомом титана, т. е. соединения с  $\sigma$ -связями металла — углерод.

Реакции с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  производных двух- и четырехвалентного титана наиболее детально исследовали Разуваев и сотр.

Производные двухвалентного титана — дифенилтитан и циклопентадиенилфенилтитан — являются термически стабильными соединениями. Их реакции с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  сопровождаются отщеплением фенильных радикалов и окислением титана до четырехвалентного состояния<sup>196, 197</sup>. Продуктами взаимодействия дифенилтитана<sup>196</sup> с  $\text{CHCl}_3$  при комнатной температуре являются четыреххлористый титан, бензол и дифенил. В реакциях циклопентадиенилфенилтитана<sup>197</sup> образуется циклопентадиенилтитантрихлорид  $\text{C}_5\text{H}_5\text{TiCl}_3$ . По-видимому, первичным актом взаимодействия является образование комплекса МОС с полигалогенметаном, превращение которого связано с генерированием фенильных радикалов.

Наиболее подробно изучены соединения четырехвалентного титана типа  $\text{R}_n\text{TiX}_{4-n}$  ( $n=1, 2, 3, 4$ ). Последние менее стабильны, чем органические производные двухвалентного титана.

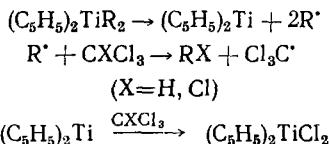
При взаимодействии тетраметилтитана<sup>198</sup> с газообразным трифторидом метаном в растворе диэтиловый эфир — гексан (2 : 1) при  $-78^\circ$  образуются иодид trimетилтитана и иодистый метил. Эфират тетраметилтитана реагирует с  $\text{CCl}_4$  с образованием хлористого метила, метана и четыреххлористого титана<sup>199</sup>. Продукты реакции тетраметилтитана с  $\text{CCl}_4$ , проведенной в эфирном растворе в присутствии ртути, свидетельствуют в пользу гомолитического механизма данного взаимодействия<sup>200</sup>:



Это подтверждается и тем, что аналогичная система: тетрафенилтитан —  $\text{CCl}_4$  вызывает низкотемпературную свободнорадикальную полимеризацию хлористого винила<sup>201</sup>.

Циклопентадиенилтрифенилтитан реагирует с  $\text{CHCl}_3$  при  $-70 \div -50^\circ$ . При этом почти с количественным выходом образуются бензол и трихлорид циклопентадиенилтитана<sup>202</sup>.

Реакции дициклопентадиенилдиметилтитана<sup>203</sup> и дициклопентадиенилдифенилтитана<sup>204, 205</sup> с  $\text{CCl}_4$ , проведенные при  $60 \div 80^\circ$ , сопровождаются разрывом  $\sigma$ -связей и сохранением сэндвич-группы. Продуктами взаимодействия являются дициклопентадиенилтитандихлорид ( $\sim 75\%$ ), гексахлорэтан и соответственно хлористый метил (95%) и хлорбензол. В термореакции  $\text{CHCl}_3$  с  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{CH}_3)_2$  образуется также дихлорид дициклопентадиенилтитана (75%) и метан (80%). Аналогичным образом реагирует с  $\text{CHCl}_3$  дициклопентадиенилдibenзилтитан<sup>203</sup>. Термо- и фотопреакции  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  с  $\text{CHCl}_3$  сопровождаются образованием  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$  и бензола<sup>204-206</sup>. Предполагают, что промежуточным соединением в этих реакциях является дициклопентадиенилтитан:



На реакции титанорганических соединений указанного типа с полигалогенметанами оказывает инициирующее влияние кислород<sup>204, 205</sup>. Взаимодействие дициклопентадиенилдифенилтитана с  $\text{CCl}_4$  протекает в присутствии кислорода при более низкой температуре ( $45 \div 55^\circ$ ). При этом наряду с дихлоридом дициклопентадиенилтитана и хлорбензолом образуются фосген, дифенил и в небольших количествах фенол.

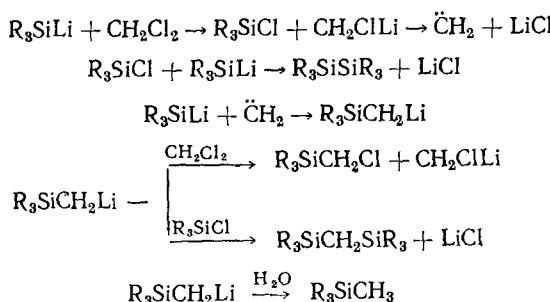
Описаны реакции соединений титана типа  $\text{RTiCl}_3$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$ ) с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CHCl}_3$ . Фенилтитантрихлорид реагирует с  $\text{CHCl}_3$  с выделением бензола и дифенила. В реакции с  $\text{CCl}_4$  хлорбензол не обнаружен<sup>207</sup>. Взаимодействие трихлорида метилтитана<sup>208-210</sup> с  $\text{CCl}_4$  приводит к образованию хлористого метила. В работе<sup>209</sup> приведены данные, которые указывают на свободнорадикальный характер этих реакций.

## VI. РЕАКЦИИ БИЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В настоящее время интенсивно развивается химия би- и полиэлементоорганических соединений, т. е. химия соединений со связями углерод — элемент — элемент. В предыдущем разделе рассмотрено взаимодействие биэлементоорганических соединений типа  $\text{R}_3\mathcal{E} \text{—} \mathcal{E}\text{R}_3$  ( $\mathcal{E} = \text{Si}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) с полигалогенметанами. Целесообразно обсудить также реакции органических производных, имеющих связи между двумя различными элементами. Следует только отметить, что несмотря на большой ассортимент полученных соединений этого типа, их реакционная способность по отношению к полигалогенметанам почти не изучена. Имеются лишь некоторые сведения о взаимодействии соединений  $\text{R}_3\mathcal{E}\text{M}$  ( $\mathcal{E} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$  и  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ ) с галоидалкилами.

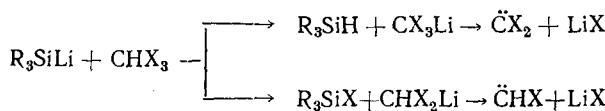
Более подробно изучены реакции трифенилсилиллития с полигалогенметанами. При взаимодействии этого соединения с хлористым метиленом<sup>211-213</sup> образуются гексафенилдисилен, метилтрифенилсилен, хлорметилтрифенилсилен и бис-(трифенилсилил)метан в соотношениях, зависящих от условий проведения реакции. Предполагают<sup>213</sup>, что в этих реакциях образуются хлорметильные производные лития, являющиеся

источником карбенов. Механизм этих реакций можно представить следующей схемой:



Иодистый метилен взаимодействует аналогично. Реакция трифенилсилиллития с бромистым метиленом приводит к образованию гексафенилдисилана (42—60% на  $Ph_3SiLi$ ), метилтрифенилсилана (до 40%) и бромметилтрифенилсилана (~10% на бромистый метилен).

Продуктами взаимодействия трифенилсилиллития<sup>212, 213</sup> с  $CHX_3$  ( $X=Cl, Br, I$ ) являются метилтрифенилсилан, гексафенилдисилан, моно- и дигалоидметилтрифенилсилан, *бис*-(трифенилсилил) метан и трифенилсилан. По-видимому, начальной стадией реакции является следующий процесс:



Показано, что выход продуктов реакции зависит от соотношения реагирующих веществ. В реакции МОС с  $CHI_3$  при их молярном соотношении 3 : 1 образуются гексафенилдисилан (60,5% на  $Ph_3SiLi$ ), *бис*-(трифенилсилил) метан (19,5%) и метилтрифенилсилан (24% на иодоформ). Изменение соотношения до 2 : 1 приводит к образованию гексафенилдисилана и почти эквимолярным количествам моноиодметил- и дииодметилтрифенилсилана.

В реакции трифенилсилиллития<sup>213</sup> с  $CCl_4$  при  $-60^\circ$  образуются гексафенилдисилан (56—73%) и дихлорметилтрифенилсилан (11—42%). Взаимодействие с  $CBr_4$  протекает значительно сложнее.

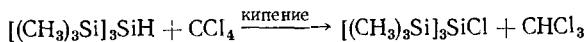
Реакции трифенилгермилнатрия<sup>214—216</sup> с  $CH_2Cl_2$ ,  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  проведены в жидким аммиаке и в эфире. Основным продуктом взаимодействия с хлористым метиленом является *бис*-(трифенилгермил) метан. Указанное МОС реагирует с  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  в эфирном растворе более сложно с образованием преимущественно гексафенилдигермана<sup>215, 216</sup>.

Интересно отметить, что *бис*-(триэтилгермил) кадмий<sup>217</sup>, как и алкильные МОС  $R_2Cd$ , энергично реагирует с  $CCl_4$ . Реакционная смесь взрывается при комнатной температуре. В реакции, проведенной при  $-75^\circ$ , образуются хлористый триэтилгерманий (41%), *бис*-(триэтилгермил) дихлорметан (55%) и хлористый кадмий (91,5%). Механизм взаимодействия не выяснен. Предполагается, что в данной реакции участвует дихлоркарбен. По-видимому, в качестве промежуточных соединений образуются производные типа  $R_3GeCdCCl_3$  или  $R_3GeCCl_3$ .

Соответствующее соединение ртути (как и  $R_2Hg$ ) оказалось менее реакционноспособным по отношению к  $CCl_4$ . Фотореакция<sup>218</sup> *бис*-(триэтилгермил) ртути с  $CCl_4$  сопровождается образованием ртути (60%), хлористого триэтилгермания (36%) и гексахлорэтана.

Трис-(тристетилсилил)таллий реагирует с  $\text{CHCl}_3$  с образованием хлористого бис-(тристетилсилил)таллия, но не реагирует с хлористым метиленом<sup>219</sup>.

Реакция гидрида *тристетилсилил*кремния с  $\text{CCl}_4$  приводит к образованию хлорида *тристетилсилил*кремния и хлороформа<sup>220</sup>:



Изучены реакции триалкил(арил-)станилнатрия с хлористым метиленом<sup>221, 222</sup>, хлороформом<sup>223-225</sup> и четыреххлористым углеродом<sup>222, 223</sup>. При взаимодействии с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  образуются соответствующие бис-(триалкил(арил)станил)метаны. Более сложно проходит реакция с  $\text{CHCl}_3$ . Тристетилстанилнатрий и трифенилстанилнатрий реагируют с  $\text{CCl}_4$  с образованием гексаметил- и гексафенилдиолова.

Взаимодействие трифенилплюмбилилита с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  в растворе ТГФ при  $-60^\circ$  приводит к образованию с хорошим выходом соответствующего ди-, три- и тетра-(трифенилплюмбиль)метана<sup>226</sup>. В реакциях с хлорбромметаном<sup>227, 228</sup> образуется смесь соединений, основным из которых является производное типа  $\text{R}_3\text{Pb}(\text{CH}_2)_n\text{PbR}_3$ .

Длительный фотолиз (100 час.) комплексных соединений — тетрафенилбората лития или калия — в растворе  $\text{CHCl}_3$  сопровождается образованием бензола, дифенила, трифенилбора и соответственно хлорида лития или калия<sup>229</sup>. Полагают<sup>230</sup>, что эти реакции идут с участием фенильных радикалов.

Как видно из приведенного обзора, биэлементоорганические соединения реагируют с полигалогенметанами довольно сложно. Механизм этих процессов еще не вполне ясен.

## VII. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ГРУППЫ

Взаимодействие органических соединений фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута с полигалогенметанами описано для производных типа  $\text{R}_3\text{Э}$  и  $\text{R}_5\text{Э}$ .

Первые сведения о реакционной способности фосфорорганических соединений по отношению к полихлорметанам<sup>231-233</sup> получены при изучении химических свойств триэтилфосфина. В частности, указывалось, что данное соединение образует аддукт с  $\text{CCl}_4$  состава  $3(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{CCl}_4$ .

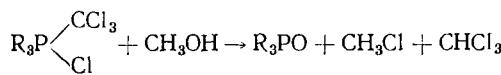
Органические соединения трехвалентных элементов присоединяют иодтрихлорметан<sup>234</sup> с образованием аддукта состава  $\text{R}_3\text{Э}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$ . Реакции проведены в эфире при охлаждении реагирующей смеси до  $-46^\circ$ . Таким способом получены следующие соединения (в скобках указаны температуры плавления и разложения):  $(\text{CH}_3)_3\text{P}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$  ( $10^\circ$ , разлагается),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$  ( $72^\circ$ ,  $110^\circ$ ),  $(\text{CH}_3)_3\text{As}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$  ( $39^\circ$ ,  $95^\circ$ ),  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$  ( $-30^\circ$ ,  $100^\circ$ ) и  $(\text{CH}_3)_3\text{Sb}\cdot\text{CCl}_3\text{I}$  ( $5^\circ$ ,  $82^\circ$ ).

Трифенилсурьма в эфире не взаимодействует с иодтрихлорметаном при изменении температуры реакции от  $-78$  до  $20^\circ$ . Данное соединение не реагирует также с  $\text{CHCl}_3$  при фотооблучении реакционной смеси. Однако фотолиз трифенилвисмута в растворе  $\text{CHCl}_3$  сопровождается образованием треххлористого висмута, висмута и бензола. В фотогорячакии с  $\text{CCl}_4$  образуются треххлористый висмут и дифенил<sup>172</sup>.

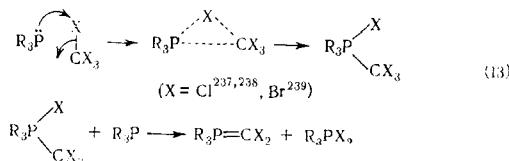
Отмечено<sup>234</sup>, что триметилфосфин не взаимодействует с  $\text{CCl}_4$ . Однако позднее показано<sup>235</sup>, что триалкилфосфины реагируют с  $\text{CCl}_4$  в эфире при температуре реакционной смеси  $-10^\circ$ . При этом предполагается образование фосфониевых соединений:



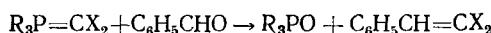
Последние в присутствии метилового спирта образуют окись триалкилфосфина, хлористый метил и хлороформ:



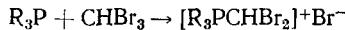
Аналогичные результаты получены несколько ранее<sup>236</sup> при взаимодействии трифенилфосфина с  $\text{CCl}_4$  или бромтрихлорметаном в присутствии этилового спирта. Механизм реакций трифенилфосфина с  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CBr}_4$  обсуждается в работах<sup>237–239</sup>. Считают, что промежуточным продуктом реакции является фосфониевое соединение, которое образуется в результате нуклеофильной атаки фосфора на галоген:



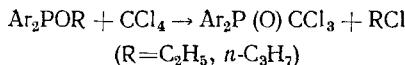
Присутствие в реакционной смеси трифенилфосфиндигалоидметилена установлено по продуктам реакции с карбонильными соединениями, в частности с бензальдегидом<sup>237, 239</sup>:



Трифенилфосфин<sup>236</sup> не реагирует с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CHBr}_3$  при нагревании реакционной смеси до  $80^\circ$  и взаимодействует с  $\text{CHBr}_3$  в присутствии перекиси бензоила<sup>240</sup>. Позднее<sup>236</sup> инициирующее действие последней не подтверждено. Трифенилфосфин реагирует с  $\text{CHBr}_3$  при  $150^\circ$  с образованием дигалогенидтрифенилфосфонийбромида<sup>236</sup>:



Изучены реакции алкиловых эфиров алкил- или арильфосфинистой кислоты с четыреххлористым углеродом<sup>235, 241</sup>. Арильные производные<sup>241</sup> реагируют по схеме:



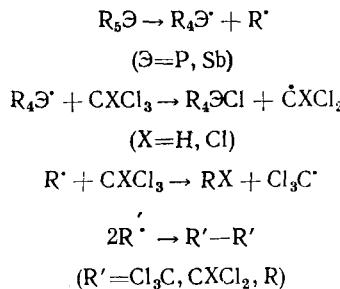
Реакции соединений типа  $(\text{RO})_3\text{P}$  с полигалогенметанами в данный обзор не включены.

Взаимодействие аминозамещенных алкилфосфинов с  $\text{CCl}_4$  сопровождается образованием 1,1,1-трихлоралканов<sup>242</sup>. Из реакционной смеси бис-(диэтиламино)пропилфосфина с  $\text{CCl}_4$  выделен трихлорбутан с выходом 50%.

Реакции элементоорганических соединений типа  $\text{R}_5\text{E}$  с полигалогенметанами изучены на примере пентафенилфосфора и пентафенилсульфуры. Пентафенилфосфор реагирует с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  при комнатной температуре. Виттиг и Гейслер сообщили<sup>243</sup>, что взаимодействие данного соединения с  $\text{CHCl}_3$  носит ионный характер и сопровождается образованием тетрафенилфосфонийхлорида и бензилиденхлорида. При более детальном исследовании реакций пентафенилфосфора с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  Развузевым с сотр.<sup>244–248</sup> установлено, что эти процессы протекают с участием свободных радикалов. При этом образуются с количественным выходом тетрафенилфосфонийхлорид, хлорбензол (64%) в реакции с  $\text{CCl}_4$  и бензол (60–65%) с  $\text{CHCl}_3$ . Бензилиденхлорид не обнаружен.

Аналогичным образом реагирует с  $\text{CHCl}_3$  и  $\text{CCl}_4$  пентафенилсульфур<sup>249</sup>. В термопреакциях ( $100^\circ$ , 20–25 час.) и при фотолизе образуются хлорид тетрафенилсульфуры, дифенил и соответственно бензол или хлор-

бензол. Механизм данных процессов можно представить следующим образом:

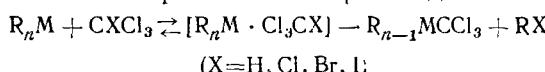


Недавно<sup>250</sup> изучен фотолиз тетрафенилперокситретбутилсурьмы в растворе  $CCl_4$  и  $CHCl_3$ . Реакция с  $CCl_4$  сопровождается преимущественно разрывом Sb—O-связи и образованием хлористой тетрафенилсурьмы (до 83%). В реакции с  $CHCl_3$  получены хлорид тетрафенилсурьмы (41%), окись тетрафенилсурьмы (40%), трет.-бутиловый спирт (44%) и бензол (17%), а в качестве побочных продуктов фенол (6%) и ацетон (10%). Образование этих соединений происходит за счет разрыва Sb—O-и O—O-связи в исходном ЭОС.

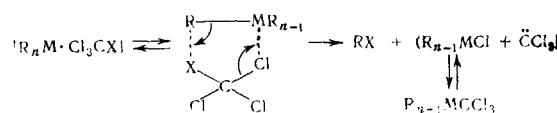
Таким образом, механизм взаимодействия ЭОС типа  $R_5\Theta$  с полигалогенметанами коренным образом отличается от механизма соответствующих реакций с соединениями пятивалентных элементов  $R_5\Theta$ .

\* \* \*

Элементоорганические соединения по своей реакционной способности по отношению к полигалогенметанам можно разделить на две группы. К первой относятся органические соединения щелочных и, очевидно, щелочноземельных металлов и металлов III группы, а также алкильные соединения цинка и кадмия, производные двухвалентного олова, истинные МОС переходных металлов (в частности, соединения двухвалентного титана). Их реакции с галоидными алкилами не нуждаются в инициировании. По-видимому, первичным актом взаимодействия этих МОС с полигалогенметанами является нуклеофильная атака галоида на металл, сопровождающаяся образованием комплекса и далее соответствующих галоидметильных металлоорганических производных:



Не исключено, что превращение комплекса проходит через пятичленное циклическое переходное состояние с выделением соответствующего карбена и последующим его внедрением по образующейся связи металл — галоид:



Внедрение карбенов по связи металл — галоид используется как один из методов синтеза галоидметильных металлоорганических соединений.

Возможно, превращение образовавшегося галоидметильного комплекса для некоторых МОС (по всей видимости, для соединений двухвалентного титана) связано с генерированием свободных радикалов.

Характерно, что большинство МОС этой группы экзотермически реагирует с полигалогенметанами. Из-за отсутствия кинетических данных механизм этого взаимодействия остается пока еще недостаточно выясненным.

Присоединение полигалогенметанов типа  $CYX_3$  ( $Y = H, Cl, Br, I$ ;  $X = Cl, Br$ ) к соединениям трехвалентных элементов V группы  $R_3\mathcal{E}$  ( $\mathcal{E} = P, As, Sb$ ), очевидно, происходит в результате нуклеофильной атаки элемента на галоид [реакция (13)], приводящей к образованию соответствующих галоидметильных производных.

Ко второй группе относятся арильные производные цинка и кадмия, органические соединения ртути ( $R_2Hg$ ), титана, олова и свинца типа  $R_4M$ , кремния и германия, соединения пятивалентных фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. Эти соединения являются менее реакционноспособными. Их реакции с полигалогенметанами протекают при нагревании, фотооблучении или в присутствии инициаторов и носят ясно выраженный свободнорадикальный характер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kirmse, B. G. Bülow, *Chem. Ber.*, **96**, 3316, 3323 (1963).
2. E. A. Lahancette, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2853 (1963).
3. R. L. Hatch, P. D. Gardner, *Chem. Commun.*, **1967**, 1019.
4. W. L. Dilling, F. Y. Edamura, *J. Org. Chem.*, **32**, 3492 (1967).
5. R. M. Magid, J. G. Welch, *Chem. Commun.*, **1967**, 518.
6. C. N. Jefford, W. Wojnarowski, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 193.
7. W. Kirmse, W. V. E. Doering, *Tetrahedron*, **11**, 266 (1960).
8. G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4996 (1959).
9. G. L. Closs, L. E. Closs, *Там же*, **82**, 5723 (1960).
10. G. L. Closs, *Там же*, **84**, 809 (1962).
11. G. Köbrich, K. Flory, W. Drischel, *Angew. Chem.*, **76**, 536 (1964).
12. G. Köbrich, H. R. Merkle, *Chem. Ber.*, **99**, 1782 (1966).
13. О. М. Нефедов, В. И. Ширяев, А. Д. Петров, *ЖОХ*, **32**, 662 (1962).
14. О. М. Нефедов, В. И. Ширяев, А. С. Хачатуров, *ЖОХ*, **35**, 509 (1965).
15. G. L. Closs, L. E. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1003 (1961).
16. G. L. Closs, L. E. Closs, *Там же*, **85**, 99 (1963).
17. В. Кирмсе, Химия карбенов, «Мир», М., 1966.
18. J. Hine, *Divalent Carbon*, The Ronald Press Co., N. Y., 1964.
19. И. Л. Кунянц, Н. П. Гамбарян, Е. М. Рохлин, *Усп. химии*, **27**, 1361 (1958).
20. E. Chinorogos, *Chem. Rev.*, **63**, 235 (1963).
21. Г. Г. Розанцев, А. А. Файнзильберг, С. С. Новиков, *Усп. химии*, **34**, 177 (1965).
22. G. L. Closs, R. A. Moss, J. J. Coyle, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4985 (1962).
23. G. L. Closs, L. E. Closs, *Tetrahedron Letters*, **1960**, 38.
24. G. L. Closs, G. M. Schwartz, *J. Org. Chem.*, **26**, 2609 (1961).
25. D. Seyferth, S. O. Grim, T. O. Read, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1510 (1960).
26. W. T. Miller, C. S. Y. Kim, *Там же*, **81**, 5008 (1959).
27. W. L. Dilling, F. Y. Edamura, *Tetrahedron Letters*, **1967**, 587.
28. W. Kirmse, *Angew. Chem.*, **73**, 540 (1961).
29. G. Wittig, H. Witt, *Ber.*, **74**, 1474 (1941).
30. W. Kirmse, B. Wedel, *Ann.*, **666**, I (1963).
31. G. Köbrich, R. H. Fischer, *Tetrahedron*, **24**, 4343 (1968).
32. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Ann.*, **656**, 18 (1962).
33. G. L. Closs, L. E. Closs, *Angew. Chem.*, **74**, 431 (1962).
34. W. R. Moore, H. R. Ward, *J. Org. Chem.*, **25**, 2073 (1960); **27**, 4179 (1962).
35. W. R. Moore, H. R. Ward, R. F. Merritt, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2019 (1961).
36. G. Köbrich, K. Flory, R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, **99**, 1793 (1966).
37. R. H. Fischer, G. Köbrich, *Там же*, **101**, 3230 (1968).
38. G. Köbrich, R. H. Fischer, *Там же*, **101**, 3219 (1968).
39. D. F. Hoeg, D. L. Lusk, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 4147 (1965).
40. W. T. Miller, D. H. Whalen, *Там же*, **86**, 2089 (1964).
41. H. Simmons, R. Smith, *Там же*, **80**, 5323 (1958).
42. H. Hoberg, *Ann.*, **656**, 1 (1962).
43. G. Wittig, K. Schwarzenbach, *Ann.*, **650**, 1 (1962).

44. V. Franzen, *Angew. Chem.*, **72**, 566 (1960).
45. V. Franzen, L. Fikentscher, *Chem. Ber.*, **95**, 1958 (1962).
46. V. Franzen, Там же, **95**, 1964 (1962).
47. O. R. Piezce, E. T. Mc Bee, G. F. Judd, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 474 (1954).
48. A. Reychler, *Bull. soc. chim. France*, **35**, 737 (1906).
49. F. Bodroux, *C. r.*, **92**, 138 (1904).
50. R. Binaghi, *Gazz.*, **52**, 132 (1922).
51. B. Oddo, R. Binaghi, Там же, **51**, 330 (1921).
52. R. C. Fuson, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 830 (1926).
53. R. Binaghi, *Gazz.*, **53**, 879 (1923).
54. H. Normant, *J. Villieras*, *C. r.*, **259**, 1150 (1964).
55. H. Normant, *J. Villieras*, Там же, **260**, 4535 (1965).
56. J. Villieras, Там же, **261**, 4137 (1965).
57. J. Villieras, *Bull. Soc. chim. France*, **1967**, 1511, 1520.
58. R. Rieth, F. Beilstein, *Ann.*, **124**, 242 (1862).
59. P. Alexeuyeff, F. Beilstein, *C. r.*, **58**, 171 (1864).
60. P. Alexeuyeff, F. Beilstein, *Bull. Soc. chim. France*, [2], **2**, 52 (1864).
61. В. Н. Панкратова, Некоторые реакции кадмийорганических соединений. Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1968.
62. А. Р. Вородин, *Ann.*, **126**, 239 (1863).
63. M. D. Lwoow, *Ztschr. Chem.*, [2], **6**, 520 (1870).
64. M. D. Lwoow, *Jahresber.*, **1871**, 419.
65. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 3353.
66. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron*, **24**, 53 (1968).
67. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Letters*, **1968**, 3495.
68. J. Furukawa, N. Kawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron*, **25**, 2647 (1969).
69. А. Н. Несмиянов, Л. Г. Макарова, *ЖОХ*, **7**, 2649 (1937).
70. В. Н. Панкратова, В. Н. Латяева, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **35**, 900 (1965).
71. Р. Ф. Галиулина, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, Г. А. Разуваев, *ЖОХ*, **35**, 1164 (1965).
72. W. Suida, *Wien. Anz.*, **1880**, 160, *C.*, **1880**, 585.
73. М. М. Котон, Т. М. Зорина, Э. Г. Осберг, *ЖОХ*, **17**, 59 (1947).
74. Г. А. Разуваев, Ученые записки Горьковск. ун-та, **15**, 81 (1949).
75. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **23**, 587 (1953).
76. Ю. А. Ольдекоп, Б. Н. Морыганов, Там же, **23**, 2020 (1953).
77. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, *ДАН*, **156**, 393 (1964).
78. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, М. А. Шубенко, Г. Г. Петухов, *ЖОХ*, **38**, 2700 (1968).
79. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, *ЖОХ*, **39**, 2276 (1969).
80. G. Nolan, *Tetrahedron Letters*, **1966**, 1985.
81. Г. А. Разуваев, В. И. Щербаков, С. Ф. Жильцов, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1968**, 2803.
82. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **19**, 1483 (1949).
83. Ю. А. Ольдекоп, З. Б. Идельчик, Там же, **30**, 2564 (1960).
84. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, З. Н. Манчикова, Там же, **22**, 480 (1952).
85. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *Сб. статей по общей химии*, **2**, 981 (1953).
86. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, В. Н. Латяева, *ЖОХ*, **24**, 260 (1954).
87. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, М. Н. Королева, Там же, **21**, 650 (1950).
88. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **19**, 1487 (1949).
89. Г. А. Разуваев, А. И. Субботина, Ученые записки Горьковск. ун-та, **23**, 149 (1952).
90. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ДАН*, **64**, 77 (1949).
91. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **20**, 181 (1950).
92. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Н. П. Назаркова, см.<sup>89</sup>, стр. 117.
93. Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **22**, 478 (1952).
94. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **20**, 506 (1950).
95. Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **22**, 2063 (1952).
96. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, см.<sup>74</sup>, стр. 85.
97. О. А. Рейтова, М. А. Беспрозванный, *ДАН*, **80**, 765 (1951).
98. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, *ЖОХ*, **21**, 2197 (1951).
99. Н. С. Василейская, см.<sup>89</sup>, стр. 133.
100. Г. А. Разуваев, З. И. Бугаева, см.<sup>115</sup>, стр. 143.
101. Г. А. Разуваев, Е. И. Федотова, *ДАН*, **169**, 355 (1966).

102. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Ученые записки Горьковск. ун-та, **17**, 183 (1951).
103. Г. А. Разуваев, А. И. Субботина, см. <sup>102</sup>, стр. 187.
104. Г. Г. Петухов, см. <sup>115</sup>, стр. 155.
105. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, ЖХХ, **21**, 646 (1951).
106. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Там же, **23**, 37 (1953).
107. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, см. <sup>102</sup>, стр. <sup>119</sup>.
108. Г. А. Разуваев, Г. Н. Запевалова, Ученые записки Горьковск. ун-та, **23**, 123 (1952).
109. D. Grdenic, F. Zado, J. Chem. Soc., **1962**, 521.
110. А. Е. Борисов, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 524.
111. А. Н. Несмейанов, А. Е. Борисов, Е. И. Голубева, А. И. Ковредов, Там же, **1961**, 1582.
112. A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, E. A. Golubeva, A. I. Kovredov, Tetrahedron, **18**, 683 (1962).
113. F. R. Jensen, H. E. Guard, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3250 (1968).
114. Г. А. Разуваев, Н. С. Васильская, ДАН, **74**, 279 (1950).
115. Г. А. Разуваев, Ю. А. Ольдекоп, Ученые записки Горьковск. ун-та, **24**, 175 (1953).
116. С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, О. Н. Дружков, М. А. Шубенко, Г. Г. Петухов, ЖХХ, **37**, 2018 (1967).
117. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, ДАН, **141**, 107 (1961).
118. Г. А. Разуваев, С. Ф. Жильцов, О. Н. Дружков, Г. Г. Петухов, ДАН, **152**, 633 (1963).
119. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, С. Ф. Жильцов, Л. Ф. Кудрявцев, ДАН, **135**, 87 (1960).
120. Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев, ДАН, **157**, 1395 (1964).
121. Ю. А. Александров, О. Н. Дружков, С. Ф. Жильцов, Г. А. Разуваев, ЖХХ, **35**, 1140 (1965).
122. D. Seyferth, M. E. Gordon, K. V. Darragh, J. Organomet. Chem., **14**, 43 (1968).
123. З. М. Манулкин, Узб. хим. ж., **1958**, № 2, 41; РЖХим., **1959**, 15244.
124. K. Yasuda, R. Okawara, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **3**, 135 (1967).
125. D. S. Matteson, R. W. H. Mah, J. Org. Chem., **28**, 2171 (1963).
126. S. Hilpert, G. Grütter, Ber., **45**, 2828 (1912).
127. H. Reinheckel, R. Genske, J. pract. chem., **37**, 214 (1968).
128. D. B. Miller, Tetrahedron Letters, **1964**, 989.
129. H. Homberg, Angew. Chem., **73**, 58 (1961).
130. H. Homberg, Ann., **656**, 15 (1962).
131. H. Reinheckel, Angew. Chem., **75**, 1206 (1963).
132. J. Knap, R. Leech, A. Reid, W. Tamplin, Ind. Eng. Chem., **49**, 874 (1957).
133. W. Heck, R. Johnson, Там же, **54**, 35 (1962).
134. Ам. пат. 2935536 (1960); С. А., **54**, 19481a (1960).
135. C. Eden, H. Feilchenfeld, J. Phys. Chem., **66**, 1354 (1962).
136. A. Grosse, J. Mavity, J. Org. Chem., **5**, 106 (1940).
137. D. Behar, H. Feilchenfeld, J. Organomet. Chem., **4**, 278 (1965).
138. H. Reinheckel, Angew. Chem., **75**, 1205 (1963).
139. H. Reinheckel, Tetrahedron Letters, **1964**, 1939.
140. J. W. Collette, J. Org. Chem., **28**, 2489 (1963).
141. A. G. Lee, G. M. Sheldrick, J. Organomet. Chem., **17**, 481 (1969).
142. Е. А. Пучинян, З. М. Манулкин, Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та, **4**, 354 (1966); РЖХим., **1967**, **11** Ж359.
143. I. Satge, Ann. Chim., **6**, 519 (1961).
144. M. Lesbre, I. Satge, C. r., **252**, 1947 (1961).
145. А. Е. Борисов, А. Н. Абрамова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 844.
146. Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, ЖХХ, **26**, 1107 (1956).
147. К. А. Андианов, А. И. Петрашко, Усп. химии, **38**, 408 (1969).
148. P. Mazerolles, M. Lesbre, C. r., **248**, 2018 (1959).
149. Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Авт. свид. СССР, 182721 (1965); Бюлл. изобр., **1966**, № 12.
150. М. Ф. Шостаковский, Н. В. Комаров, О. Г. Ярош, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2058.
151. Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, N. Kobayashi, M. Hayashi, J. Organomet. Chem., **9**, P-21 (1967).
152. Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, Там же, **9**, P-25 (1967).
153. Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2210, 2214 (1967).

154. Y. Nagai, K. Yamazaki, N. Kobayashi, M. Kosugi, *J. Chem. Soc. Japan*, **88**, 793 (1967); *РЖХим.*, **1968**, 5, Ж116.
155. Y. Nagai, I. Shiojima, K. Nisiyama, H. Mazumoto, *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **26**, 999 (1968); *РЖХим.*, **1969**, 12, Б993.
156. Y. Nagai, K. Yamazaki, I. Shiojima, M. Hayasi, H. Mazumoto, *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **26**, 1004 (1968).
157. H. Sakurai, M. Murakama, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 519 (1969).
158. J. D. Citron, J. E. Lyons, L. H. Sommer, *J. Org. Chem.*, **34**, 638 (1969).
159. Е. Ц. Чуковская, Н. А. Кузьмина, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, 472.
160. A. Hudson, H. A. Hussain, *Molec. Phys.*, **16**, 199 (1969).
161. Y. Nagai, H. Muramatsu, M. Ohtsuki, H. Matsumoto, *J. Organomet. Chem.*, **17**, Р-19 (1969).
162. L. Kaplan, *Chem. Commun.*, **1969**, 106.
163. H. Sakurai, T. Kishida, A. Hosomi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **8**, 65 (1967).
164. H. С. Вязанкин, Т. Н. Бревнова, Г. А. Разуваев, *ЖХ*, **37**, 204 (1967).
165. A. G. Davies, T. N. Mitchell, *J. Organomet. Chem.*, **6**, 568 (1966).
166. T. Chivers, B. David, *Там же*, **13**, 177 (1968).
167. J. Lorberth, *Там же*, **16**, 235 (1969).
168. H. D. Kaesz, J. R. Philipp, F. G. A. Stone, *Chem. a. Ind.*, **1959**, 1409.
169. H. D. Kaesz, J. R. Philipp, F. G. A. Stone, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 6228 (1960).
170. G. J. M. Vander Kerk, J. G. Noltes, *J. Appl. Chem.*, **9**, 113 (1959).
171. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, Е. Н. Гладышев, И. А. Бородавко, *ЖХ*, **32**, 2154 (1962).
172. Г. А. Разуваев, В. В. Фетюкова, М. А. Шубенко, см.<sup>74</sup>, стр. 91.
173. Г. А. Разуваев, В. Фетюкова, *ЖХ*, **21**, 1010 (1951).
174. J. Jarry, P. N. Preston, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **4**, 503 (1968).
175. F. Heine, E. Nebe, W. Reimann, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **251**, 125 (1943).
176. Т. Г. Брилкина, В. А. Шушунов, *Реакции металлоорганических соединений с кислородом и перекисями*, «Наука», М., 1966, стр. 143.
177. Г. А. Разуваев, Ю. И. Дергунов, Н. С. Вязанкин, *ДАН*, **145**, 347 (1962).
178. Ю. А. Ольдекоп, Р. Ф. Соколова, *ЖХ*, **23**, 1159 (1953).
179. D. J. Seyferth, *J. Org. Chem.*, **22**, 1252 (1957).
180. Р. Х. Фрейдлина, Г. Т. Мартиросян, А. Н. Несмеянов, *ДАН*, **137**, 1129 (1961).
181. З. М. Манулкин, *ЖХ*, **18**, 299 (1948).
182. З. М. Манулкин, *ЖХ*, **20**, 2004 (1950).
183. З. М. Манулкин, А. Н. Татаренко, Ф. Ю. Юсупов, Тр. Ташкентск. фармацевт. ин-та, **1**, 291 (1957).
184. Е. А. Пучинян, *Там же*, **1**, 310 (1957).
185. Ам. пат. 2447926 (1948); С. А., **42**, 7975 (1948).
186. H. C. Clark, C. J. Willis, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1888 (1960).
187. R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *Chem. a. Ind.*, **1960**, 76.
188. R. D. Chambers, H. C. Clark, C. J. Willis, *Canad. J. Chem.*, **39**, 131 (1961).
189. Г. А. Разуваев, Н. С. Вязанкин, О. А. Щепеткова, *ЖХ*, **30**, 2498 (1960).
190. Г. А. Разуваев, О. С. Дьячковская, В. И. Фионов, *ДАН*, **177**, 1113 (1967).
191. D. H. Lorenz, E. I. Becker, *J. Org. Chem.*, **27**, 3370 (1962).
192. D. Seyferth, H. Yamazaki, D. L. Alleston, *Там же*, **28**, 703 (1963).
193. H. Kriegsmann, K. Ulbricht, *Ztschr. Chem.*, **3**, 67 (1963).
194. H. Kriegsmann, K. Ulbricht, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **328**, 90 (1964).
195. W. P. Neumann, K. Kühlein, *Angew. Chem.*, **77**, 808 (1965).
196. V. N. Latjaeva, G. A. Razuvayev, A. V. Malisheva, G. A. Kiljakova, *J. Organomet. Chem.*, **2**, 388 (1964).
197. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Г. А. Киякова, *ЖХ*, **36**, 1491 (1966).
198. H. J. Bentholt, G. Groh, *Angew. Chem.*, **75**, 576 (1963).
199. В. Н. Латяева, В. И. Кулемин, А. В. Малышева, Г. А. Разуваев, *ЖХ*, **39**, №47 (1969).
200. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, А. В. Малышева, *ЖХ*, **37**, 2339 (1967).
201. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, В. Н. Латяева, Ю. А. Сангалов, *ДАН*, **163**, 906 (1965).
202. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Н. Н. Вышинский, *Там же*, **156**, 1121 (1964).
203. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ДАН*, **159**, 383 (1964); **189**, 103 (1969).
204. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ЖХ*, **31**, 2667 (1961).
205. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, *ДАН*, **134**, 612 (1960).

206. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, Л. И. Вышинская, Тр. по химии и химической технологии, Горький, 1961, 616.
207. Г. А. Разуваев, В. Н. Латяева, А. В. Малышева, Г. А. Кильякова, ДАН, 150, 566 (1963).
208. H. D. Vries, Rec. trav. chim., 80, 866 (1961).
209. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, ДАН, 150, 325 (1963).
210. Г. А. Разуваев, Л. М. Бобинова, Там же, 152, 1363 (1963).
211. A. G. Brook, S. Wolfe, J. Am. Chem. Soc., 79, 1431 (1957).
212. H. Hilman, D. Aoki, Chem. a. Ind., 1960, 1165.
213. H. Hilman, D. Aoki, J. Organomet. Chem., 1, 449 (1964).
214. C. A. Kraus, Chem. Rev., 8, 251 (1931).
215. C. A. Kraus, H. S. Nutting, J. Am. Chem. Soc., 54, 1622 (1932).
216. F. B. Smith, C. A. Kraus, Там же, 74, 1418 (1952).
217. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, В. Т. Бычков, В. Л. Звездин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 562.
218. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. А. Гладышев, ДАН, 151, 1326 (1963).
219. E. A. V. Ebsworth, A. G. Lee, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., 1969, A, 1052.
220. H. Gilman, R. L. Harrall, J. Organomet. Chem., 5, 199 (1966).
221. C. A. Kraus, A. M. Neal, J. Am. Chem. Soc., 52, 695 (1930).
222. C. A. Kraus, H. Eatough, Там же, 55, 5014 (1933).
223. C. A. Kraus, A. M. Neal, Там же, 52, 4426 (1930).
224. S. Papetti, H. W. Post, J. Org. Chem., 22, 526 (1957).
225. H. D. Kaesz, J. Am. Chem. Soc., 83, 1514 (1961).
226. L. C. Willemens, G. J. M. Van der Kerk, Rec. trav. chim., 84, 43 (1965).
227. L. Summers, Iowa State Coll. J. Sci., 26, 292 (1952).
228. H. Gilman, L. Summers, J. Am. Chem. Soc., 74, 5924 (1952).
229. Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ЖОХ, 24, 1415 (1954).
230. Г. А. Разуваев, Т. Г. Брилкина, ДАН, 25, 815 (1952).
231. A. W. Hofmann, С. р., 49, 880, 928 (1860); С., 1860, 168.
232. A. W. Hofmann, С. р., 52, 947 (1861); С., 1861, 625.
233. A. Hatzsch, H. Hilbert, Ber., 40, 1508 (1907).
234. B. J. Pullman, B. O. West, J. Inorg. Nucl. Chem., 19, 262 (1961).
235. Г. Х. Камай, Р. К. Валетдинов, Р. К. Исмагилов, ЖОХ, 39, 379 (1969).
236. A. J. Bign, J. I. G. Cadogan, J. Chem. Soc., 1963, 5788.
237. R. Rabinowitz, R. Margus, J. Am. Chem. Soc., 84, 1312 (1962).
238. A. I. Speziali, K. N. Ratts, Там же, 84, 1745 (1962).
239. F. Ramirez, N. B. Desai, N. McKelvie, Там же, 84, 1745 (1962).
240. F. Ramirez, N. McKelvie, Там же, 79, 5829 (1957).
241. Г. Х. Камай, Ф. М. Харрасова, Г. И. Рахимова, Р. Б. Султанова, ЖОХ, 39, 625 (1969).
242. В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, Авт. свид. СССР 199860; (1966); Бюлл. изобр., 1967, № 9.
243. G. Wittig, G. Geissler, Ann., 580, 44 (1953).
244. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, ДАН, 104, 552 (1955).
245. Г. А. Разуваев, Г. Г. Петухов, Н. А. Осанова, ДАН, 104, 733 (1955).
246. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, ЖОХ, 26, 2531 (1956).
247. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, И. А. Шляпникова, ЖОХ, 27, 11466 (1957).
248. Н. А. Осанова, Исследования пентафенилфосфора. Кандид. диссерт., ГГУ, Горький, 1957.
249. Г. А. Разуваев, Н. А. Осанова, Н. П. Шулаев, Б. М. Цыгин, ЖОХ, 30, 3234 (1960).
250. Г. А. Разуваев, Т. И. Зиновьева, Т. Г. Брилкина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2007.

Научно-исследовательский институт химии  
при Горьковском госуниверситете