

УДК 547.4

## МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ ДИАЗОАЛКАНЫ

О. А. Круглая, Н. С. Вязанкин

Рассмотрены методы синтеза и свойства металлорганических диазосоединений. Особое внимание уделено влиянию металла или металлорганического фрагмента на строение и реакционную способность диазосоединений. Обсуждены работы по применению металлсодержащих диазоалканов в качестве предшественников карбинов и  $\alpha$ -металлированных карбенов, а также по изучению реакционной способности последних.

Библиография — 165 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	679
II. Методы синтеза	679
III. Реакции, протекающие без выделения азота	684
IV. Реакции с промежуточным образованием карбенов или карбинов	690
V. Структурные и спектроскопические исследования	701

## I. ВВЕДЕНИЕ

Известны два типа металлорганических диазоалканов. К первому типу относятся лишь два соединения: 1-диазо-3-триэтилсилилпропанон-2 и ферроценил(фенил)диазометан<sup>1, 2</sup>; в них атом металла и диазогруппа разделены углеводородными фрагментами. Ко второму типу относятся  $\alpha$ -металлированные диазоалканы, в которых один из атомов углерода связан как с диазогруппой, так и с атомом металла. Химия этих соединений развивается интенсивно, поскольку помимо все расширяющегося применения в металлорганическом синтезе, они являются потенциальными источниками карбинов — нестабильных производных одновалентного углерода. Кроме того, их широко применяют в качестве предшественников  $\alpha$ -металлированных карбенов — короткоживущих частиц с высокой и своеобразной реакционной способностью. Например, синглетные  $\alpha$ -силилкарбены часто изомеризуются в силаалкены  $R_2Si=CR_2'$  — нестабильные интермедиаты с  $(p-p)_\pi$ -связью между атомами углерода и кремния.

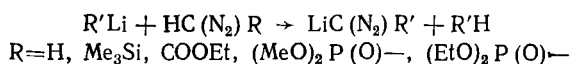
Значительные успехи в области изучения строения и реакционной способности карбинов,  $\alpha$ -металлированных карбенов и силаалкенов тесно связаны с прогрессом химии металлорганических диазосоединений. Наиболее полная сводка данных о химии  $\alpha$ -металлированных диазоалканов (по 1969 г.) приведена в обзоре<sup>3</sup>. Новейшие достижения в области химии фосфорорганических диазосоединений обсуждены в обзорах<sup>4, 5</sup>.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

## 1. Металлирование алифатических диазосоединений

Вследствие повышенной СН-кислотности диазоалканов типа  $HC(N_2)R$  они легко металлируются метил-, *n*-бутил- и фениллитием. Этим путем получены диазометиллитий<sup>6-9</sup>, находящийся в таутомерном равновесии с изоцианамидом лития<sup>10, 11</sup>, триметилсилилдиазометиллитий<sup>12-15</sup>, литий-этилдиазоацетат<sup>16-20</sup> и литий-диалкилдиазометил-

фосфонаты <sup>15</sup>:

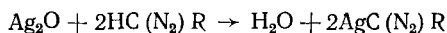


Для металлизации диазоуксусного эфира необходимы низкие температуры ( $-110 \div -65^\circ$ ), тогда как  $Me_3SiCHN_2$  гладко металлируется при  $0^\circ$ . Реакция метиллития с диазоэтаном в эфире при  $20^\circ$  приводит к сложной смеси продуктов <sup>21</sup>. Диизопропиламид лития гладко металлирует  $\alpha$ -диазокетоны <sup>17</sup>. Реакция последних с бутиллитием протекает сложно.



Действием *трет*-бутилата калия на диазоалканы <sup>15</sup> получены  $Me_3SiC(N_2)K$  и  $(EtO)_2P(O)C(N_2)K$ .

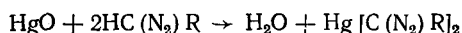
Оксид серебра металлирует диазоуксусный эфир <sup>22-24</sup>, диазокетоны и фосфорсодержащие диазоалканы <sup>25, 26</sup>, но выход производных серебра сильно зависит от качества окиси <sup>17</sup>.



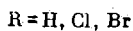
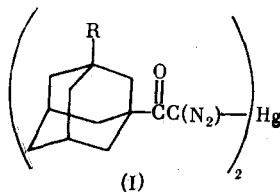
Реакция ацетилацетоната серебра с диметилдiazометилфосфонатом приводит к  $AgC(N_2)P(O)(OMe)_2$  с количественным выходом <sup>27</sup>. Действием избытка  $CH_2N_2$  на ацетат серебра в эфире в присутствии пиридина при  $-5^\circ$  получен комплекс  $Ag_2CN_2 \cdot C_6H_5N$ . Выдерживание комплекса в вакууме при  $25^\circ$  приводит к  $Ag_2CN_2$  — взрывчатому светочувствительному соединению <sup>28</sup>.

Диазоуксусный эфир металлируется при  $-70^\circ$  алкилмагнигалогенидами и диалкилмагниевыми соединениями <sup>17</sup>, тогда как при  $0^\circ$  реактивы Гриньяра атакуют диазогруппу <sup>29, 30</sup>.

Желтая окись ртути в мягких условиях реагирует с нитрилом и эфирами диазоуксусной кислоты, диазокетонами и диэтилдiazометилфосфонатом <sup>25, 31-37</sup>:

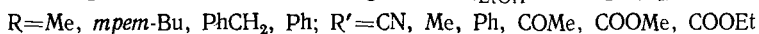
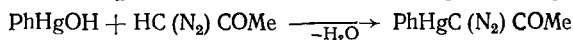


Недавно тем же путем получены ртутные производные адамантаноил-дiazометана (I) <sup>38</sup>.

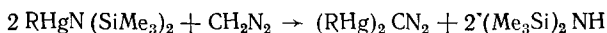


Меркурирование О,О-диметилдiazометилфосфоната ацетилацетонатом ртути приводит к  $Hg[C(N_2)P(O)(OMe)_2]_2$  с выходом 80% <sup>27</sup>.

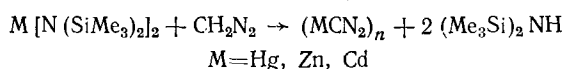
Несимметричные алкил- и арилмеркурдiazоалканы получены реакцией диазосоединений с арилмеркурдгидроксидами <sup>39</sup>, алкилмеркурсиламидами <sup>40</sup> и органомеркурэтоксидами <sup>39</sup>. Последние синтезированы *in situ* обработкой  $RHgCl$  этилатом калия в спиртовой среде.



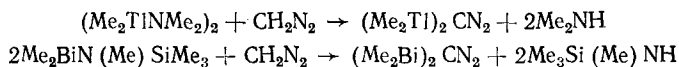
Отметим, что реакции диазометана с  $\text{RHgN}(\text{SiMe}_3)_2$  и  $\text{RHgOEt}$ , независимо от соотношения реагентов, приводят к кристаллическим, легко взрывающимся дизамещенным производным диазометана<sup>39, 40</sup>, например:



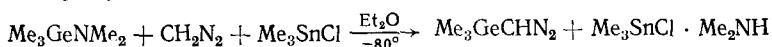
При действии диазометана на *бис*[*бис*(триметилсилил)амидо]ртуть или ацетат ртути<sup>40, 41</sup> в эфире образуется очень взрывчатая полимерная диазометиленртуть  $(\text{HgCN}_2)_n$ . По данным<sup>41</sup>, последняя реакция приводит также к *бис*-(диазометил)ртути  $\text{Hg}(\text{CHN}_2)_2$ , но попытки повторить синтез этого производного диазометана не удались<sup>33, 40</sup>. Аналогично получены полимерные диазометиленцинк и диазометиленкадмий<sup>40</sup>:



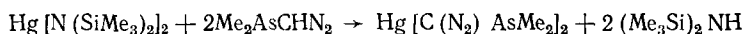
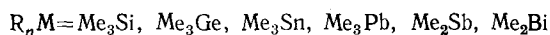
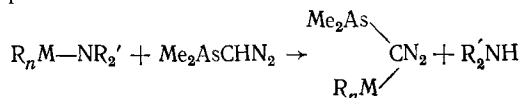
Рассмотренный метод синтеза достаточно универсален. Так, при взаимодействии диазометана с металлорганическими соединениями, имеющими связи металл — азот, образуются производные диазометана типа  $(\text{Me}_n\text{M})_2\text{CN}_2$ , где М — германий, мышьяк и их аналоги, а также таллий<sup>6, 40, 42–45</sup>, например:



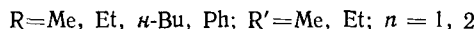
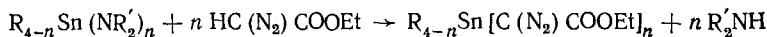
Монометаллированные производные диазометана  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  и  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  получены тем же путем, но в контролируемых температурных условиях, с применением  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  в качестве комплексообразователя и в присутствии большого избытка диазометана<sup>44, 46</sup>, например:



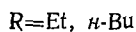
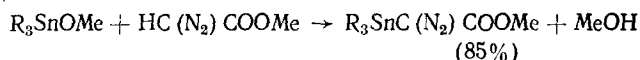
Аналогично получены диазосоединения с двумя разнотипными металлорганическими фрагментами<sup>47</sup>:



Большая серия  $\alpha$ -металлированных диазокарбонильных соединений, производных элементов подгрупп цинка<sup>40, 48</sup>, германия<sup>40, 45, 49–53</sup> и мышьяка<sup>43, 54</sup>, получена действием  $\alpha$ -диазокетонов и эфиров диазоуксусной кислоты на соединения со связями металл — азот, например<sup>50</sup>:

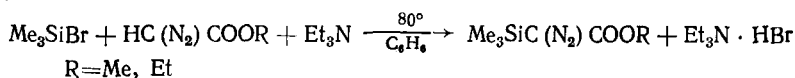


Метилдиазоацетат хорошо металлируется триалкилметоксистераннами<sup>52</sup>, но эта реакция требует более жестких условий, чем предыдущие ( $\geq 100^\circ$ ):



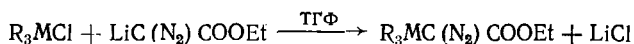
Триметилбромсилан силилирует эфиры диазоуксусной кислоты в присутствии аминов<sup>52</sup>; триметилхлорсилан в подобные реакции не всту-

пает <sup>6</sup>.

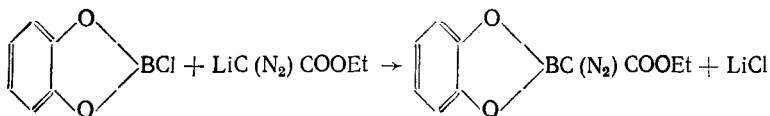


## 2. Синтез на основе $\alpha$ -металлированных диазоалканов

Карбэтоксидиазометиллитий в мягких условиях (ниже  $-50^\circ$ ) реагирует с триметилгалогенсиланом, -плюмбаном и трибутилхлорстанным <sup>16, 17, 49</sup>:

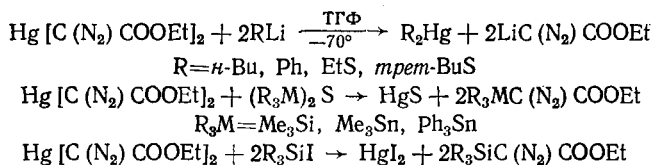


Аналогично получен борсодержащий диазоуксусный эфир <sup>17</sup>:



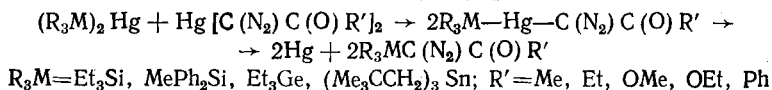
Взаимодействие триметилсилилдиазометиллития  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в смеси пентан — гексан при  $-90^\circ \div -100^\circ$  приводит к *бис*(триметилсил)диазометану <sup>14</sup>. Реакции диазометиллития с  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  и  $\text{Ph}_3\text{SnBr}$  также приводят к биметаллированным производным диазометана  $(\text{R}_3\text{M})_2\text{CN}_2$  ( $\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}$ ) <sup>6</sup>. Авторы <sup>6</sup> полагают, что образующийся вначале  $\text{R}_3\text{MCHN}_2$  металлируется вторым молекул диазометиллития; затем происходит реакция  $\text{R}_3\text{MC}(\text{Li})\text{N}_2$  с исходным органогалогенидом германия или олова. Попытки получить диазометильные производные цинка и кадмия действием диазометиллития на  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{CdCl}_2$  не имели успеха <sup>33</sup>.

$\alpha$ -Меркурированные диазоалканы широко применяются для синтеза металлсодержащих диазосоединений. Так, литий-<sup>16, 55</sup>, кремний-<sup>56-59</sup>, германий-<sup>49</sup> и оловосодержащие <sup>49, 58</sup> производные диазоуксусного эфира получены переметаллированием:

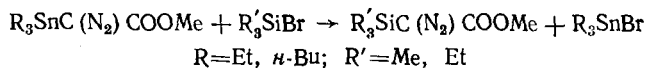


Однако метод синтеза  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , рассмотренный в предыдущем разделе, является более предпочтительным.

Общий метод синтеза  $\alpha$ -металлированных диазокарбонильных соединений, производных элементов IV б группы, основан на реакциях обмена радикалами между *бис*(триэтилсил)ртутью или ее аналогом и меркурированными диазокарбонильными соединениями. В этом случае обменным реакциям сопутствует демеркурирование <sup>60-63</sup>:

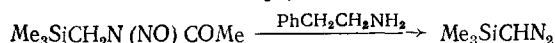
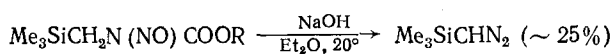
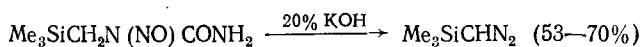


Эфиры станилированных диазоуксусных кислот реагируют экзотермически с триалкилгалогенсиланами, образуя соответствующие кремниевые производные (выход 75—90%) <sup>52</sup>:

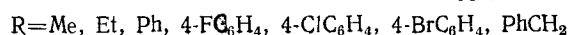
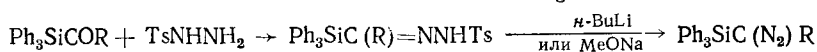
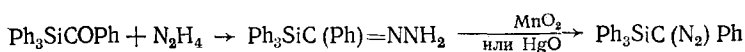


## 3. Другие методы синтеза

Триметилсилилдиазометан можно получить действием щелочи на N-нитрозо-N-(триметилсилилметил)мочевину <sup>64, 65, 66</sup> (аналогично получению диазометана <sup>67</sup>), на метиловый <sup>68</sup> или этиловый <sup>65</sup> эфир N-нитрозо-N-(триметилсилилметил)карбаминовой кислоты, а также разложением N-нитрозо-N-(триметилсилилметил)ацетамида β-фенилэтиламином <sup>13, 55</sup>:

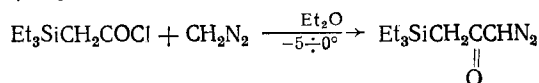


Подобно обычным диазоалканам <sup>69</sup>, α-силилированные аналоги получены окислением гидразонов окисями металлов <sup>57, 70</sup> и щелочной обработкой N-тозилгидразонов <sup>71</sup>:

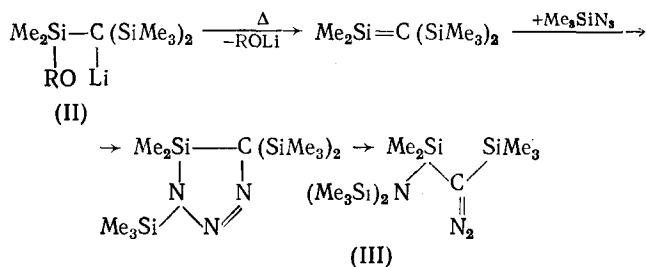


С применением тозилгидразина получены также фенил(трифенилгермил)диазометан, фенил(триметилсилил)диазометан <sup>71</sup> и фенил(триметилсилил)диазометан, меченный <sup>13</sup>C по диазоуглероду <sup>72–74</sup>.

γ-Триэтилсилилацетилдиазометан получен обработкой хлорангидрида триэтилсилилуксусной кислоты диазометаном <sup>1</sup>:

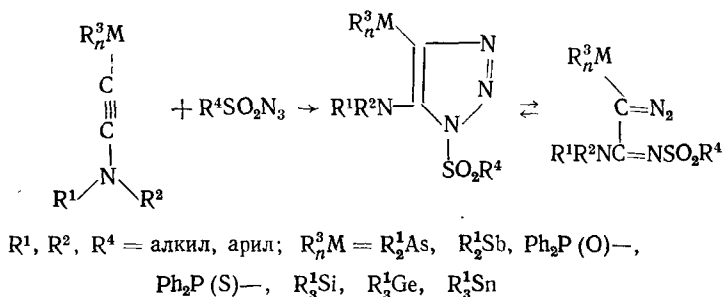


По данным Виберга и сотр. <sup>75</sup>, при термоллизе соединения (II) промежуточно образуется 1,1-диметил-2,2-бис(триметилсилил)-1-силаэтилен. Его реакция с триметилсилилазидом приводит к кремнийсодержащему диазометану (III) с выходом до 50%:



Вторым продуктом этой необычной реакции является бис(триметилсилил)диазометан.

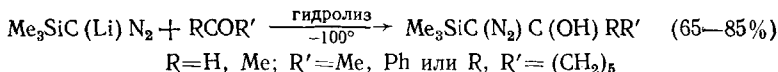
Показано <sup>76–78</sup>, что реакция сульфонилазидов с металлорганическими инаминами протекает региоспецифично и приводит к 5-амино-1,2,3-триазолам, которые в зависимости от природы заместителей R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> либо нацело изомеризуются в α-металлированные диазоацетамиды, либо находятся с последними в таутомерном равновесии:



### III. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА

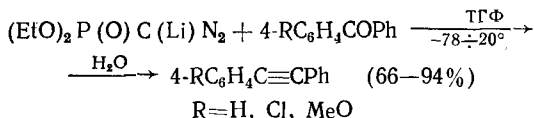
#### 1. Реакции, не затрагивающие диазогруппу

Триметилсилилдиазометиллитий реагирует с  $\text{D}_2\text{O}$ , образуя  $\text{Me}_3\text{SiCDN}_2$ , что интересно в препаративном отношении<sup>12</sup>. Реакции с кетонами в смеси ТГФ и пентана при  $-100^\circ$  приводят к 1-диазо-1-(триметилсилил)алканолам-2, новому типу кремнийорганических бифункциональных соединений<sup>13</sup>:

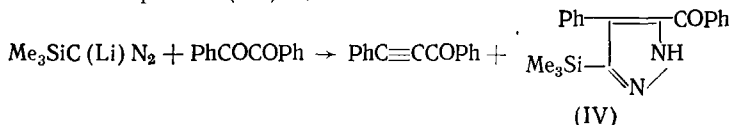


Исключение составляет бензофенон, реакция которого с  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$  приводит к дифенилацетилену (выход до 85%)<sup>15, 79</sup>.

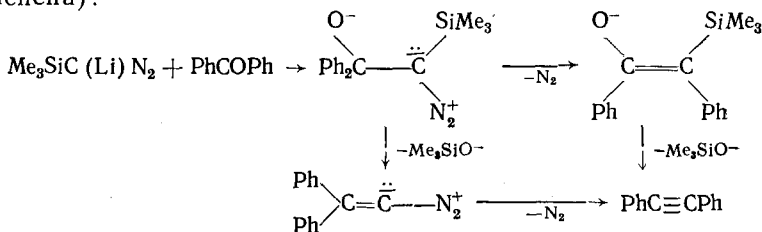
Реакции литиированного диэтилдиазометилфосфоната с диарилкетонами, а также с 2-бензоилтиофеном и 3-бензоилпиридином протекают аналогично:



В реакции триметилсилилдиазометиллития с бензилом одним из продуктов является пиразол (IV)\*;

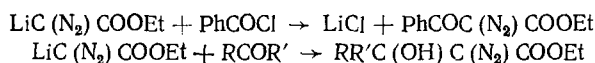


Предполагается<sup>15</sup>, что в этих реакциях нуклеофильному присоединению аниона (например,  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)^-$ ) по карбонильной группе сопутствует перегруппировка Вольфа, сопровождающаяся выделением азота и элиминированием аниона  $\text{Me}_3\text{SiO}^-$  (последовательность этих стадий не выяснена):

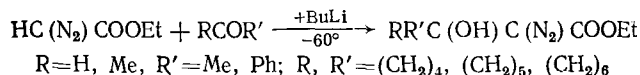


\* Этому продукту в предварительном сообщении<sup>79</sup> ошибочно приписана структура силилированного енола.

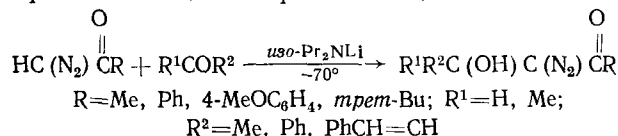
Ряд диазоэфиров получен в реакциях карбэтоксидиазометилития с алкилгалогенидами, хлористым бензоилом, бензальдегидом и некоторыми кетонами в ТГФ при  $-50^\circ$  или более низких температурах<sup>16-18</sup>, например:



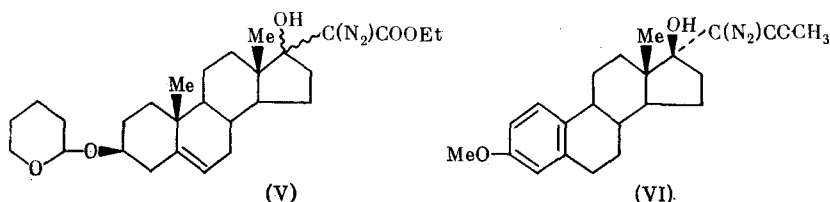
Выход диазоэфиров  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  можно существенно повысить, если реакцию осуществлять без выделения  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , добавлением *n*-бутиллития к эквимольной смеси диазоуксусного эфира и карбонильного соединения<sup>17, 19, 20</sup>:



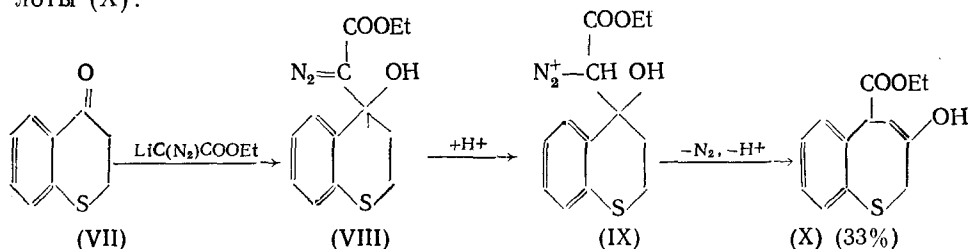
Аналогичный прием предложен для синтеза  $\beta$ -окси- $\alpha$ -диазокетонов (выходы до 95%). В этом случае литиевое производное диазокетона образуется *in situ* при действии диизопропиламида лития:



Тем же путем<sup>17</sup>, т. е. обработкой смеси  $3\beta$ -(тетрагидро-2-пиранилокси)-5(6)-андростен-17-она и диазоуксусного эфира *n*-бутиллитием, получен диазоэфир (V), а действие диизопропиламида лития на смесь 3-метокси-1,3,5(10)-эстратриен-17-она и диазоацетона приводит к диазокетону (VI):



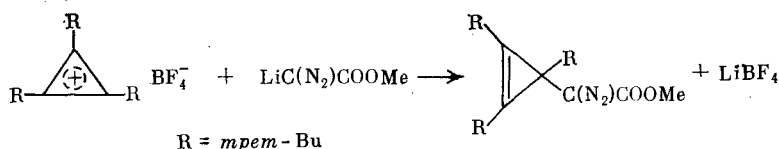
Недавно показано<sup>19</sup>, что нуклеофильное присоединение  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  по карбонилу тиохроман-4-она (VII) приводит к диазоэфиру (VIII). При его обработке метанольным раствором  $\text{HCl}$  генерируется ион диазония (IX)\*, который затем элиминирует молекулу азота и протон, превращаясь в этиловый эфир 2,3-дигидро-4-окси-1-бензотиепин-5-карбоновой кислоты (X):



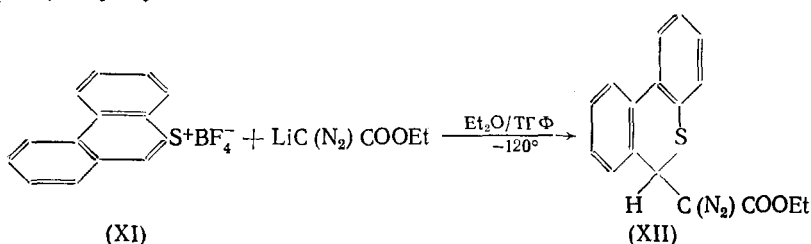
Аналогично синтезирован эфир 1,3-дигидро-4-окси-2-бензотиепин-5-карбоновой кислоты<sup>19</sup>.

\* Подробно о методах генерирования и превращениях алифатических ионов диазония см. в обзоре<sup>80</sup>.

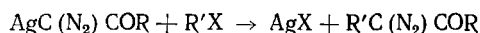
Известно<sup>17</sup>, что в реакциях  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  с алкилгалогенидами образуются с невысокими выходами соединения типа  $\text{RC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ . Напротив, тетрафторборат три-*tert*-бутилциклопропенилия гладко реагирует с карбметоксидиазометиллитием<sup>81</sup>:



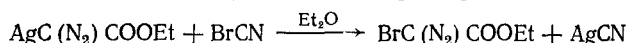
Описан новый синтез дибензо[b, d]тиепина<sup>82, 83</sup>, включающий реакцию тетрафторбората дибензтиопирилия (XI) с  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , диазосоединение (XII) образуется с выходом 32%:



Серебряные производные диазоуксусного эфира<sup>22, 24</sup>, диазокетонов<sup>22</sup> и дифенил(диазометил)фосфорана<sup>4</sup> хорошо алкилируются алкилгалогенидами

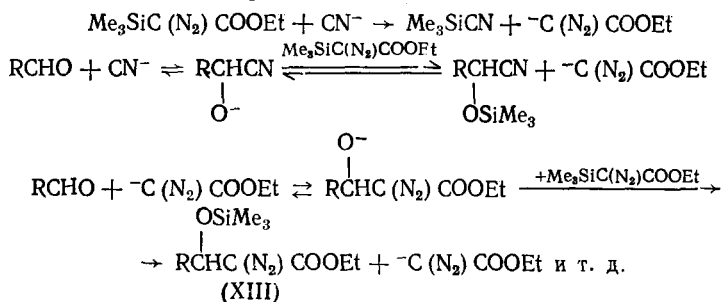


Реакции иода или бромциана с  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  и  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$  также не затрагивают диазогруппы<sup>5, 22</sup>, например:



Диазоэфиры ряда  $\text{XC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) получены, кроме того, действием хлористого тионила, брома или иода на меркур-*бис*-диазоуксусный эфир<sup>23, 84</sup>. Однако при обработке меркур-*бис*(адамантаноилдиазометана) раствором  $\text{ICl}$  в хлороформе ( $\sim 10^\circ$ ) получен адамантилдиодхлорметилкетон за счет замещения диазогруппы и атома ртути атомами галогенов<sup>85</sup>. Реакция  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]_2$  с трифенилбромметаном приводит к этиловому эфиру 3,3,3-трифенил-2-диазопропионовой кислоты<sup>22</sup>.

Недавно показано<sup>86</sup>, что этиловый эфир  $\alpha$ -(триметилсилил) диазоуксусной кислоты реагирует экзотермически с алифатическими и ароматическими альдегидами, образуя аддукты (XIII) с выходом, близким к количественному. Реакция катализируется комплексом  $\text{KCN} \cdot 18\text{-краун-6}$  и включает стадии инициирования и катализа:

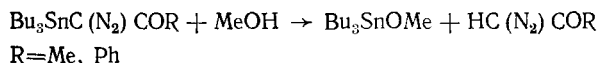




При взаимодействии триметилсилилдиазоуксусного эфира с этиловым эфиром хлоругольной кислоты при 100° селективно расщепляется связь (Si—C) <sup>52</sup>:

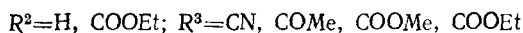
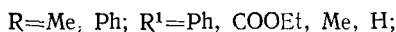
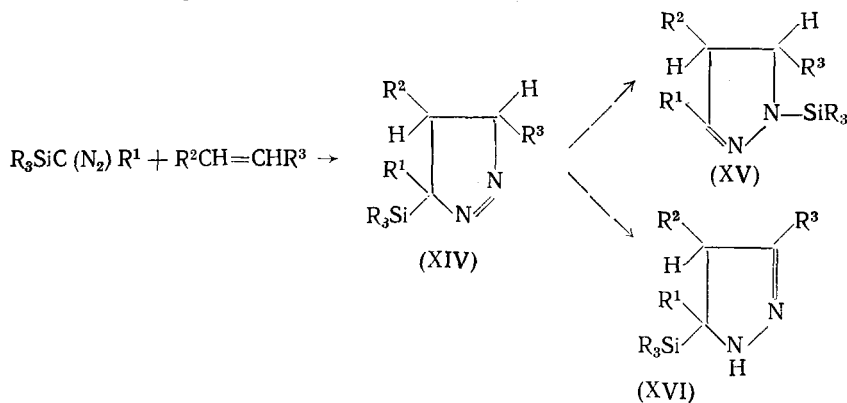


Реакция станилированных диазокетонов с метанолом приводит к селективному гетеролизу связи (Sn—C) <sup>52</sup>:

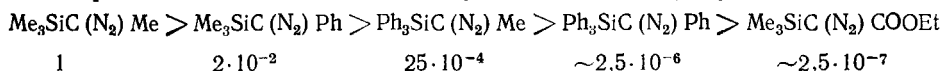


## 2. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения

Образование пятичленных гетероциклов в реакциях с дипольофилами характерно для обычных диазоалканов <sup>87, 88</sup>, так и для их  $\alpha$ -металлированных аналогов. Наиболее изучено, в частности, циклоприсоединение  $\alpha$ -силилдиазоалканов к диэтилфумарату, акрилонитрилу, метилакрилату и аналогичным соединениям с активированными C=C-связями <sup>59, 64, 65, 89-92</sup>. Методом ПМР показано <sup>89, 92</sup>, что первичными продуктами являются 3-органосилил- $\Delta^1$ -пиразолины (XIV). Как известно, большинство  $\Delta^1$ -пиразолинов легко изомеризуется в  $\Delta^2$ -пиразолины <sup>87, 88, 93</sup>. В случае гетероциклов (XIV) изомеризация приводит к соединениям (XV) за счет 1,3-миграции группы  $\text{R}_3\text{Si}$ , или к их аналогам (XVI), если процесс сопровождается 1,3-переносом атома водорода. Перегруппировка первого типа характерна для диазоалканов  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{R}^1$  при  $\text{R}^1=\text{Ph}$  или  $\text{COOEt}$ , а второго — при  $\text{R}^1=\text{H}$  или  $\text{Me}$  <sup>65, 89, 92</sup>.



На примере диэтилфумарата показано <sup>92</sup>, что относительные скорости циклоприсоединения диазоалканов уменьшаются в ряду:



1

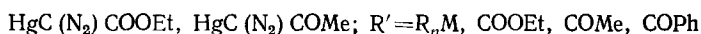
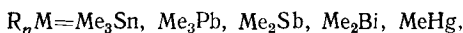
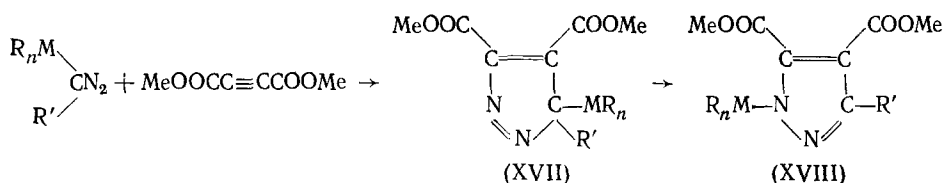
 $2 \cdot 10^{-2}$  $25 \cdot 10^{-4}$  $\sim 2,5 \cdot 10^{-6}$  $\sim 2,5 \cdot 10^{-7}$ 

Авторы <sup>92</sup> считают, что скорость этих реакций определяется степенью ( $p \rightarrow d$ )- $\pi$ -взаимодействия атомов кремния и диазоуглерода в соединении  $\text{R}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{R}^1$  (что подтверждено расчетами в приближении ППДП/2), а также резонансно-стабилизирующими свойствами  $\text{R}^1$  и стерическими условиями в переходном состоянии циклоприсоединения <sup>92</sup>. Скорость изо-

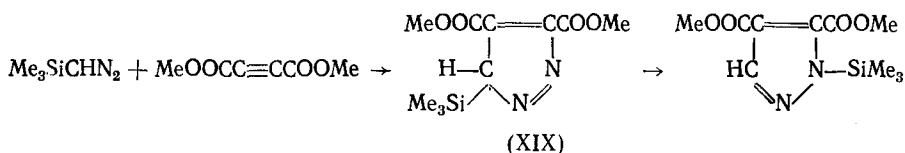
меризации (XIV)→(XV) увеличивается с ростом электроноакцепторного характера  $R'$ :  $\text{COOEt} > \text{Ph} \gg \text{Me}$ . Процесс 1,3-миграции атома водорода (XIV)→(XVI) ускоряется под влиянием электроноакцепторных группировок  $R^3$  и, кроме того, катализируется следами воды и аминов<sup>89, 92</sup>.

Реакции этилтриэтилплюмбидиазоацетата с акрилонитрилом, диметилмалеатом, тетрацианэтиленом и родственными соединениями аналогичны рассмотренным выше<sup>94</sup>.

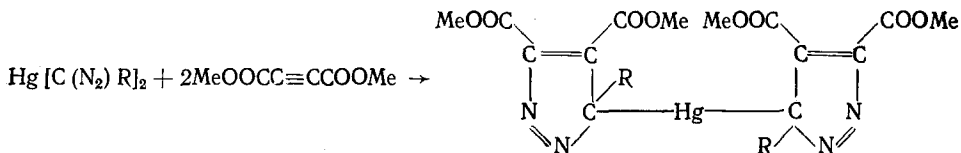
По данным<sup>94, 95</sup>, реакция металлизированных диазоалканов,  $R_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}'$  с диметилловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит к изопиразолам (XVII), которые легко изомеризируются в пиразолы (XVIII) с 1,3-миграцией фрагмента  $R_n\text{M}$ :



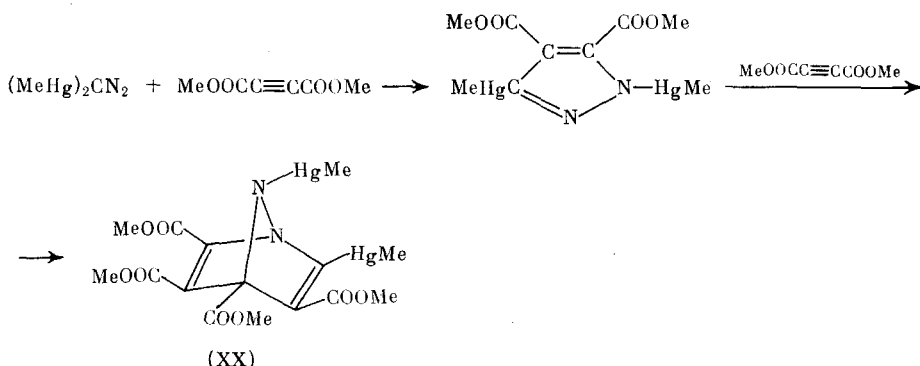
В реакцию не вступают  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , что объясняется пространственными затруднениями<sup>95</sup>, а также *бис*-(диметилталлий) диазометан, имеющий ионную структуру<sup>42</sup>. Сигматропные перегруппировки типа (XVII)→(XVIII) сопутствуют также реакциям 1,3-диполярного циклоприсоединения диазоалканов  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{R}$  к  $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$ , а миграционная способность  $R$  уменьшается в ряду<sup>56, 59</sup>:  $\text{Me}_3\text{Sn} > \text{Me}_3\text{Si} > \text{H} > \text{COOEt}$ . Например<sup>14, 91</sup>, при изомеризации изопиразола (XIX) мигрирует  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группа, а не атом водорода, как это предполагалось ранее<sup>90</sup>:



В случае ртути-*бис*(диазоалканов) типа  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{R}]_2$ , где  $R = \text{COOEt}$ ,  $\text{COMe}$ , реакция с  $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$  также протекает по механизму 1,3-циклоприсоединения<sup>95</sup>:

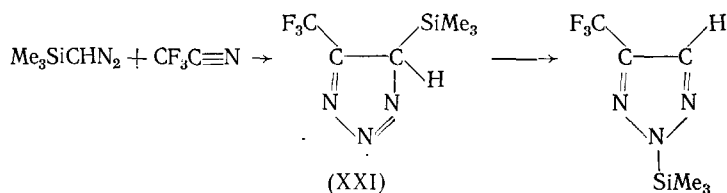


*бис*-(Метилртуть) диазометан в аналогичной реакции превращается в ртутированный пиразол, который реагирует по Дильсу-Альдеру со вторым молекулой  $\text{MeOOC}\equiv\text{CCOOMe}$ , образуя аддукт (XX). Последнему по данным масс-спектрометрии приписано строение *бис*-(метилртуть) диазанорборнадиена<sup>95</sup>:



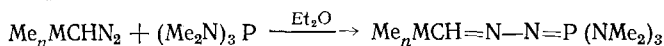
Такие диполярнофилы как фенилацетилен, дифенилацетилен, натриевая соль ацетилендикарбоновой кислоты<sup>6, 94</sup> и бис-(триметилстаннил)ацетилен<sup>95</sup> не вступают в реакцию с  $\alpha$ -металлированными диазоалканами или реагируют вяло.

По данным<sup>68</sup>, реакция триметилсилилдиазометана с трифторацетонитрилом приводит к аддукту (XXI), который превращается в 4-трифторметил-2-триметилсилил-1,2,3-триазол за счет миграции  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы:

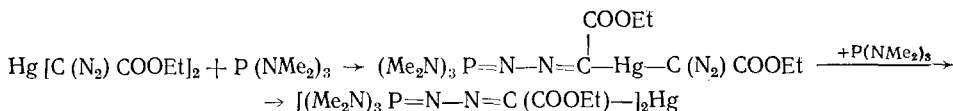


### 3. Реакция Штаудингера

Недавно показано<sup>44, 46</sup>, что металлорганические диазосоединения реагируют с *трис*-(диметиламино)фосфином, обладающим сильно выраженной основностью, образуя соответствующие фосфазины. В этой реакции, открытой Штаудингером<sup>96, 97</sup> для неметаллированных аналогов, реакционная способность  $\alpha$ -металлированных диазоалканов определяется стерическими факторами. Производные диазометана ряда  $\text{Me}_n\text{MCHN}_2$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{As}$ ;  $n=3$  или 2) реагируют с  $(\text{Me}_2\text{N})_3\text{P}$  спонтанно; в случае  $\text{M}=\text{Si}$  и  $\text{As}$  образуется смесь *цис*- и *транс*-фосфазинов:



В мягких условиях протекает аналогичная реакция с соединениями  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{R}$ , где  $\text{R}=\text{COOEt}, \text{COMe}, \text{COPh}$ , а взаимодействие с меркури-*бис*-диазоуксусным эфиром можно провести постадийно:



В ряду диазоэфиров  $\text{Me}_2\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) фосфазины получены только для первых двух представителей. Напротив, диазоалканы с объемистыми заместителями, например соединения типов  $(\text{Me}_2\text{M})_2\text{CN}_2$  ( $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}$ ),  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ), не реагируют с *трис*-(диметиламино)фосфином<sup>44, 46</sup>. *бис*-(Диметилтал-

лий) диазометан тоже не взаимодействует с  $P(NMe_2)_3$ , но это объясняется ионной структурой диазоалкана<sup>42</sup>.

Отметим, что 1-дiazо-3-(триметилсилил)пропанон-2, в котором диазо-группа не экранирована металлоорганическим фрагментом, легко реагирует с трифенилфосфином<sup>1</sup> подобно обычным диазосоединениям:



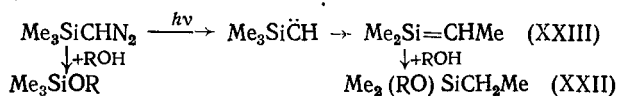
Предполагается, что в переходном состоянии этих реакций фосфин атакует электрофильный  $\alpha$ -N-атом с последующей перегруппировкой в  $\beta$ -N-аддукт Штаудингера<sup>44</sup>.

#### IV. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ ОБРАЗОВАНИЕМ КАРБЕНОВ И КАРБИНОВ

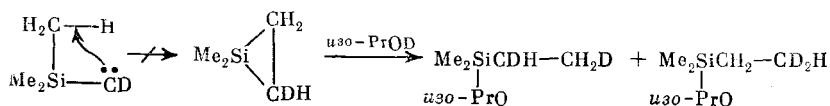
##### 1. Внутримолекулярные перегруппировки карбенов

В 1967 г. впервые были получены кинетические и химические доказательства<sup>98,99</sup> существования короткоживущих силаалкенов,  $R_2Si=CR_2'$ , в которых атом кремния имеет координационное число 3. Это стимулировало интенсивную разработку методов генерирования силаалкенов, изучение их строения и реакционной способности (см. обзоры<sup>100-102</sup>). В частности, найдено, что доступными предшественниками силаалкенов являются  $\alpha$ -силилированные диазоалканы.

Так, фотолиз триметилсилилдиазометана в спиртах приводит к алкоксидиметилэтилсиланам (XXII)<sup>12, 103, 104</sup>. Побочно (нефотохимическим путем) образуются  $Me_3SiOR$ :

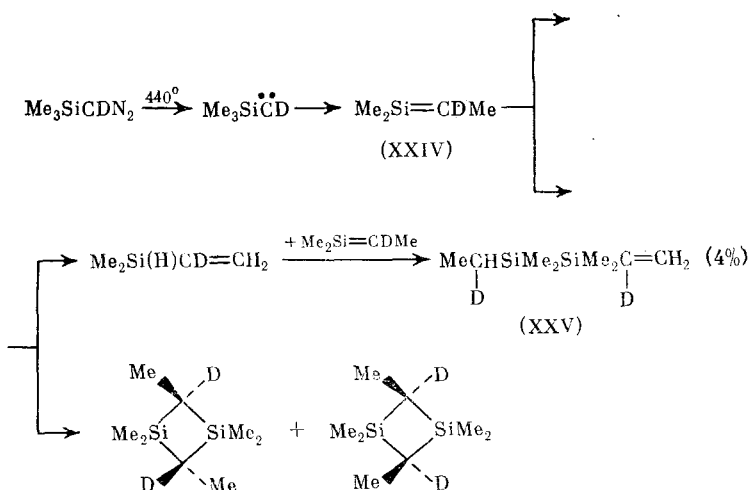


Предполагается, что при фотолизе генерируется триметилсилилкарбен, изомеризация которого приводит к силаалкену (XXIII) за счет 1,2-сдвига метильной группы к карбеновому центру. Образование интермедиата (XXIII) подтверждено реакцией с дейтерированными спиртами. Например, при фотолизе  $Me_3SiCDN_2$  в среде *изо*-PrOD получен изопропоксилан  $Me_2(изо-PrO)SiCD_2Me$ , в котором атомы дейтерия находятся лишь в метиленовой группе Et-фрагмента<sup>12</sup>. Это исключает альтернативный механизм — через силациклопропановый интермедиат:

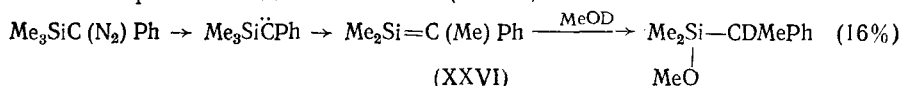


Показано также<sup>103</sup>, что фотолиз  $Me_2PhSiCHN_2$  и  $Me_2(PhCH_2)SiCHN_2$  в метаноле приводит к карбенам  $Me_2PhSi\dot{C}H$  и  $Me_2(PhCH_2)Si\dot{C}H$ . Они изомеризуются в силаалкены путем 1,2-сдвига одного из радикалов от кремния к карбеновому центру. Легкость миграции изменяется в ряду:  $Me > Ph \approx PhCH_2$ .

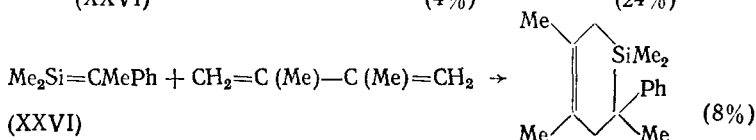
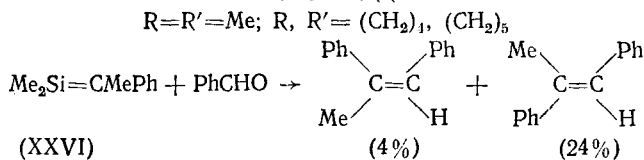
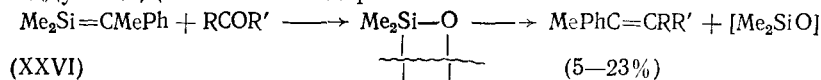
Судя по составу продуктов и их выходу, при пиролизе  $Me_3SiCHN_2$  (или  $Me_3SiCDN_2$ ) в проточной системе генерируются триметилсилилкарбены, которые преимущественно изомеризуются до силаалкена<sup>12, 104</sup>, например:


$$\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{C}}\text{D} \rightarrow \text{Me}_2\text{Si} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \rightarrow \text{CHD}=\text{CH}_2 + \text{Me}_2\text{Si}:$$

Напротив, при пиролизе фенил(триметилсилил)диазометана в присутствии спиртов выход силалкена (XXXVI) невысок<sup>73</sup>:

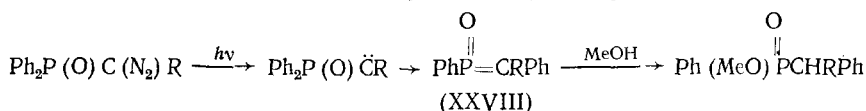


Промежуточное образование силаалкенов<sup>105, 106</sup>, и в том числе интермедиата (XXVI)<sup>73, 107</sup>, подтверждено, кроме того, реакцией с кетонами, приводящей к олефинам, реакцией с альдегидами, в которой образуются смеси *цис*- и *транс*-алкенов, и реакцией с 2,3-диметилбутadiеном, который, как известно<sup>104</sup>, эффективно улавливает силаалкены с образованием аддуктов Дильса — Альдера:





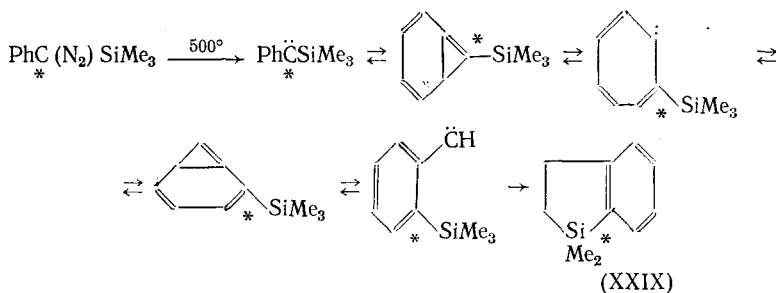
Ph-группы от гетероэлемента к карбеновому центру <sup>116, 117</sup>:



Интермедиаты (XXVIII) относятся к новому классу гетерокумуленов с пятивалентным фосфором, имеющим координационное число 3. Для их улавливания успешно применяются метанол, альдегиды и кетоны <sup>116, 117</sup>.

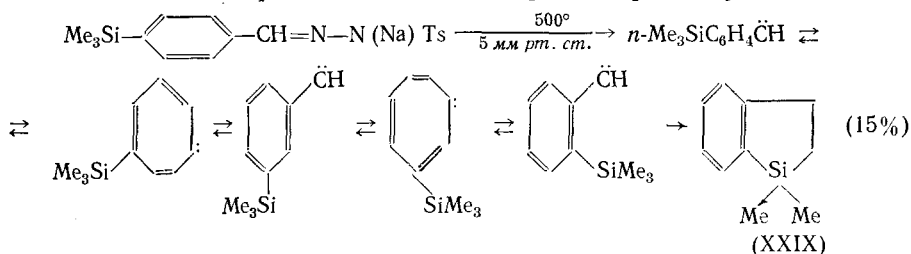
Реакции фосфорилкарбенов, в том числе их внутримолекулярные перегруппировки, обсуждены в обзорах <sup>4, 118</sup>.

При пиролизе  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{Ph}$  и  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Ph})=\text{N}-\text{N}(\text{Li})\text{Ts}$  в газовой фазе <sup>72-74, 107, 119</sup> одним из продуктов является 1,1-диметил-1-силаиндан (XXIX) (выход до 37%). Допускается, что образующийся карбен  $\text{Me}_3\text{SiCPh}$  находится в равновесии с триметилсилилгептатриенилиденом и *o*-триметилсилилбензилиденом (карбен-карбеновая перегруппировка). Пиролиз меченых соединений  $\text{Me}_3\text{Si}^{13}\text{C}(\text{N}_2)\text{Ph}$  и  $\text{Me}_3\text{Si}^{13}\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-\text{N}(\text{Li})\text{Ts}$  приводит к индану (XXIX) с меткой в бензольном ядре, чем подтверждается следующий механизм <sup>72, 73</sup>:



Побочно карбен  $\text{PhC:SiMe}_3$  изомеризуется в силаалкен (XXVI) (см. выше) и в меньшей мере в 1,1-диметил-2-фенил-1-силациклопропан.

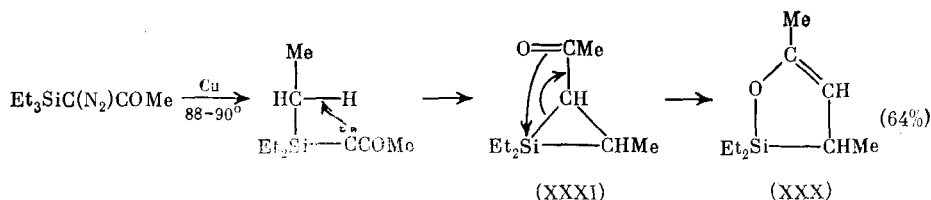
Интересно, что силаиндан (XXIX) получен также при пиролизе Na-соли тозилгидразона *n*-триметилсилилбензальдегида <sup>120</sup>, когда генерируется карбен  $n\text{-Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\ddot{\text{C}}\text{H}$ , отличающийся по строению от  $\text{PhC:SiMe}_3$ . Механизм реакции аналогичен рассмотренному выше:



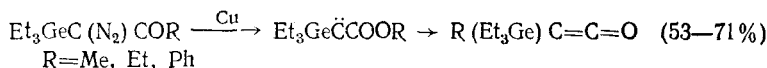
Термолиз триэтилсилилдиазоацетона в гексане, катализируемый медью, приводит к 1,1-диэтил-3,5-диметил-1-сила-2-окса-3-циклопентену (XXX). Вероятно, образующийся карбеноид  $\text{Et}_3\text{SiC}\ddot{\text{C}}\text{OMe}$  внутримолекулярно внедряется по C—H-связи фрагмента  $\text{Si}-\text{CH}_2$ . Затем происхо-

\* Согласно <sup>126</sup>, карбеноидами здесь и далее называются карбены, образующиеся при термокаталитическом разложении диазоалкана на металлах или их солях. Имеются данные, что карбеноид обычно координационно связан с катализатором; в результате карбеноид может отличаться по свойствам от соответствующего карбена.

дит расширение цикла <sup>63, 121, 122</sup> в интермедиате (XXXI):

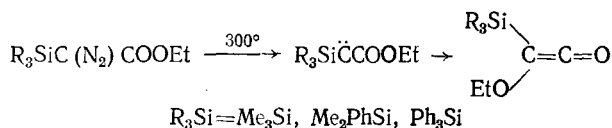


Промежуточное образование силиацклопропанов при перегруппировках карбенов постулируется также в работах <sup>73, 104</sup>. Напротив, при термоллизе триэтилгермилдизаоацетона и его аналогов над медью генерируются карбеноиды  $\text{Et}_3\text{Ge}\ddot{\text{C}}\text{COR}$ , которые перегруппировываются по Вольфу с образованием гермилированных кетенов <sup>63, 123</sup>:

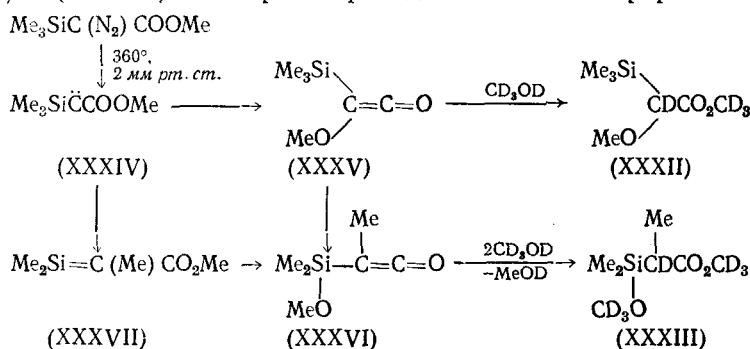


Как известно, термоллиз обычных  $\alpha$ -дизаокетенов над медными катализаторами приводит к кетокарбеноидам, которые, за немногими исключениями <sup>124</sup>, не претерпевают перегруппировки Вольфа <sup>125</sup>.

Отметим, что пиролиз  $\alpha$ -силилдизаоацетатов в проточной системе приводит к перегруппировке Вольфа <sup>127</sup>:



Андо и сотр. <sup>128, 129</sup> показали, что при пиролизе метилтриметилсилдизаоацетата в проточной системе в присутствии спиртов (например,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) наряду с другими продуктами образуются сложные эфиры (XXXII) и (XXXIII). Предполагается, что пиролиз приводит к карбену (XXXIV), который перегруппировывается по Вольфу в алкоксикетен (XXXV), а последний может изомеризоваться в кетон (XXXVI). Реакции (XXXV) и (XXXVI) со спиртом приводят к сложным эфирам:

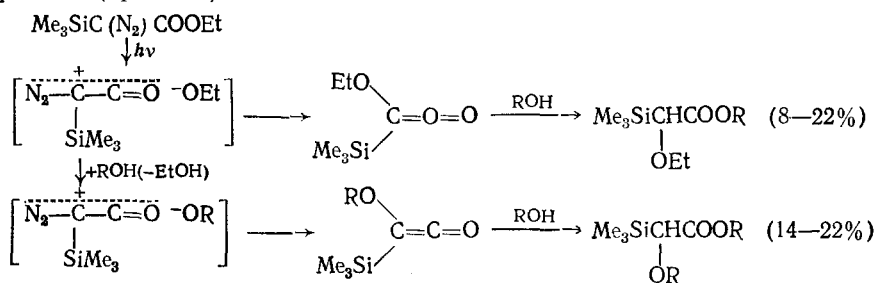


Позднее <sup>129</sup> авторы предположили, что кетон (XXXVI) образуется в результате быстрой изомеризации силаалкена (XXXVII), который не успевает прореагировать со спиртом.

При фоторазложении в спиртах <sup>130, 131</sup> этилтриметилсилдизаоацетат подвергается перегруппировке Вольфа без промежуточного образования



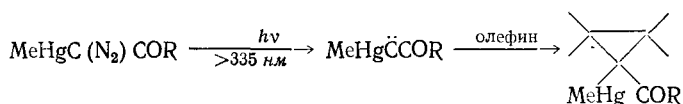
карбенов (ср. <sup>132, 133</sup>):



При фотолизе  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COOMe}$  <sup>39</sup> и  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COMe}$  <sup>134</sup> генерируются карбены; перегруппировка Вольфа для этих соединений нехарактерна.

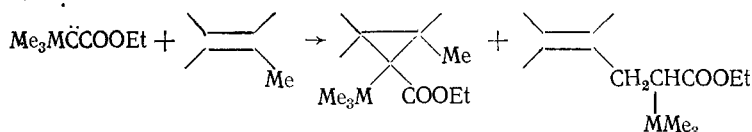
## 2. Присоединение по кратным связям

Фотолиз  $\alpha$ -металлированных диазосоединений в обычных условиях приводит к карбенам в синглетной форме. Если скорость их реакции с олефинами больше, чем скорость интеркомбинационной конверсии в триплетное состояние, то имеет место стереоспецифическое циклоприсоединение по  $\text{C}=\text{C}$ -связи и внедрение по связи  $\text{C}-\text{H}$ . Соотношение между этими реакциями зависит от многих факторов. Например <sup>39, 134</sup>, при фотолизе  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COR}$  ( $\text{R}=\text{Me}, \text{OMe}$ ) в 1-бутене, 2-метилпропене, *цис*- или *транс*-2-бутане и 1,3-бутадиене выход циклопропанов составляет 70—90%:



Реакционные смеси практически не содержат продуктов  $\text{CH}$ -внедрения, а выход продуктов, соответствующих перегруппировке Вольфа, менее 4%.

Напротив, фотолиз диазоэфиров  $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) приводит к карбенам, которые реагируют с олефинами менее избирательно: образованию циклопропанов сопутствует  $\text{CH}$ -внедрение <sup>49, 58, 59, 135</sup>:

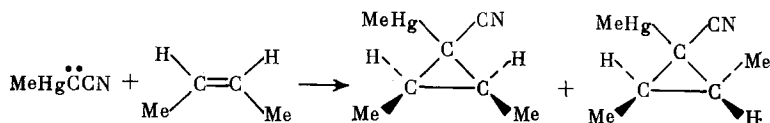


Большое влияние оказывают стерические факторы. Так, при взаимодействии карбена  $\text{Me}_3\text{SiCCOOEt}$  с изобутиеном образуется лишь продукт циклоприсоединения, а реакция со стерически затрудненным тетраметилэтиленом приводит только к продукту  $\text{CH}$ -внедрения <sup>59</sup>. При фотолизе  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  генерируется триметилсилилкарбен, реакции которого с этиленом и *транс*-2-бутиеном дают невысокий выход циклопропанов <sup>136</sup>. Одновременно протекает димеризация карбена с образованием *транс*-1,2-бис-(триметилсилил)этилена. Последняя реакция становится основной при фотолизе  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  в присутствии стерически затрудненных тетраметилэтилена, тетрафторэтилена и перфторпропилена <sup>136</sup>.

Методом ПМР показано, что при прямом фотохимическом генерировании карбенов  $\text{MeHgC}\ddot{\text{C}}\text{OMe}$ ,  $\text{MeHgC}\ddot{\text{C}}\text{OOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}$  и  $\text{Me}_3\text{M}\ddot{\text{C}}\text{COOEt}$

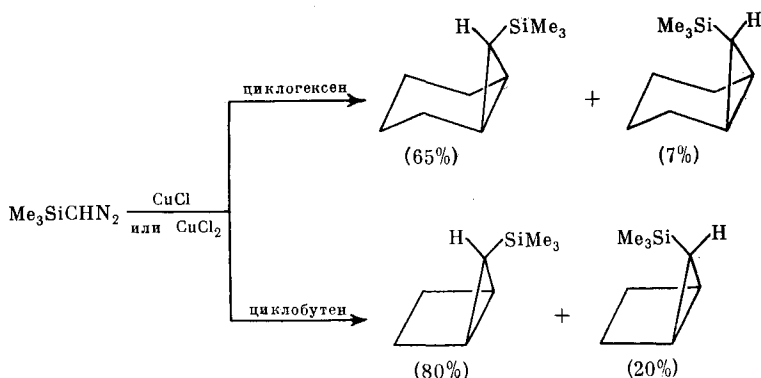
(M=Si, Ge, Sn, Pb)<sup>49, 59, 134, 136</sup> их циклоприсоединение к *цис*- и *транс*-2-бутену протекает преимущественно *цис*-стереоспецифично. Это свидетельствует о синглетном состоянии карбенов<sup>111, 137</sup>. Для Me<sub>3</sub>SiCCOOEt вклад нестереоспецифичного циклоприсоединения составляет всего 5%. Введение в реакционную смесь даже небольших добавок бензофенона<sup>59</sup> увеличивает этот вклад до 15% за счет сенсibilизации фотолиза<sup>111</sup>.

Недавно показано<sup>53</sup>, что цианкарбен H $\ddot{C}$ CN, полученный прямым фотолизом диазоацетонитрила, присоединяется к *цис*-2-бутену преимущественно (на 94%) *цис*-стереоспецифично. Следовательно, вклад триплетных цианкарбенов и в эту реакцию невелик. Напротив, и прямой, и сенсibilизированный бензофеноном фотолиз MeHgC(N<sub>2</sub>)CN в *цис*-2-бутене приводит к смесям (1 : 1) *цис*- и *транс*-диметилциклопропанов, что свидетельствует о нестереоспецифичности реакции:



Различие в свойствах карбенов H $\ddot{C}$ CN и MeHgC $\ddot{C}$ CN авторы<sup>53</sup> объясняют эффектом тяжелого атома. Оба сорта карбенов генерируются в синглетной форме, но под влиянием  $\alpha$ -атома Hg происходит быстрая интеркомбинационная конверсия MeHgC $\ddot{C}$ CN в триплетное состояние и увеличивается стационарная концентрация триплетных карбенов.

Каталитический распад триметилсилилдиазометана над солями меди в присутствии олефинов приводит к карбеноиду \* Me<sub>3</sub>SiCH. Он стабилизируется циклоприсоединением к олефинам и димеризацией в *транс*- и *цис*-1,2-бис-(триметилсилил)этилен<sup>64, 65, 136, 138</sup>. Реакция с *транс*-2-бутеном протекает стереоспецифично и приводит к 1-триметилсилил-2,3-*транс*-диметилциклопропану (выход 13%)<sup>136</sup>. При взаимодействии с циклогексеном образуются *анти*- и *син*-7-триметилсилилноркаран<sup>64, 65</sup>; реакция с цикlobутеном дает смесь *экзо*- и *эндо*-5-триметилсилилбицикло[2, 1, 0]пентана<sup>138</sup>, а реакция с 1,3-циклогексадиеном приводит к *экзо*-7-триметилсилилбицикло[4, 1, 0]гептену-2<sup>139</sup>. В первых двух случаях циклоприсоединение протекает с преимущественным образованием *экзо*-изомеров:



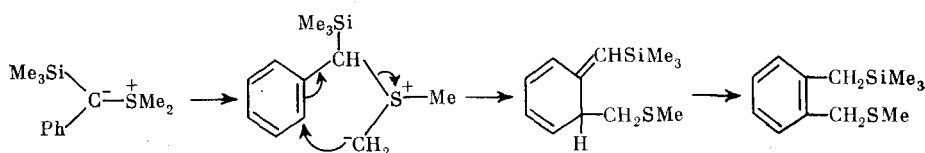
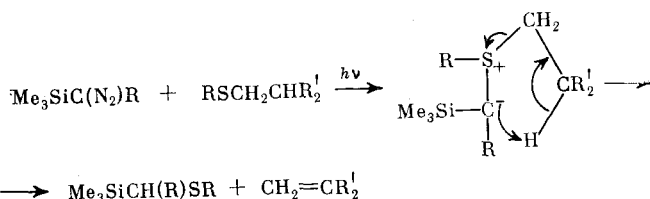
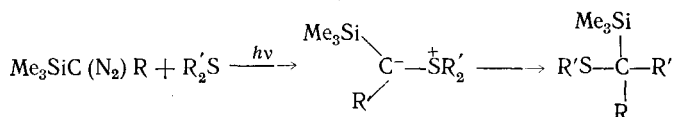
\* О роли катализаторов в карбеноидном разложении алифатических диазосоединений см. <sup>140</sup>.

### 3. Внедрение $\alpha$ -металлированных карбенов по $\sigma$ -связям O—H, C—H, C—O, C—S, C—Cl, Si—H, Si—Hg, Ge—Hg

Реакции этого типа изучены на небольшом числе примеров. Показано<sup>39, 89, 111, 119</sup>, что при взаимодействии со спиртами карбены обычно селективно внедряются по O—H-связи. Это позволяет применять метанол и его дейтеросодержащие производные для идентификации карбенов, находящихся в синглетном состоянии. Например, фотолиз  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COOMe}$  в метаноле приводит к  $\text{MeHgCH}(\text{OMe})\text{COOMe}$  с выходом 98%. Строение продукта подтверждено его восстановлением ( $\text{NaBH}_4$  в  $\text{EtOH}$ ) до  $\text{MeOCH}_2\text{COOEt}$  и фотолизом исходного диазоэфира в  $\text{CD}_3\text{OD}$ <sup>39</sup>.

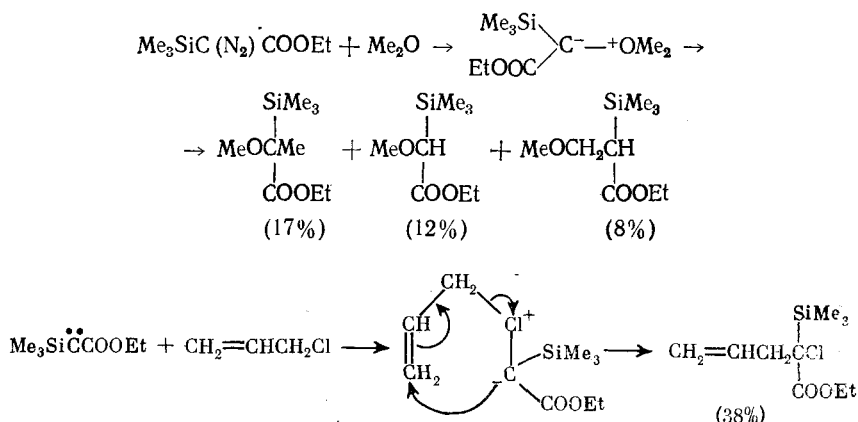
Еще одна реакция, специфичная для синглетных  $\alpha$ -металлированных карбенов — внедрение по связи C—H<sup>49, 59, 136</sup>. Так, фотолиз ( $\lambda > 300 \text{ нм}$ )  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  в циклогексане приводит к этиловому эфиру циклогексилтриметилсилилуксусной кислоты (выход 49%), а в среде *n*-бутана при  $-30^\circ$  образуется смесь этиловых эфиров 2-триметилсилилкапроновой и 2-триметилсилил-3-метилвалерьяновой кислот (общий выход 52%)<sup>59</sup>. Кроме того, перегруппировки некоторых карбенов, например  $\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{C}}\text{Ph}$ <sup>72, 119</sup> и *n*- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{—}\ddot{\text{C}}\text{H}$ <sup>120</sup>, включают стадию внутримолекулярного внедрения карбеновой функции по связи C—H (см. гл. IV).

Недавно показано<sup>131, 141</sup>, что фотолиз диазоалканов  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{R}$  ( $\text{R} = \text{COOEt}, \text{Ph}$ ) в диалкилсульфидах при  $\sim 20^\circ$  приводит к карбенам  $\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{C}}\text{R}$ , которые реагируют с  $\text{R}_2'\text{S}$ , образуя сульфониевые илidy. Затем могут следовать стадии внедрения по C—S-связи, элиминирования и перегруппировки Соммле — Хаузера (ср.<sup>142</sup>):



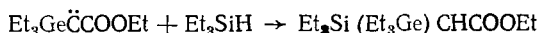
Фотолиз  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  в диметилсульфиде<sup>141</sup> при  $-78^\circ$  приводит к стабильному илidy  $\text{Me}_2\text{S}^+ - \text{C}(\text{COOEt})\text{SiMe}_3$ , т. пл.  $40^\circ$ . Другие доводы в пользу промежуточного образования илidy в таких реакциях приведены в обзоре<sup>143</sup>.

Реакции  $\alpha$ -силилированных карбенов с простыми эфирами и алкилгалогенидами также включают стадию образования илidy<sup>131</sup>:



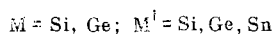
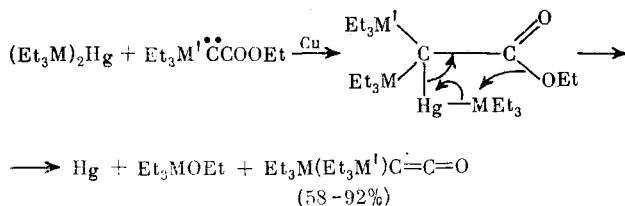
Внедрение обычных карбенов<sup>140, 144, 145</sup> и их  $\alpha$ -металлированных аналогов<sup>136, 147, 148</sup> по связи Si—H представляет интерес в синтетическом плане. В общем случае эта связь более карбенофильна, чем связь C—H<sup>136, 146</sup>. Однако выход продукта Si—H-внедрения может зависеть от метода генерирования карбена. Так, жидкофазный фотолиз смеси триметилсилылдiazометана и триметилсилана приводит к продукту Si—H-внедрения,  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{SiMe}_3$  (выход 66%). Напротив, при жидкофазном термоллизе (при фотолизе той же смеси в газовой фазе) этот продукт не образуется<sup>136</sup>.

Каталитический распад  $\text{Et}_3\text{GeC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  над медью в бензоле в присутствии триэтилсилана или триэтилгермана протекает с селективным внедрением образующегося карбеноида по связям Si—H и Ge—H<sup>147</sup>, например:

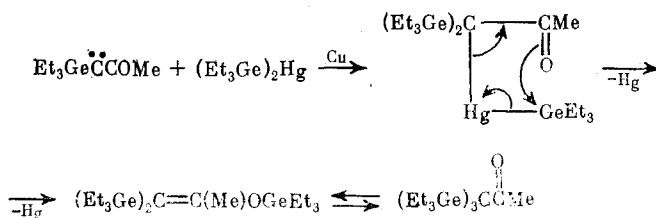


В аналогичной реакции с  $\text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiH}$  внедрение  $\text{Et}_3\text{GeC}\ddot{\text{C}}\text{OOEt}$  по более инертной связи Si—H не происходит<sup>148</sup>. Реакция приводит к азину  $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{EtOOC})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{COOEt})\text{GeEt}_3$  (выход ~90%), который, как известно<sup>60</sup>, образуется путем присоединения карбеноида  $\text{Et}_3\text{GeC}\ddot{\text{C}}\text{OOEt}$  к молекуле исходного диазоэфира.

Показано<sup>149, 150</sup>, что дигалокарбены реагируют с бис-(триметилсилыл)- и бис-(триметилгермил)ртутью неселективно. Дигалокарбен внедряется как по связи ртуть — элемент IV б подгруппы, так и по вновь образующейся связи Hg—C. Напротив, при каталитическом разложении  $\alpha$ -металлированных диазоэфиров ряда  $\text{Et}_3\text{M}'\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}' = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) над медью в гексане или толуоле в присутствии бис-(триэтилсилыл)- и бис-(триэтилгермил)ртути образующийся карбеноид  $\text{Et}_3\text{M}'\text{C}\ddot{\text{C}}\text{OOEt}$  селективно внедряется по связи Si—Hg или Ge—Hg. Последующее демеркурирование приводит к биметаллированным кетенам<sup>61-63</sup>:

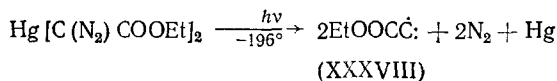


Ацетилтриэтилгермилкарбеноид, генерируемый термокаталитическим распадом  $\text{Me}_3\text{GeC}(\text{N}_2)\text{COMe}$ , при реакции с *бис*-(триэтилгермил)ртутью селективно внедряется по связи  $\text{Ge}-\text{Hg}$ . Реакция также сопровождается демеркурированием<sup>147</sup>:

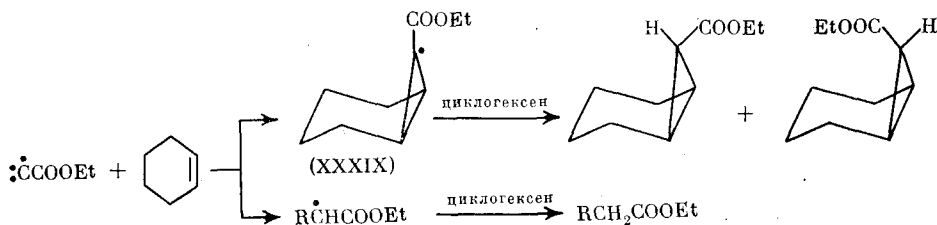


#### 4. Методы генерирования и реакционная способность карбинов

Химия карбинов, производных одновалентного углерода, интенсивно развивается в двух направлениях. Изучаются методы синтеза и реакционная способность комплексов переходных металлов, в которых одним из лигандов является карбин (см. обзор<sup>151</sup>). Разрабатываются методы генерирования карбинов как кинетически независимых частиц (см. краткий обзор<sup>152</sup>). В частности, карбэтоксиметин (XXXVIII) генерируется при коротковолновом фотолизе ( $\lambda > 2100 \text{ \AA}$ ) меркур-*бис*-(этилдиазоацетата)<sup>33, 152</sup> или алкилмеркурдиазоацетатов<sup>39</sup>:



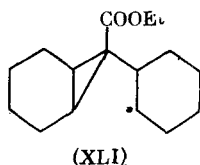
Установлено, что карбин (XXXVIII) находится в  $^2\Pi$  основном состоянии ( $\uparrow\downarrow\uparrow\text{CCOOEt}$ ). Для его реакции с циклогексеном характерны два параллельных процесса: 1) присоединение к кратной связи (согласованный механизм, запрещенный по правилам орбитальной симметрии), приводящее к образованию 7-(карбэтокс)норкаранил-7-радикалов (XXXIX); 2) внедрение в связь  $\text{C}-\text{H}$  (преимущественно аллильную) с образованием алкильных радикалов (XL):



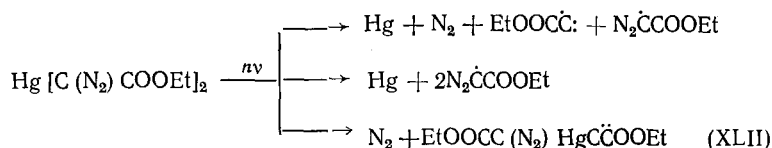
R = 1-, 3- и 4-циклогексенил

Радикалы (XXXIX) и (XL) отрывают водород от циклогексена. В случае (XXXIX) этот процесс протекает стереоспецифично с преимущественным образованием менее стабильного этилового эфира *эндо*-норкаранил-7-карбоновой кислоты. Кроме того, радикалы (XXXIX) присоединяются по кратной связи циклогексена, а образующиеся при этом радикалы (XLI)

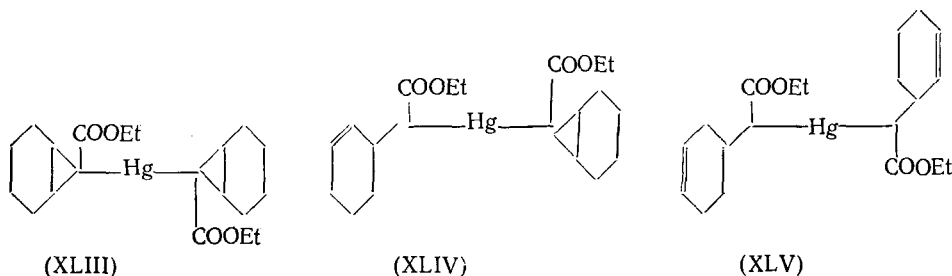
далее диспропорционируют.



С увеличением  $\lambda$  (при  $\lambda > 2800 \text{ \AA}$ ) выход карбина (XXXVIII) снижается за счет протекания фотолиза по конкурирующим направлениям:

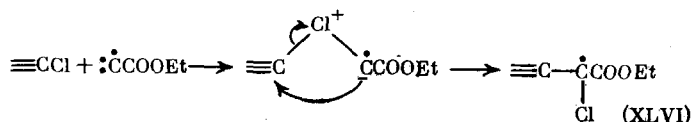


В этих условиях суммарный выход ртутьорганических продуктов (XLIII)—(XLV) возрастает до 38% при одновременном снижении выхода немеркурированных продуктов с 31 до 5%. Следовательно, относительная доля участия ртутьсодержащих карбенов [например, (XLII)] в реакциях с растворителем (циклогексеном) сильно увеличивается:



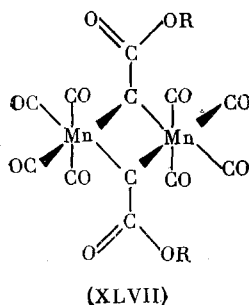
При фотолизе  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]_2$  в среде гетероциклических соединений (тетрагидрофуран, тетрагидротиофен или пирролидин) наблюдается региоселективное внедрение карбина (XXXVIII) и меркурированного карбена (XLII) по связям  $\text{C}-\text{H}$ , находящимся в  $\alpha$ -положении к гетероатому<sup>153</sup>. Судя по соотношению продуктов внедрения, основным интермедиатом при этом является карбен (XLII), тогда как выход карбина (XXXVIII) составляет 10—20%.

По данным<sup>154</sup>, фотолиз  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]_2$  в хлоралканах  $\text{Me}_{4-n}\text{CCl}_n$  ( $n=1-4$ ) при  $\lambda < 2900 \text{ \AA}$  приводит к производным этилхлорацетата и этилхлоракрилата. В этом случае образующийся карбэтоксиметин (XXXVIII) преимущественно внедряется по связи  $\text{C}-\text{Cl}$  с промежуточным образованием хлорсодержащего радикала (XLVI). По аналогии с химией карбенов<sup>126</sup> предполагается, что акту внедрения предшествует образование илид-радикала:



Интересно отметить, что при взаимодействии  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  с  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOR}]_2$  ( $\text{R}=\text{Et}$  или *tert*-Bu) в кипящем эфире одним из продуктов является димерный комплекс (XLVII), в котором карбэтоксime-

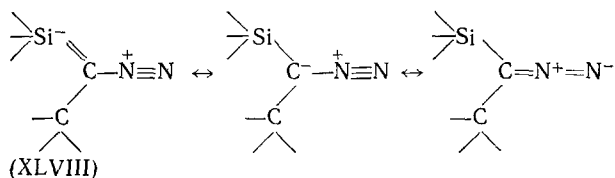
тин и карб-трет-бутоксиметин являются нейтральными трехэлектронными мостиковыми лигандами <sup>155, 156</sup>.



В реакции с  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  аналогичный комплекс не образуется. Каких-либо аналогий эта реакция до сих пор не имеет <sup>156</sup>.

#### V. СТРУКТУРНЫЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

По данным рентгеноструктурного анализа <sup>157</sup>, молекула  $\text{Ph}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{Ph}$  мономерна. Она имеет линейную группировку  $\text{C}-\text{N}-\text{N}$  и планарный фрагмент  $\text{Si}-\text{C}(\text{N}_2)\text{C}$ . Связь  $\text{C}-\text{N}$  несколько короче, а  $\text{N}-\text{N}$  длиннее, чем в диазометане (ср. <sup>158</sup>). Связь  $\text{Si}-\text{C}$  фрагмента является ординарной (1,88 Å), что объяснено невысоким вкладом структуры (XLVIII) в резонансный гибрид:



По тем же данным <sup>157</sup>, фенил(трифенилгермил)диазометан изоструктурен Si-аналогу.

Согласно <sup>159, 160</sup>, в кристаллах *трет*-BuHgC(N<sub>2</sub>)COOEt и  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]_2$  все семь атомов фрагмента  $\text{HgC}(\text{N}_2)\text{CO}_2$  лежат в одной плоскости. В *трет*-бутильном производном карбонильная группа находится в *цис*-положении по отношению к диазогруппе. Такая конформация в общем случае более стабильна, чем трансoidная <sup>161</sup>. В частности, она характерна для алифатических α-диазоалканов <sup>162</sup>.

Методами ЯМР-, ИК- и Раман-спектроскопии показано, что *бис*-(диметилталлий)диазометан является ионным соединением, а анион  $[\text{CN}_2]^{2-}$  имеет линейное строение <sup>42</sup>. В других соединениях типа  $(\text{R}_n\text{M})_2\text{CN}_2$  связи металл — диазоуглерод ковалентны. В ИК-спектрах этих соединений диазогруппа имеет ярко выраженную полосу в области 1950—2050  $\text{cm}^{-1}$ , обусловленную асимметричными валентными колебаниями  $\text{N}-\text{N}$  связи <sup>40, 47</sup>. В соединениях  $(\text{R}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  диазогруппа поглощает в области 2000  $\text{cm}^{-1}$ , независимо от природы R. Однако в ряду  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$  величина  $\nu_{\text{as}}(\text{CN}_2)$  уменьшается в среднем на 50  $\text{cm}^{-1}$  в ряду  $\text{M} : \text{Si} > \text{Ge} > \text{Sn} > \text{Pb}$ , что отражает индуктивное влияние групп  $\text{Me}_3\text{M}$  <sup>40</sup>. Аналогичный сдвиг полосы поглощения в области низких частот наблюдается в ряду следующих соединений:  $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Ge})\text{CN}_2$  (2020  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Sn})\text{CN}_2$  (2000  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{Me}_2\text{As}(\text{Me}_3\text{Pb})\text{CN}_2$  (1985  $\text{cm}^{-1}$ ) <sup>47</sup>.

Введение фрагмента  $\text{Me}_2\text{M}$  ( $\text{M}=\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ) к  $\alpha$ -атому С этилдиазоацетата приводит к понижению частоты на  $45\text{--}55\text{ см}^{-1}$ . Предполагается<sup>43</sup>, что этот эффект обусловлен массой заместителя и в меньшей мере — природой металла. Аналогичный вывод сделан при анализе ИК-спектров  $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) и некоторых родственных соединений<sup>40</sup>.

Что касается валентных колебаний карбонила, то заметный сдвиг полос поглощения в сторону меньших частот наблюдается лишь при введении фрагментов  $\text{Me}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_3\text{Pb}$ ,  $\text{MeHg}$  и  $\text{EtHg}$ , когда, по мнению авторов<sup>40, 43</sup>, карбонильная группа координируется внутримолекулярно с атомом металла. Если же в соединениях  $\text{Me}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  такая координация не реализуется ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ), то полоса смещается очень слабо<sup>40, 43</sup>.

Аналогичные эффекты характерны и для  $\alpha$ -металлированных диазокетонов. Например, в соединениях  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COR}]_2$  ( $\text{R}=\text{алкил}, \text{адамантил}, \text{арил}$ )<sup>33, 35, 38</sup> по сравнению с немеркурированными аналогами полоса поглощения карбонила смещается в длинноволновую область на  $25\text{--}45\text{ см}^{-1}$ .

В УФ-спектрах меркурдиазоацетатов  $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{COOR}'$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}'=\text{алкил}$ ) имеются две полосы поглощения:  $374\text{--}377\text{ нм}$  ( $\epsilon\sim 44\text{--}59$ ) и  $268\text{--}274\text{ нм}$  ( $\epsilon\sim 8600\text{--}10\,000$ ). Введение алкилртутной группы в  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{COOR}'$  вызывает сдвиг коротковолнового максимума на  $20\text{--}25\text{ нм}$  и понижает его интенсивность на  $40\%$ . Положение длинноволнового максимума изменяется слабо (на  $2\text{--}3\text{ нм}$ ), но интенсивность его увеличивается в три раза<sup>39</sup>. Сходные особенности характерны для  $\alpha$ -меркурированных диазокетонов<sup>33, 35</sup>.

Металлорганические диазосоединения широко исследуются также импульсным методом ЯМР  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  с преобразованием Фурье<sup>43, 163</sup>. В частности, определены константы спин-спинового взаимодействия  $^1\text{J}$  ( $\text{H}\text{--}\text{C}$ ) и химические сдвиги  $\delta$  ( $^{13}\text{CN}_2$ ) диазоуглерода в соединениях  $\text{Me}_n\text{MCHN}_2$ ,  $(\text{Me}_n\text{M})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Hg}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ;  $n=1, 2$  или  $3$ ). Найдено<sup>163</sup>, что замещение атома водорода в диазометане или этилдиазоацетате на фрагмент  $\text{Me}_3\text{M}$  приводит к смещению сигнала  $^{13}\text{CN}_2$  в сторону сильного поля, причем величина смещения увеличивается в следующем ряду:  $\text{Si}<\text{Ge}<\text{Sn}<\text{Pb}$ .

Анализируя спектры ЯМР  $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$  для соединения ряда  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{CN}_2$  ( $\text{M}$  — элемент подгруппы кремния), Лорберт и сотр.<sup>43, 163</sup> установили, что атом углерода, связанный с диазогруппой, экранируется вследствие диамагнитного влияния соседних фрагментов  $\text{Me}_3\text{M}$ . Особенно сильно этот атом экранирован в *бис*-(триметилстаннил)диазометане [ $\delta(^{13}\text{CN}_2)=5,8\text{ м. д.}$ ] и *бис*-(триметилплюмбил)диазометане [ $\delta(^{13}\text{CN}_2)=1,9\text{ м. д.}$ ]. Для объяснения этого эффекта соединение  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  было детально исследовано методами фотоэлектронной, ИК-, ЯМР- ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ), а также<sup>119</sup> Sn-мессбауэровской спектроскопии<sup>164</sup>. Установлено, что группы  $\text{Me}_3\text{Sn}$  в этом случае действуют как очень сильные электронодоноры, вследствие чего фрагмент  $\text{CN}_2$  приобретает повышенную электронную плотность, которая достаточно равномерно распределяется по всем трем атомам этой группы. На основании анализа мессбауэровских спектров твердых образцов  $(\text{Me}_3\text{Sn})_2\text{CN}_2$  сделан вывод о наличии тетракоординированных атомов олова, дезэкранированных группой  $\text{CN}_2$ <sup>164</sup>.

Ранее аналогичный эффект  $\text{Me}_3\text{M}$ -групп ( $\text{M}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) обнаружен методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в биметаллированных кетенах  $(\text{Me}_3\text{M})_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$ <sup>165</sup>. В диазоэфирах  $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  экранирование  $\alpha$ -С-атома менее выражено ( $\delta(^{13}\text{CN}_2)=37,8\text{--}42,9\text{ м. д.}$ )<sup>163, 164</sup>.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. И. Бауков, А. С. Костюк, О. С. Сытина, Н. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 44, 955 (1974).
2. P. Ashkenazi, S. Lupan, A. Schwartz, M. Gaïs, Tetrahedron Letters, 1969, 817.
3. M. F. Lappert, J. S. Poland, Adv. Organometal. Chem., 9, 397 (1970).
4. M. Regitz, Angew. Chem., 87, 259 (1975); Int. Ed. Engl., 14, 222 (1975).
5. M. Regitz, Synthesis, 1972, 351.
6. M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, J. Chem. Soc., A, 1970, 2954.
7. E. Müller, D. Ludsteck, Chem. Ber., 87, 1887 (1954).
8. E. Müller, W. Rundel, Там же, 88, 917 (1955).
9. E. Müller, W. Rundel, Там же, 90, 1299 (1957).
10. E. Müller, R. Beutler, Lieb. Ann. Chem., 719, 72 (1968).
11. R. Beutler, B. Zeeh, E. Müller, Chem. Ber., 102, 2636 (1969).
12. R. L. Kreeger, H. Shechter, Tetrahedron Letters, 1975, 2061.
13. U. Schöllkopf, H. U. Scholz, Synthesis, 1976, 271.
14. D. Seyferth, T. C. Flood, J. Organometal. Chem., 29, C 25 (1971).
15. E. W. Colvin, B. J. Hamill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 869.
16. U. Schöllkopf, H. Frasnelli, Angew. Chem., 82, 291 (1970); Int. Ed. Engl., 9, 301 (1970).
17. U. Schöllkopf, B. Banhidai, R. Meyer, H. Beckhaus, H. Frasnelli, Lieb. Ann. Chem., 1974, 1767.
18. U. Schöllkopf, H. Frasnelli, B. Banhidai, R. Meyer, Пат. ФРГ 2245094 (1974); С. А., 81, 104755 (1974).
19. R. Pellicciari, B. Natalini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 1822.
20. E. Wenkert, C. A. McPherson, J. Am. Chem. Soc., 94, 8084 (1972).
21. E. Müller, W. Rundel, Ber., 89, 1065 (1956).
22. U. Schöllkopf, N. Rieber, Chem. Ber., 102, 488 (1969).
23. U. Schöllkopf, F. Gerhart, M. Reetz, H. Frasnelli, H. Schumacher, Lieb. Ann. Chem., 716, 204 (1968).
24. U. Schöllkopf, N. Rieber, Angew. Chem., 79, 238 (1967); Int. Ed. Engl., 6, 261 (1967).
25. M. Regitz, A. Liedeneher, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschutz, Lieb. Ann. Chem., 748, 207 (1971).
26. U. Felcht, M. Regitz, Chem. Ber., 108, 2040 (1975).
27. D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
28. E. T. Blaes, D. Bryce-Smith, J. G. Irvin, I. W. Lawston, Chem. Commun., 1974, 466.
29. B. Eistert, M. Regitz, G. Heck, H. Schwall, в кн. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), Aufl. Bd 10/4, Verl. Thieme, Stuttgart, 1968, S. 473.
30. R. Huisgen, Angew. Chem., 67, 439 (1955).
31. E. Buchner, Ber., 28, 215 (1895).
32. T. Curtius, E. Buchner, J. Prakt. Chem., [2], 38, 411 (1888).
33. T. DoMinh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Tetrahedron Letters, 1968, 5237.
34. T. DoMinh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc., 89, 6785 (1967).
35. P. Yates, F. X. Garneau, J. P. Lokensgard, Tetrahedron, 31, 1979 (1975).
36. P. Yates, F. X. Garneau, Tetrahedron Letters, 1967, 71.
37. P. Demaree, M. C. Doria, J. M. Muchowski, Canad. J. Chem., 55, 243 (1977).
38. А. А. Фридман, Н. А. Колобов, В. С. Залесов, М. П. Сивкова, Ж. орг. химии, 10, 884 (1974).
39. S. J. Valenty, P. S. Skell, J. Org. Chem., 38, 3937 (1973).
40. J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 27, 303 (1971).
41. A. N. Wright, K. A. W. Kramer, G. Steel, Nature, 199, 903 (1963).
42. P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 120, 131 (1976).
43. P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 93, 339 (1975).
44. P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 127, 19 (1976).
45. R. Grüning, J. Lorberth, Там же, 78, 221 (1974).
46. P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 110, 195 (1976).
47. E. Glozbach, J. Lorberth, Там же, 132, 359 (1977).
48. J. Lorberth, F. Schmock, G. Lange, Там же, 54, 23 (1973).
49. U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. U. Scholz, Lieb. Ann. Chem., 761, 137 (1972).
50. J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 15, 251 (1968).
51. M. F. Lappert, J. Lorberth, Chem. Commun., 1967, 836.
52. А. С. Костюк, И. Б. Рудерфер, Ю. И. Бауков, Н. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 45, 819 (1975).
53. P. S. Skell, S. J. Valenty, P. W. Humer, J. Am. Chem. Soc., 95, 5041 (1973).
54. P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 97, 59 (1975).
55. U. Schöllkopf, M. Reetz, B. Banhidai, H. U. Scholz, XIII Int. Congr. on Pure and Applied Chemistry, Boston, p. 11.
56. K. D. Kaufmann, K. Rühlmann, Z. Chemie, 8, 262 (1968).

57. K. D. Kaufmann, Abstr. IV Int. Conf. on Organometal Chemistry, Bristol, 1969, p. D9.
58. U. Schöllkopf, N. Rieber, Angew. Chem., 79, 906 (1967); Int. Ed. Engl., 6, 884 (1967).
59. U. Schöllkopf, D. Hoppe, N. Rieber, V. Jacobi, Lieb. Ann. Chem., 730, 1 (1969).
60. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2790.
61. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, Н. С. Вязанкин, Там же, 1975, 199.
62. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, В. В. Кейко, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 46, 930 (1976).
63. О. А. Kруглая, I. B. Fedot'eva, B. V. Fedot'ev, I. D. Kalikhman, E. I. Brodskaya, N. S. Vyazankin, J. Organometal. Chem., 142, 155 (1977).
64. D. Seyferth, A. W. Dow, H. Menzel, T. C. Flood, J. Am. Chem. Soc., 90, 1080 (1968).
65. D. Seyferth, H. Menzel, A. W. Dow, T. C. Flood, J. Organometal. Chem., 44, 279 (1972).
66. J. M. Crossman, R. N. Haszeldine, A. E. Tipping, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, 483.
67. Ф. Арндт, в кн. «Синтезы органических препаратов», т. 2, ИЛ, М., 1949, стр. 174.
68. В. Д. Шелудяков, Г. Д. Хатунцев, В. Ф. Миронов, Ж. общ. химии, 39, 2785 (1969).
69. Ж. Матье, Р. Панико, Курс теоретических основ органической химии, «Мир», М., 1975, стр. 218.
70. K. D. Kaufmann, B. Aurath, P. Träger, K. Rühlman, Tetrahedron Letters, 1968, 4973.
71. A. G. Brook, P. F. Jones, Canad. J. Chem., 47, 4353 (1969).
72. T. J. Barton, J. A. Kilgour, R. R. Gallucci, A. J. Rothschild, J. Slutsky, A. D. Wolf, M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 97, 657 (1975).
73. W. Ando, A. Sekiguchi, A. J. Rothschild, R. R. Gallucci, M. Jones, T. J. Barton, J. A. Kilgour, Там же, 99, 6995 (1977).
74. J. A. Kilgour, Ph. D. Thesis, Iowa State Univ., 1976; Diss. Abstr., B, 36, 5054 (1976).
75. N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem., 89, 343 (1977).
76. G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, Chem. Ber., 107, 2513 (1974).
77. G. Himbert, D. Frank, M. Regitz, Там же, 109, 370 (1976).
78. D. Frank, G. Himbert, M. Regitz, Там же, 111, 183 (1978).
79. E. W. Colvin, B. J. Hamill, Chem. Commun., 1973, 151.
80. W. Kirmse, Angew. Chem., 88, 273 (1976).
81. S. Masamune, H. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc., 95, 8481 (1973).
82. K. Nakasuji, K. Kawamura, T. Ishihara, I. Murata, Angew. Chem., 88, 650 (1977).
83. K. Nakasuji, K. Kawamura, T. Ishihara, I. Murata, Heterocycles, 4, 1835 (1976).
84. F. Gerhart, U. Schöllkopf, H. Schumacher, Angew. Chem., 79, 50 (1967).
85. А. Л. Фридман, Н. А. Колобов, Ж. орг. химии, 12, 233 (1976).
86. D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm, J. Org. Chem., 41, 3335 (1976).
87. R. Huisgen, Angew. Chem., 75, 742 (1963); Int. Ed. Engl., 2, 633 (1963).
88. R. Huisgen, Там же, 75, 604 (1963); 2, 565 (1963).
89. A. G. Brook, P. F. Jones, Canad. J. Chem., 49, 1841 (1971).
90. M. F. Lappert, J. S. Poland, Chem. Commun., 1969, 156.
91. M. F. Lappert, J. S. Poland, J. Chem. Soc., C, 1971, 3910.
92. A. R. Bassindale, A. G. Brook, Canad. J. Chem., 52, 3474 (1974).
93. G. W. Cowell, A. Ledwith, Quart. Rev., 24, 119 (1970).
94. R. Grüning, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 69, 213 (1974).
95. R. Grüning, J. Lorberth, Там же, 129, 55 (1977).
96. H. Staudinger, G. Luscher, Helv. Chim. Acta, 5, 75 (1922).
97. H. J. Bestmann, H. Buckschewski, H. Leube, Chem. Ber., 92, 1345 (1959).
98. L. E. Gusev'nikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864.
99. M. C. Flowers, L. E. Gusev'nikov, J. Chem. Soc., B, 1968, 419, 1396.
100. L. E. Gusev'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res., 8, 18 (1975).
101. Л. Е. Гусельников, Н. С. Наметкин, В. М. Вдовин, Успехи химии, 43, 1317 (1974).
102. H. Sakurai, Kagaku no Ryoiki, 29, 50 (1975).
103. W. Ando, A. Sekiguchi, T. Migita, Chem. Letters, 1976, 779.
104. R. L. Kreeger, Ph. D. Thesis, Ohio State University, 1976; Diss. Abstr., Int. B, 37, 3961 (1977).
105. D. N. Roark, L. H. Sommer, Chem. Commun., 1973, 167.
106. R. D. Bush, C. M. Golino, G. D. Homer, L. H. Sommer, J. Organometal. Chem., 80, 37 (1974).
107. W. Ando, A. Sekiguchi, J. Hagiwara, T. Migita, Chem. Commun., 1975, 145.
108. M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, J. Am. Chem. Soc., 98, 7846 (1976).
109. O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kolc, M. E. Jung, J. A. Love, T. J. Barton, M. L. Tu-mey, Там же, 98, 7844 (1976).
110. H. Tomioka, T. Inagaki, Y. Izawa, Chem. Commun., 1976, 1023.
111. W. Kirmse, Carbene Chemistry, Acad. Press, N. Y., 1971.
112. H. Tomioka, Y. Izawa, J. Am. Chem. Soc., 99, 6128 (1977).
113. M. Jones, R. A. Moss, Carbenes, Wiley-Intersci., N. Y., 1973.

114. R. A. Moss, M. A. Joyce, J. Am. Chem. Soc., 99, 1262 (1977).
115. A. M. Trozzolo, Acc. Chem. Res., 1, 329 (1968).
116. M. Regitz, W. Illger, G. Mass, Chem. Ber., 111, 705 (1978).
117. G. Maas, M. Regitz, W. Illger, Там же, 111, 726 (1978).
118. M. Regitz, New Synth. Methods, 2, 145 (1965); C. A., 86, 155721 (1977).
119. W. Ando, A. Sekiguchi, T. Hagiwara, T. Migita, Chem. Commun., 1974, 372.
120. A. Sekiguchi, W. Ando, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 3067 (1977).
121. О. А. Круглая, Б. В. Федотьев, И. Б. Федотьева, Н. С. Вязанкин, Abstr. VIII Int. Conf. on Organometallic Chemistry, Kyoto, Japan, 1977, p. 120.
122. О. А. Круглая, Б. В. Федотьев, И. Б. Федотьева, Н. Д. Калихман, Н. С. Вязанкин, Ж. общ. химии, 48, 472 (1978).
123. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 2646.
124. P. Yates, R. J. Crawford, J. Am. Chem. Soc., 88, 2646 (1966).
125. H. Maier, K. P. Zeller, Angew. Chem., 87, 52 (1975).
126. A. P. Marchand, N. Mac Brockway, Chem. Rev., 74, 431 (1974).
127. E. R. Matjeka, Ph. D. Thesis, Iowa State Univ., 1974; Diss. Abstr., Int. B, 35, 5339 (1975).
128. W. Ando, A. Sekiguchi, T. Migita, S. Kammula, M. Green, M. Jones, J. Am. Chem. Soc., 97, 3818 (1975).
129. W. Ando, A. Sekiguchi, см.<sup>121</sup>, p. 124.
130. W. Ando, T. Hagiwara, T. Migita, J. Am. Chem. Soc., 95, 7518 (1973).
131. A. Sekiguchi, W. Ando, J. Synth. Org. Chem. Japan, 35, 897 (1977).
132. O. P. Strausz, T. DoMinh, H. E. Gunning, J. Am. Chem. Soc., 90, 1660 (1968).
133. T. DoMinh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Там же, 91, 1261 (1969).
134. P. S. Skell, S. J. Valenty, Там же, 95, 5042 (1973).
135. M. Weidenbruch, Chem.-Ztg, 97, 355 (1973).
136. R. N. Haszeldine, D. L. Scott, A. E. Tipping, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, 1440.
137. P. S. Skell, R. C. Woodworth, J. Am. Chem. Soc., 78, 4496 (1956).
138. A. J. Ashe, Там же, 95, 818 (1973).
139. R. T. Taylor, L. A. Paquette, J. Org. Chem., 43, 242 (1978).
140. Т. В. Мандельштам, в сб. «Современные проблемы органической химии», Л., 1976, стр. 87.
141. W. Ando, T. Hagiwara, T. Migita, Tetrahedron Letters, 1974, 1425.
142. C. R. Hauser, S. W. Kantor, W. R. Brasen, J. Am. Chem. Soc., 75, 2660 (1953).
143. W. Ando, Acc. Chem. Res., 10, 179 (1977).
144. D. Seyferth, R. Damrauer, R. M. Turkel, L. J. Dodd, J. Organometal. Chem., 17, 367 (1969).
145. H. Watanabe, T. Nakano, K. I. Araki, H. Matsumoto, Y. Nagai, Там же, 69, 389 (1974).
146. D. Seyferth, J. M. Burlitch, J. Am. Chem. Soc., 85, 2667 (1963).
147. О. А. Круглая, И. Б. Федотьева, Б. В. Федотьев, И. Д. Калихман, Э. И. Бродская, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, 1887.
148. Л. Н. Белоусова, О. А. Круглая, В. В. Неретин, И. Д. Калихман, Н. А. Иванова, А. А. Татаринова, Н. С. Вязанкин, Там же, 1977, 2070.
149. D. Seyferth, R. J. Cross, B. Prokai, J. Organometal. Chem., 7, P 20 (1967).
150. D. Seyferth, E. M. Hanson, B. Prokai, R. J. Cross, Там же, 24, 33 (1970).
151. E. O. Fischer, Adv. Organometal. Chem., 14, 1 (1976).
152. O. P. Strausz, G. J. A. Kennepohl, F. X. Garneau, T. DoMinh, B. Kim, S. Valenty, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc., 96, 5723 (1974).
153. T. B. Patrick, T. T. Wu, J. Org. Chem., 43, 1506 (1978).
154. T. B. Patrick, G. H. Kovith, Там же, 40, 527 (1975).
155. W. A. Herrmann, Angew. Chem., 86, 895 (1974); Int. Ed. Engl., 13, 812 (1974).
156. W. A. Herrmann, J. Organometal. Chem., 97, 1 (1975).
157. C. Glidewell, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1972, 2409.
158. A. P. Cox, L. F. Thomas, J. Sheridan, Nature, 181, 1000 (1958).
159. R. A. Smith, M. Torres, O. P. Strausz, Canad. J. Chem., 55, 2752 (1977).
160. R. A. Smith, M. Torres, O. P. Strausz, Там же, 55, 3527 (1977).
161. J. G. Csizmadia, H. E. Gunning, R. K. Gosavi, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc., 95, 133 (1973).
162. F. Kaplan, G. K. Meloy, Там же, 88, 950 (1966).
163. R. Grüning, P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 128, 167 (1977).
164. A. Fadini, E. Glozbach, P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 149, 297 (1978).
165. Ю. К. Гришин, С. В. Пономарев, С. А. Лебедев, Ж. орг. химии, 10, 404 (1974).

Иркутский институт органической химии  
Сибирского отделения Академии наук СССР