

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 карбонов и  $\alpha$ -металлизированных карбонов, 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 карбонов или карбонов	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  $\alpha$ -металлизированные 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 карбонов — нестабильных производных одновалентного углерода. Кроме того, их широко применяют в качестве предшественников  $\alpha$ -металлизированных карбонов — 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.

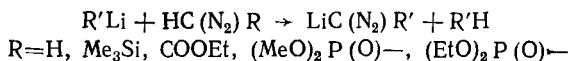
Значительные успехи в области изучения строения и реакционной способности карбонов,  $\alpha$ -металлизированных карбонов и силаалкенов тесно связаны с прогрессом химии металлорганических диазосоединений. Наиболее полная сводка данных о химии  $\alpha$ -металлизированных диазоалканов (по 1969 г.) приведена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

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

## 1. Металлизование алифатических диазосоединений

Вследствие повышенной СН-кислотности диазоалканов типа  $HC(N_2)R$  они легко металлизируются 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>:

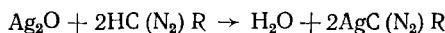


Для металлирования диазоуксусного эфира необходимы низкие температуры ( $-110 \div -65^\circ$ ), тогда как  $Me_3SiCHN_2$  гладко металлируется при  $0^\circ$ . Реакция метиллития с диазоэтаном в эфире при  $20^\circ$  приводит к сложной смеси продуктов<sup>21</sup>. Дизопропиламид лития гладко металлирует  $\alpha$ -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  $(EtO)_2P(O)C(N_2)K$ .

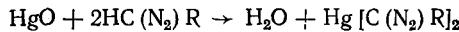
Окись серебра металлирует диазоуксусный эфир<sup>22-24</sup>, диазокетоны и фосфорсодержащие диазоалканы<sup>25, 26</sup>, но выход производных серебра сильно зависит от качества окиси<sup>17</sup>.



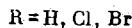
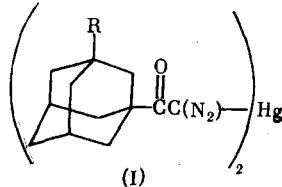
Реакция ацетилацетоната серебра с диметилдиазометилфосфонатом приводит к  $AgC(N_2)P(O)(OMe)_2$  с количественным выходом<sup>27</sup>. Действием избытка  $CH_2N_2$  на ацетат серебра в эфире в присутствии пиридина при  $-5^\circ$  получен комплекс  $Ag_2CN_2 \cdot C_6H_5N$ . Выдерживание комплекса в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

Диазоуксусный эфир металлируется при  $-70^\circ$  алкилмагнийгалогенидами 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 эфираами диазоуксусной кислоты, диазокетонами и диэтилдиазометилфосфонатом<sup>25, 31-37</sup>:

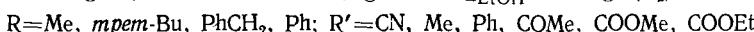
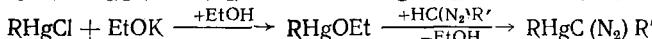
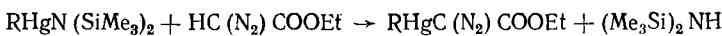
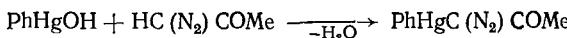


Недавно тем же путем получены ртутные производные адамантоилдиазометана(I)<sup>38</sup>.

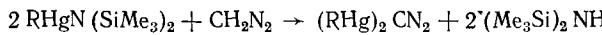


Меркурирование  $O,O$ -диметилдиазометилфосфоната ацетилацетонатом ртути приводит к  $Hg[C(N_2)P(O)(OMe)]_2$  с выходом 80%<sup>27</sup>.

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



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

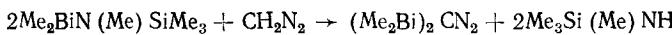


При действии диазометана на *бис*[(триметилсилил)амидо]ртуть или ацетат ртути<sup>40, 41</sup> в эфире образуется очень взрывчатая полимерная диазометиленртуть  $(\text{HgCN}_2)_n$ . По данным<sup>41</sup>, последняя реакция приводит также к *бис*-(диазометил)ртути  $\text{Hg}(\text{CHN}_2)_2$ , но попытки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

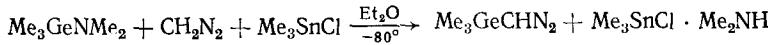


$M=\text{Hg, Zn, Cd}$

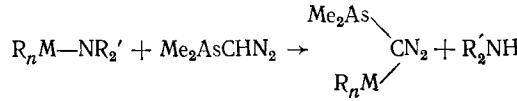
Рассмотренный метод синтеза достаточно универсален. Так, при взаимодействии диазометана с металлорганическими соединениями, имеющими связи металл — азот, образуются производные диазометана типа  $(\text{Me}_n\text{M})_2\text{CN}_2$ , где  $\text{M}$  — германий, мышьяк и их аналоги, а также таллий<sup>6,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



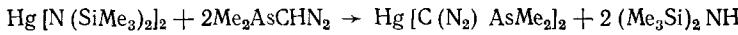
Монометаллированные производные диазометана  $\text{Me}_3\text{GeCHN}_2$  и  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$  получены тем же путем, но в контролируемых температурных условиях, с применением  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  в качестве комплексообразователя и в присутствии большого избытка диазометана<sup>44, 46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



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



$\text{R}_n\text{M}=\text{Me}_3\text{Si, Me}_3\text{Ge, Me}_3\text{Sn, Me}_3\text{Pb, Me}_2\text{Sb, Me}_2\text{Bi}$

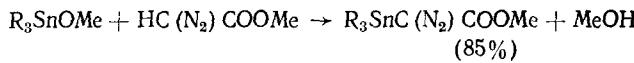


Большая серия  $\alpha$ -металлированных диазокарбонильных соединений, производных элементов подгруппы цинка<sup>40, 48</sup>, германия<sup>40, 45, 49-53</sup> и мышьяка<sup>43, 54</sup>, получена действием  $\alpha$ -диазокетонов и эфиров диазоуксусной кислоты на соединения со связями металл — азот,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



$\text{R}=\text{Me, Et, } n\text{-Bu, Ph; R}'=\text{Me, Et; } n=1, 2$

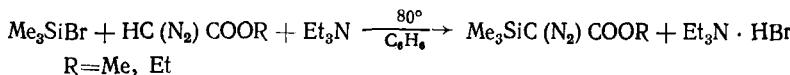
Метилдиазоацетат хорошо металлируется триалкилметоксистаннами<sup>52</sup>, но эта реакция требует более жестких условий, чем предыдущие ( $\geq 100^\circ$ ):



$\text{R}=\text{Et, } n\text{-Bu}$

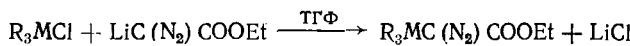
Триметилбромсилан силирирует эфиры диазоуксусной кислоты в присутствии аминов<sup>52</sup>; триметилхлорсилан в подобные реакции не всту-

пает<sup>6</sup>.

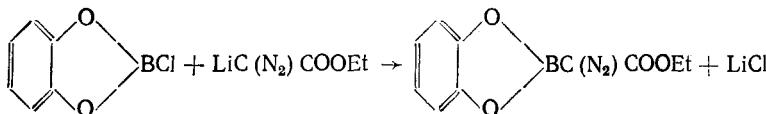


## 2. Синтез на основе $\alpha$ -металлированных диазоалканов

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

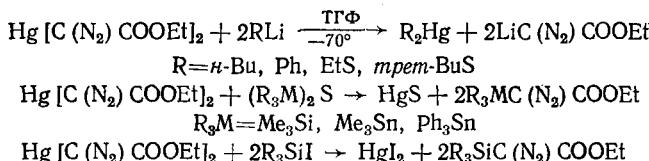


Аналогично получен борсодержащий диазоуксусный эфир<sup>17</sup>:



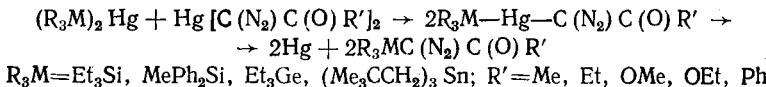
Взаимодействие триметилсилилдиазометиллития  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$  с  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  в смеси пентан — гексан при  $-90^\circ \div -100^\circ$  приводит к *бис*(триметилсилил)диазометану<sup>14</sup>. Реакции диазометиллития с  $\text{Ph}_3\text{GeCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$  и  $\text{Ph}_3\text{SnBr}$  также приводят к биметаллированным производным диазометана  $(\text{R}_3\text{M})_2\text{CN}_2$  ( $\text{M} = \text{Ge, Sn}$ )<sup>6</sup>. Авторы<sup>6</sup> полагают, что образующийся вначале  $\text{R}_3\text{MCHN}_2$  металлируется вторым молем 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:

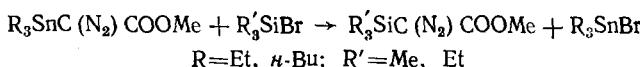


Однако метод синтеза  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , рассмотренный в предыдущем разделе, является более предпочтительным.

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

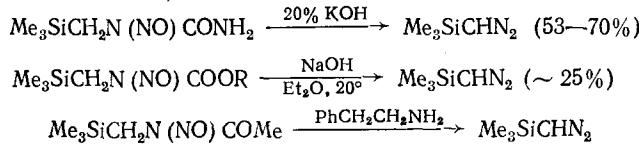


Эфиры станинированных диазоуксусных кислот реагируют экзотермически с триалкилгалогенсиланами, образуя соответствующие кремниевые производные (выход 75—90%)<sup>52</sup>:

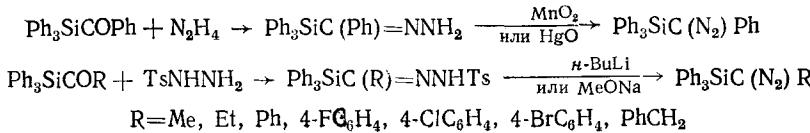


### 3. Другие методы синтеза

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>12, 55</sup>:

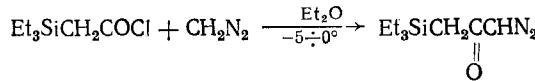


Подобно обычным диазоалканам<sup>69</sup>, α-силированные аналоги получены окислением гидразонов окисями металлов<sup>57, 70</sup> и щелочной обработкой N-тозилгидразонов<sup>71</sup>:

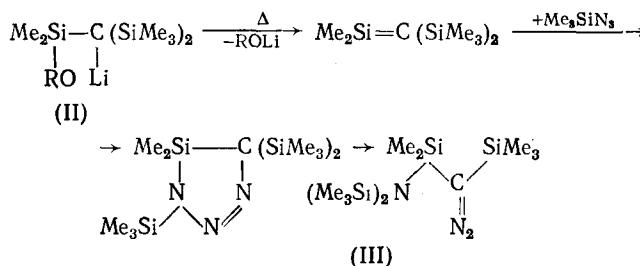


С применением тозилгидразина получены также фенил(трифенилгермил)диазометан, фенил(триметилсилил)диазометан<sup>71</sup> и фенил(триметилсилил)диазометан, меченный<sup>13</sup>C по диазоуглероду<sup>72-74</sup>.

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

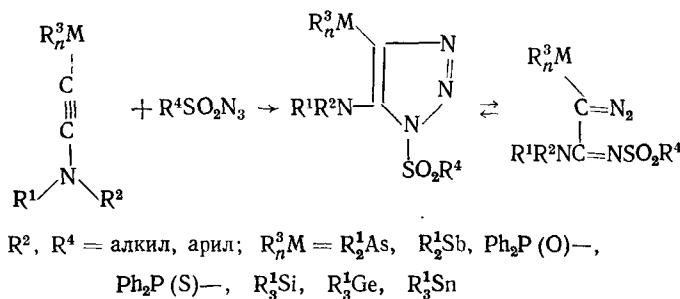


По данным Виберга и сотр.<sup>75</sup>, при термолизе соединения (II) промежуточно образуется 1,1-диметил-2,2-бис(триметилсилил)-1-силаэтилен. Его реакция с триметилсилилазидом приводит к кремнийсодержащему диазометану (III) с выходом до 50%:



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

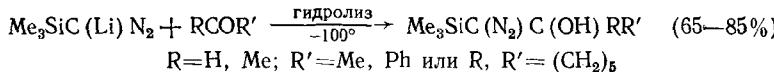
Показано<sup>76-78</sup>, что реакция сульфонилазидов с металлорганическими инаминами протекает региоспецифично и приводит к 5-амино-1,2,3-триазолам, которые в зависимости от природы заместителей R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> и R<sup>4</sup> либо нацело изомеризуются в α-металлизированные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



### III. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА

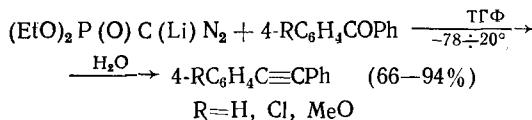
## 1. Реакции, не затрагивающие диазогруппу

Триметилсилилдиазометиллитий реагирует с  $D_2O$ , образуя  $Me_3SiCDN_2$ , 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>:

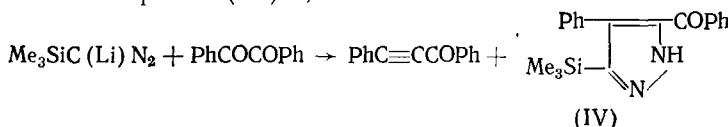


Исключение составляет бензофенон, реакция которого с  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{Li})\text{N}_2$  приводит к дифенилацетилену (выход до 85%)<sup>15, 79</sup>.

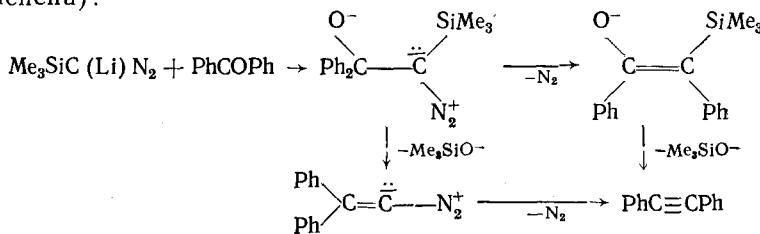
Реакция литиированного диэтилдиазометилfosфоната с диарилкетонами, а также с 2-бензоилтиофеном и 3-бензоилпиридином протекают аналогично:



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

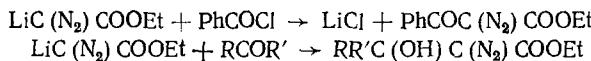


Предполагается<sup>15</sup>, что в этих реакциях нуклеофильному присоединению аниона (например,  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)^-$ ) по карбонильной группе сопутствует перегруппировка Вольфа, сопровождающаяся выделением азота и элиминированием аниона  $\text{Me}_3\text{SiO}$  (последовательность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

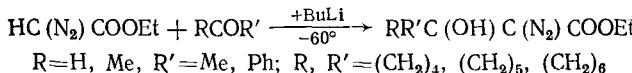


\* Этому продукту в предварительном сообщении <sup>79</sup> ошибочно приписана структура силированного енола.

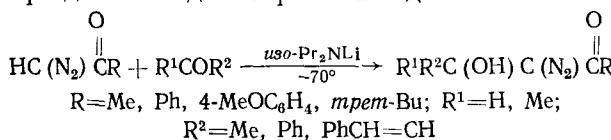
Ряд диазоэфиров получен в реакциях карбэтоксициазометиллития с алкилгалогенидами, хлористым бензоилом, бензальдегидом и некоторыми кетонами в ТГФ при  $-50^\circ$  или более низких температурах<sup>16-18</sup>, например:



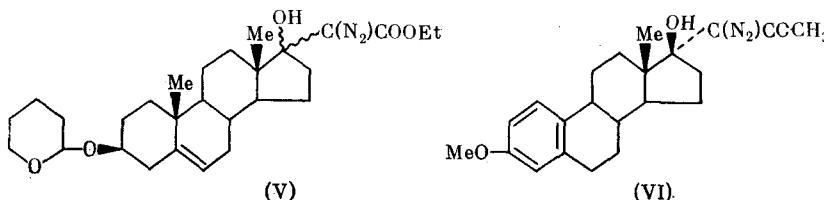
Выход диазоэфиров  $\text{RR}'\text{C(OH)C}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  можно существенно повысить, если реакцию осуществлять без выделения  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , добавлением  $\alpha$ -бутиллития к эквимолярной смеси диазоуксусного эфира и карбонильного соединения<sup>17, 19, 20</sup>:



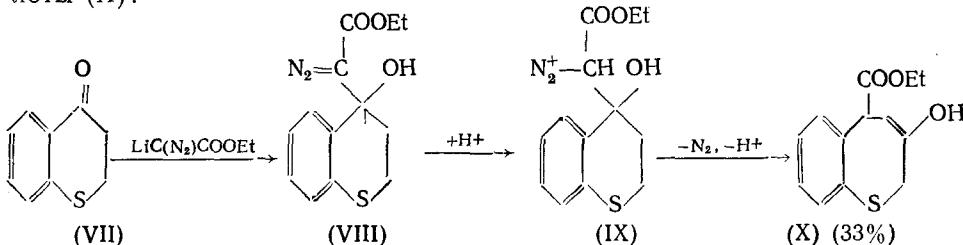
Аналогичный прием предложен для синтеза  $\beta$ -окси- $\alpha$ -диазокетонов (выходы до 95%). В этом случае литиевое производное диазокетона образуется *in situ* при действии дизопропиламида лития:



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



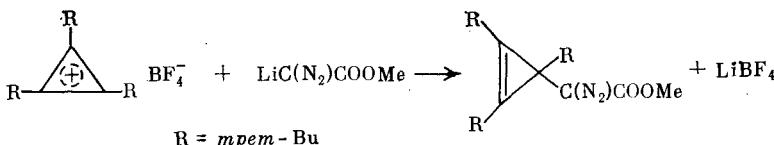
Недавно показано<sup>19</sup>, что нуклеофильное присоединение  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  по карбонилу тиохроман-4-она (VII) приводит к диазоэфиру (VIII). При его обработке метанольным раствором  $\text{HCl}$  генерируется ион диазония (IX) \*, который затем элиминирует молекулу азота и протон,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



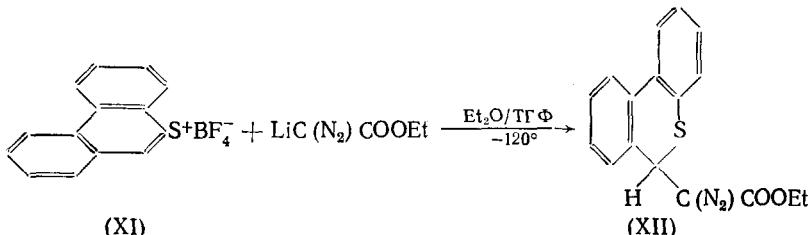
Аналогично синтезирован эфир 1,3-дигидро-4-окси-2-бензотиепин-5-карбоновой кислоты<sup>19</sup>.

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

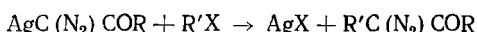
Известно<sup>17</sup>, что в реакциях  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  с алкилгалогенидами образуются с невысокими выходами соединения типа  $\text{RC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ . Напротив, тетрафторборат три-*трит*-бутилциклогексенилия гладко реагирует с карбметоксиазометиллитием<sup>81</sup>:



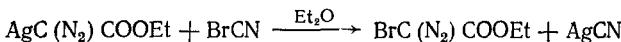
Описан новый синтез дibenзо[b, d]тиепина<sup>82, 83</sup>, включающий реакцию тетрафторбората дibenзтиопирилина (XI) с  $\text{LiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , диазосоединение (XII) образуется с выходом 32%:



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

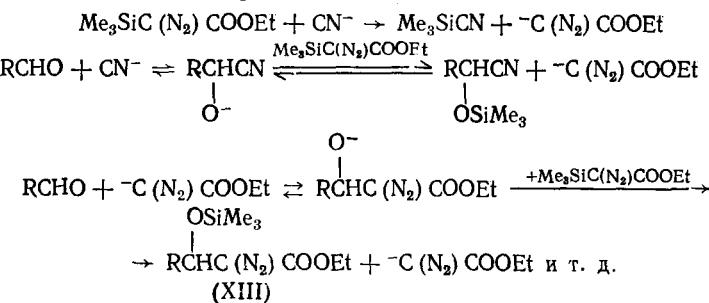


Реакции иода или бромциана с  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  и  $\text{AgC}(\text{N}_2)\text{P}(\text{O})(\text{OMe})_2$  также не затрагивают диазогруппы<sup>5, 22</sup>, например:



Диазоэфиры ряда  $XC(N_2)COOEt$  ( $X=Cl, Br, I$ ) 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  $ICl$  в хлороформе ( $\sim 10^\circ$ ) получен адамантилдиодхлорметилкетон за счет замещения диазогруппы и атома ртути атомами галогенов<sup>85</sup>. Реакция  $Hg[C(N_2)COOEt]_2$  с трифенилбромметаном приводит к этиловому эфиру 3,3,3-трифенил-2-диазопропионовой кислоты<sup>22</sup>.

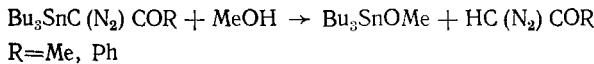
Недавно показано<sup>86</sup>, что этиловый эфир  $\alpha$ -(триметилсилил)диазоуксусной кислоты реагирует экзотермически с алифатическими и ароматическими альдегидами, образуя аддукты (XIII) с выходом, близким к количественному. Реакция катализируется комплексом  $\text{KCN} \cdot 18\text{-краун-6}$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



При взаимодействии триметилсиллдиазоуксусного эфира с этиловым эфиром хлоругольной кислоты при 100° селективно расщепляется связь  $(\text{Si}-\text{C})$ <sup>52</sup>:

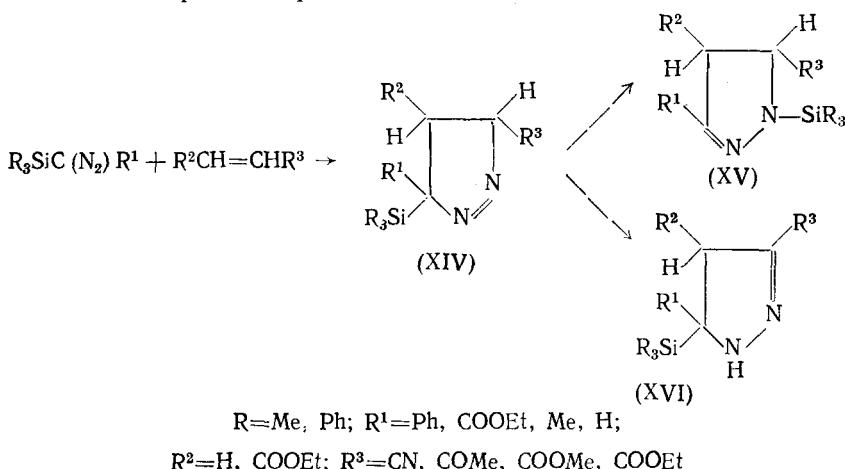


Реакция станинилированных диазокетонов с метанолом приводит к селективному гетеролизу связи (Sn—C):<sup>52</sup>

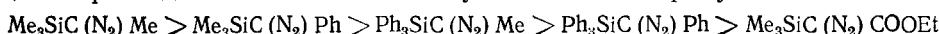


## 2. Реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения

Образование пятичленных гетероциклов в реакциях с диполярофилами характерно для обычных диазоалканов<sup>87, 88</sup>, так и для их  $\alpha$ -металлированных аналогов. Наиболее изучено, в частности, циклоприсоединение  $\alpha$ -силлдиазоалканов 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  $R_3Si$ , или к их аналогам (XVI), если процесс сопровождается 1,3-переносом атома водорода. Перегруппировка первого типа характерна для диазоалканов  $R_3SiC(N_2)R^1$  при  $R^1 = Ph$  или  $COOEt$ , а второго — при  $R^1 = H$  или  $Me$ <sup>65, 89, 92</sup>.



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

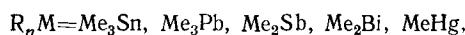
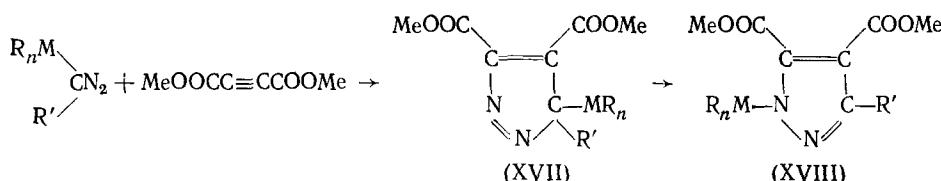


Авторы<sup>92</sup> считают, что скорость этих реакций определяется степенью  $(p \rightarrow d)_x$ -взаимодействия атомов кремния и диазоуглерода в соединении  $R_xSiC(N_2)R^1$  (что подтверждено расчетами в приближении ППДП/2), а также резонансно-стабилизирующими свойствами  $R^1$  и стерическими условиями в переходном состоянии циклодоприсоединения<sup>92</sup>. Скорость изо-

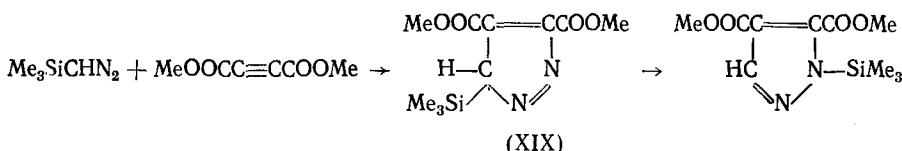
меризации (XIV)  $\rightarrow$  (XV) увеличивается с ростом электроноакцепторного характера  $R'$ :  $\text{COOEt} > \text{Ph} \gg \text{Me}$ . Процесс 1,3-миграции атома водорода (XIV)  $\rightarrow$  (XVI) ускоряется под влиянием электроноакцепторных группировок  $R^3$  и, кроме того, катализируется следами воды и аминов<sup>91, 92</sup>.

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

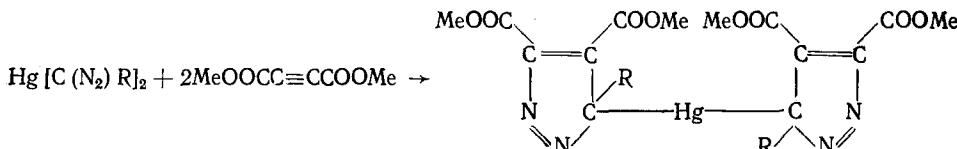
По данным<sup>94, 95</sup>, реакция металлизированных диазоалканов,  $R_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{R}'$  с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты приводит к изопиразолам (XVII), которые легко изомеризуются в пиразолы (XVIII) с 1,3-миграцией фрагмента  $R_n\text{M}$ :



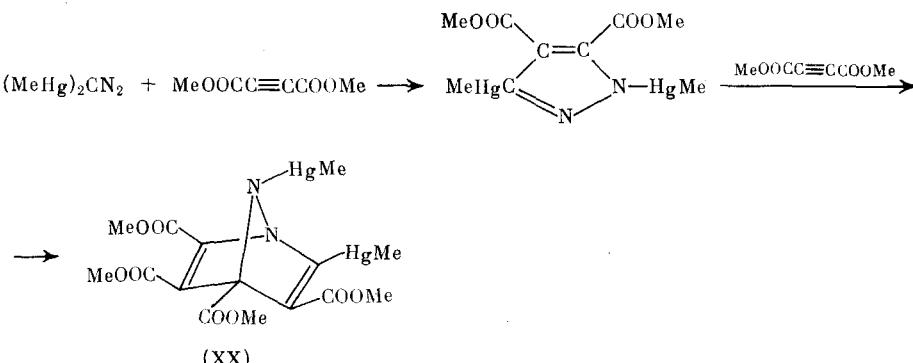
В реакцию не вступают  $\text{Me}_2\text{AsCHN}_2$ ,  $(\text{Me}_2\text{As})_2\text{CN}_2$  и  $\text{Me}_2\text{AsC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$ , что объясняется пространственными затруднениями<sup>95</sup>, а также *бис*-(диметилталлий)диазометан, имеющий ионную структуру<sup>42</sup>. Сигматропные перегруппировки типа (XVII)  $\rightarrow$  (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  $\text{R}$  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 меркур-*бис*(диазоалканов) типа  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{R}]_2$ , где  $\text{R} = \text{COOEt}$ ,  $\text{COMe}$ , реакция с  $\text{MeOOC} \equiv \text{CCOOMe}$  также протекает по механизму 1,3-циклоприсоединения<sup>95</sup>:

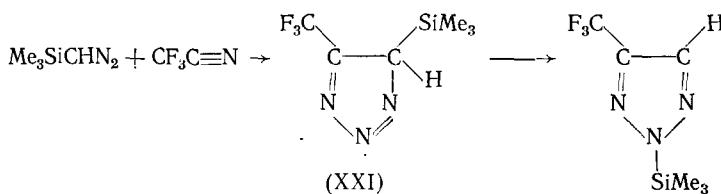


*бис*-(Метилмеркур)диазометан в аналогичной реакции превращается в меркурированный пиразол, который реагирует по Дильсу-Альдеру со вторым молем  $\text{MeOOC} \equiv \text{CCOOMe}$ , образуя аддукт (XX). Последнему по данным масс-спектрометрии приписано строение *бис*-(метилмеркур)диазанорборнадиена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



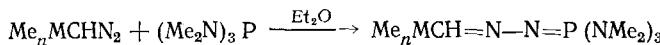
Такие диполярофилы как фенилацетилен, дифенилацетилен, натриевая соль ацетилендикарбоновой кислоты<sup>6, 94</sup> и *бис*-(триметилстаннил)ацетилен<sup>95</sup> не вступают в реакцию с  $\alpha$ -металлированными диазоалканами или реагируют вяло.

По данным<sup>66</sup>, реакция триметилсилилдиазометана с трифторацетонитрилом приводит к аддукту (XXI), который превращается в 4-трифторометил-2-триметилсилил-1,2,3-триазол за счет миграции  $\text{Me}_3\text{Si}$ -группы:

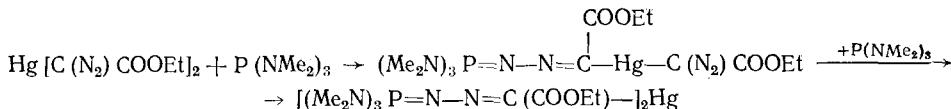


### 3. Реакция Штаудингера

Недавно показано<sup>44, 46</sup>, что металлорганические диазосоединения реагируют с *трист*-(диметиламино)фосфином, обладающим сильно выраженной основностью, образуя соответствующие фосфазины. В этой реакции, открытой Штаудингером<sup>96, 97</sup> для неметиллированных аналогов, реакционная способность  $\alpha$ -металлированных диазоалканов определяется стерическими факторами. Производные диазометана ряда  $\text{Me}_n\text{MCHN}_2$  ( $\text{M}=\text{Si, Ge, As}$ ;  $n=3$  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  $\text{R}=\text{COOEt, COMe, COPh}$ , а взаимодействие с меркури-*бис*-диазоуксусным эфиrom можно провести постадийно:



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

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

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



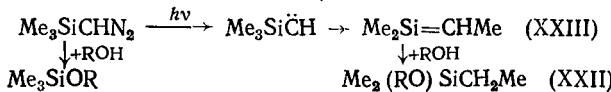
Предполагается, что в переходном состоянии этих реакций фосфин атакует электрофильный  $\alpha$ -N-атом с последующей перегруппировкой в  $\beta$ -N-аддукт Штаудингера<sup>44</sup>.

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

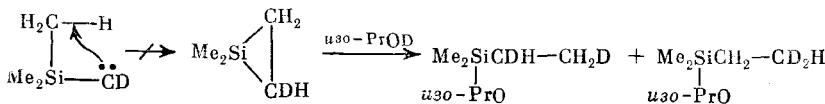
## 1. Внутримолекулярные перегруппировки карбенов

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  $\alpha$ -силирированные диазоалканы.

Так, фотолиз триметилсилилдиазометана в спиртах приводит к алко-  
ксидиметилэтилсиланам (XXII)<sup>12, 103, 104</sup>. Побочно (нефотохимическим  
путем) образуются  $\text{Me}_3\text{SiOR}$ :

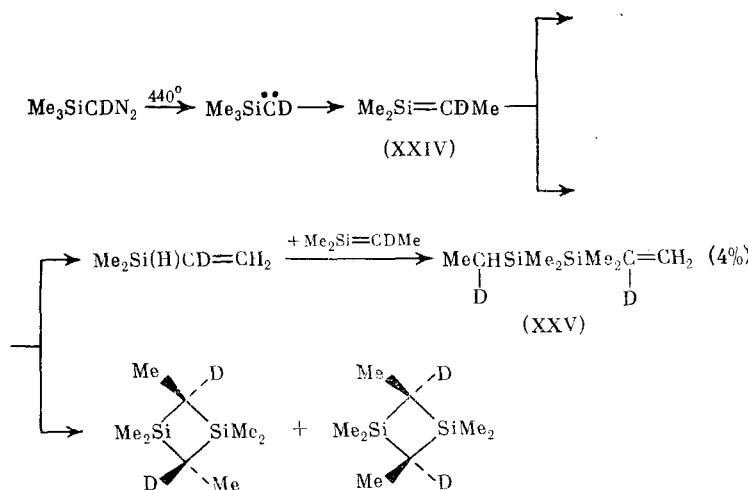


Предполагается, что при фотолизе генерируется триметилсиликарбен, изомеризация которого приводит к силаалкену (XXIII) за счет 1,2-сдвига метильной группы к карбеновому центру. Образование интермедиата (XXIII) подтверждено реакцией сдейтерированными спиртами. Например, при фотолизе  $\text{Me}_3\text{SiCD}_2\text{N}_2$  в среде изо- $\text{PrOD}$  получен изопропоксисилен  $\text{Me}_2(\text{изо-PrO})\text{SiCD}_2\text{Me}$ , в котором атомы дейтерия находятся лишь в метиленовой группе Et-фрагмента<sup>12</sup>. Это исключает альтернативный механизм — через силациклогептановый интермедиат:

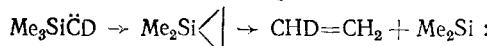


Показано также<sup>103</sup>, что фотолиз  $\text{Me}_2\text{PhSiCHN}_2$  и  $\text{Me}_2(\text{PhCH}_2)\text{SiCHN}_2$  в метаноле приводит к карбенам  $\text{Me}_2\text{PhSi}\ddot{\text{C}}\text{H}$  и  $\text{Me}_2(\text{PhCH}_2)\text{Si}\ddot{\text{C}}\text{H}$ . Они изомеризуются в силаалкены путем 1,2-сдвига одного из радикалов от кремния к карбеновому центру. Легкость миграции изменяется в ряду:  $\text{Me} > \text{Ph} \simeq \text{PhCH}_2$ .

Судя по составу продуктов и их выходу, при пиролизе  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  (или  $\text{Me}_3\text{SiCDN}_2$ ) в проточной системе генерируются триметилсиликарбены, которые преимущественно изомеризуются до силаалкена<sup>12, 104</sup>, например:

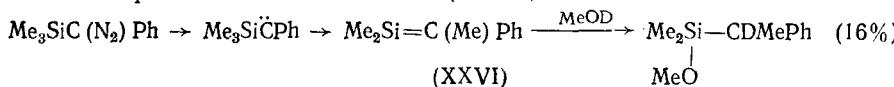


Силаалкен (XXIV) димеризуется в *цикло*- и *транс*-дисилациклогексан (суммарный выход >40%) и в меньшей степени перегруппировывается в диметилвинилсилан. Реакция последнего с (XXIV) приводит к аддукту (XXV); выход 4%. Кроме того, при термолизе образуются следы этилена и диметилсилена за счет побочной реакции <sup>104</sup>.



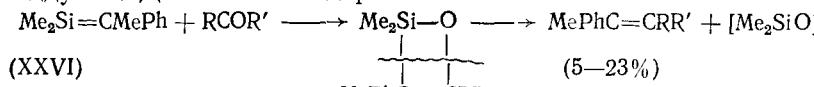
Промежуточное образование (XXIV) подтверждено пиролизом  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  в присутствии пропанола-2. Последний улавливает силаалкен с образованием 2-пропоксидиметилэтилсилана (выход более 67%) <sup>12, 104</sup>.

Напротив, при пиролизе фенил( trimетилсилил)диазометана в присутствии спиртов выход силаалкена (XXVI) невысок <sup>73</sup>:



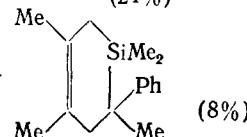
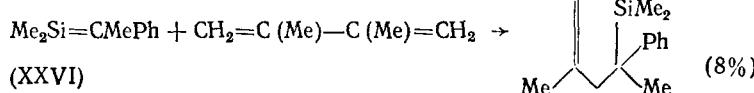
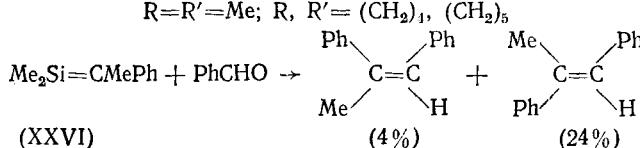
В этом случае карбен  $\text{Me}_3\text{Si}\ddot{\text{C}}\text{Ph}$  преимущественно подвергается карбен-карбеновой перегруппировке (см. ниже).

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 *цикло*- и *транс*-алкенов, и реакцией с 2,3-диметилбутадиеном, который, как известно <sup>101</sup>, эффективно улавливает силаалкены с образованием аддуктов Дильса — Альдера:

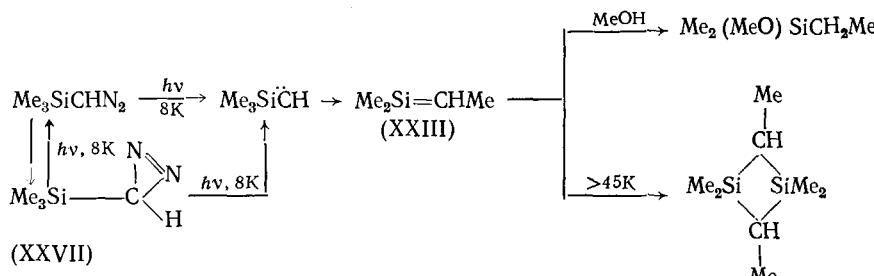


(5—23%)

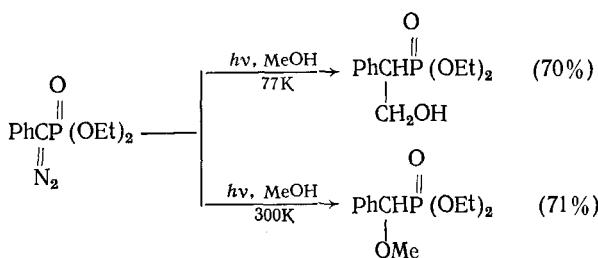
$\text{R}=\text{R}'=\text{Me}; \text{R}, \text{R}'=(\text{CH}_2)_1, (\text{CH}_2)_5$



В 1976 г. две группы исследователей<sup>104, 108, 109</sup> одновременно получили данные о механизме фотолиза триметилсилидиазометана, изолированного в матрице аргона при 8 К:



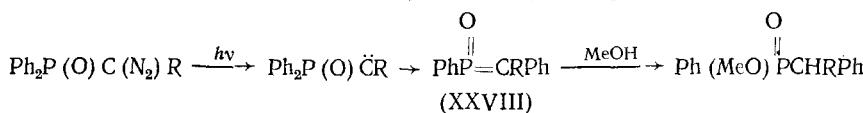
Методами УФ-, ПМР- и ИК-спектроскопии показано, что первичным продуктом фотолиза является устойчивый при комнатной температуре триметилсилидиазирин (XXVII). Дальнейший фотолиз смеси  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  и (XXVII) приводит через карбен к силаалкену (XXIII). ИК-спектры (XXIII) (не вполне идентичные) приведены в работах<sup>108, 109</sup>. Кроме того, (XXIII) идентифицирован по образованию смеси *цикло*- и *транс*-дисилазициклобутана и реакцией с метанолом. Методом ЭПР найдено, что триметилсилилкарбен имеет триплетное основное состояние<sup>108</sup>. Это подтверждено получением триплетных карбенов при фотолизе  $\text{Me}_3\text{SiCDN}_2$ ,  $\text{Me}_2(\text{H})\text{SiCHN}_2$  и  $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CN}_2$  в матрицах аргона при 8 К. Вместе с тем предполагается, что термолиз  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  при  $\sim 420^\circ\text{C}$  и его фотолиз при  $25^\circ\text{C}$  приводят к синглетному триметилсилилкарбену<sup>108</sup>. В согласии с этим находятся два недавно опубликованных интересных примера зависимости спинового состояния карбенов от условий их генерирования. Так, фотолиз  $\alpha$ -диазобензилфосфоната в матрице метанола (77 К) приводит к триплетному карбену, а его фотораспад в спиртах при 300 К — к синглетному<sup>110</sup>. В первом случае реакция со спиртом дает преимущественно продукт С—Н-внедрения; во втором, в согласии с данными<sup>111</sup>, — продукт О—Н-внедрения:



Аналогично<sup>112</sup> при фотолизе фенилдиазометана в пропаноле-2 при  $20^\circ\text{C}$  образуется 2-пропилбензиловый эфир (77%) за счет О—Н-внедрения синглетного фенилкарбена в молекулу спирта. Если же фотолиз проводить в матрице пропанола-2 при  $-196^\circ\text{C}$ , то генерируется триплетный фенилкарбен (ср.<sup>113-115</sup>), реагирующий со спиртом преимущественно по механизму С—Н-внедрения.

Заканчивая рассмотрение методов генерирования силаалкенов, отметим, что при фотолизе производных дифенилфосфориддиазометана генерируются карбены, которые, подобно силилкарбенам, изомеризуются в нестабильные алкилиденоксофосфораны (XXVIII) за счет 1,2-сдвига

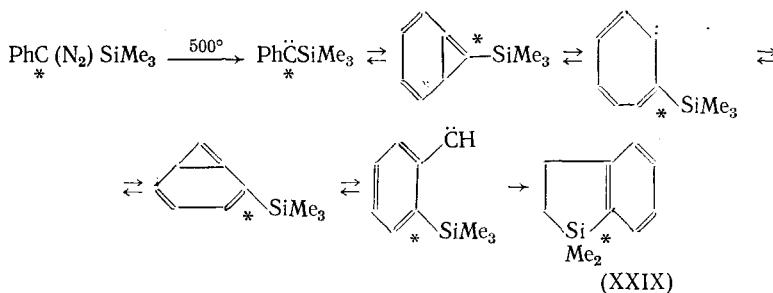
Ph-группы от гетероэлемента к карбеновому центру<sup>116, 117</sup>:



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>.

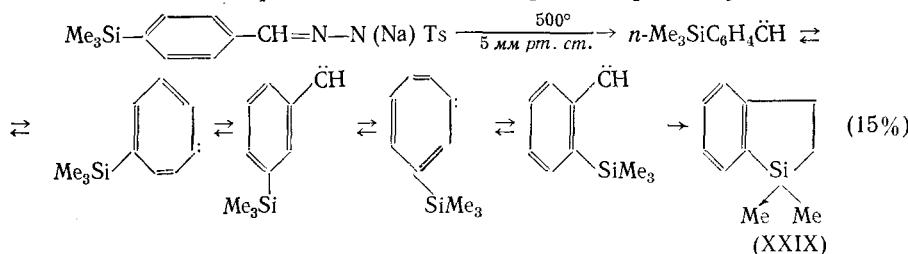
Реакции фосфорилкарбенов, в том числе их внутримолекулярные перегруппировки, обсуждены в обзорах<sup>4, 118</sup>.

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 триметилсилигептатриенилиденом 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  $\text{Ph}\ddot{\text{C}}\text{SiMe}_3$  изомеризуется в силаалкен (XXVI) (см. выше) и в меньшей мере в 1,1-диметил-2-фенил-1-силациклогептан.

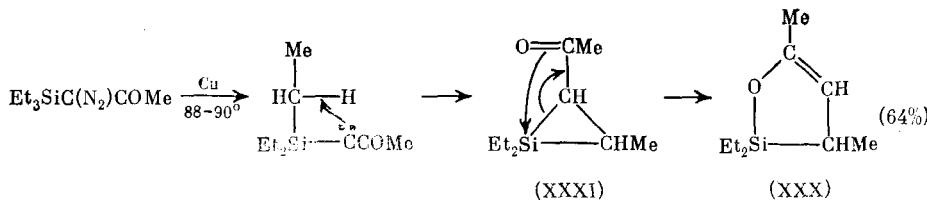
Интересно, что силаиндан (XXIX) получен также при пиролизе  $\text{Na}$ -соли тозилгидразона  $n$ -триметилсилилбензальдегида<sup>120</sup>, когда генерируется карбен  $n\text{-Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}$ , отличающийся по строению от  $\text{PhCSiMe}_3$ . Механизм реакции аналогичен рассмотренному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



Термолиз триэтилсилилдиазоацетона в гексане, катализируемый медью, приводит к 1,1-диэтил-3,5-диметил-1-сила-2-окса-3-цикlopентену (XXX). Вероятно, образующийся карбеноид  $^* \text{Et}_3\text{Si}=\text{C}\text{OMe}$  внутримолекулярно внедряется по С—Н-связи фрагмента  $\text{Si}-\text{CH}_2$ . Затем происходит

\* 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):

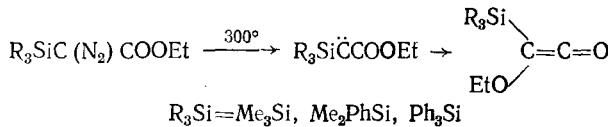


Промежуточное образование силациклоопланов при перегруппировках карбенов постулируется также в работах<sup>73, 104</sup>. Напротив, при термолизе триэтилгермилдиазоацетона и его аналогов над медью генерируются карбеноиды  $\text{Et}_3\text{Ge}\ddot{\text{C}}\text{COR}$ , которые перегруппированы по Вольфу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

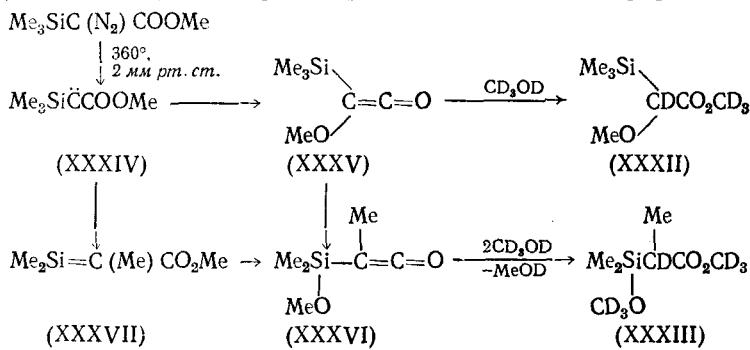


Как известно, термолиз обычных  $\alpha$ -диазокетонов над медными катализаторами приводит к кетокарбеноидам, которые, за немногими исключениями<sup>124</sup>, не претерпевают перегруппировки Вольфа<sup>125</sup>.

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



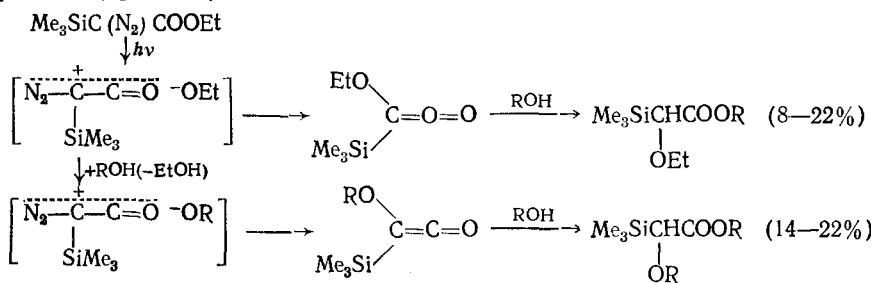
Андо и сотр.<sup>128, 129</sup> показали, что при пиролизе метилтриметилсилилдиазоацетата в проточной системе в присутствии спиртов (например,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) наряду с другими продуктами образуются сложные эфиры (XXXII) и (XXXIII). Предполагается, что пиролиз приводит к карбену (XXXIV), который перегруппированы по Вольфу в алкооксикетен (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 кетен (XXXVI) образуется в результате быстрой изомеризации силаалкена (XXXVII), который не успевает прореагировать со спиртом.

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

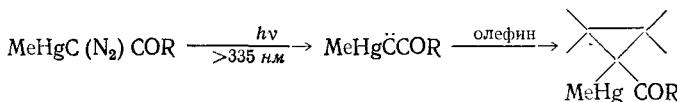
карбенов (ср. <sup>132, 133</sup>):



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.

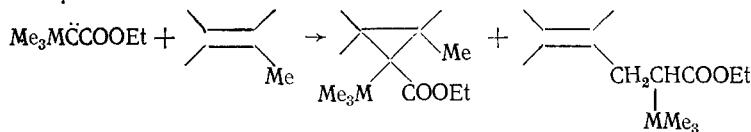
## 2. Присоединение по кратным связям

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  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{COR}$  ( $\text{R}=\text{Me, OMe}$ ) в 1-бутене, 2-метилпропене, *цикло*- 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  $\text{Me}_3\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) приводит к карбенам, которые реагируют с олефинами менее избирательно: образованию циклопропанов сопутствует  $\text{CH}$ -внедрение<sup>49, 58, 59, 135</sup>:

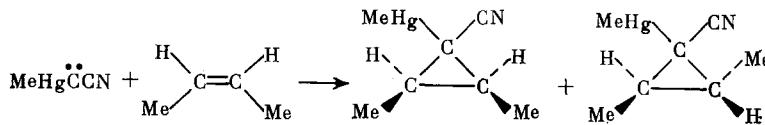


Большое влияние оказывают стерические факторы. Так, при взаимодействии карбена  $\text{Me}_3\text{SiCCOOEt}$  с изобутеном образуется лишь продукт циклоприсоединения, а реакция со стерически затрудненным тетраметилэтиленом приводит только к продукту  $\text{CH}$ -внедрения<sup>59</sup>. При фотолизе  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$  генерируется триметилсилилкарбен, реакции которого с этиленом и *транс*-2-бутеном 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  $\text{MeHg}\ddot{\text{C}}\text{COMe}$ ,  $\text{MeHg}\ddot{\text{C}}\text{COOMe}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCH}$  и  $\text{Me}_3\text{M}\ddot{\text{C}}\text{COOEt}$

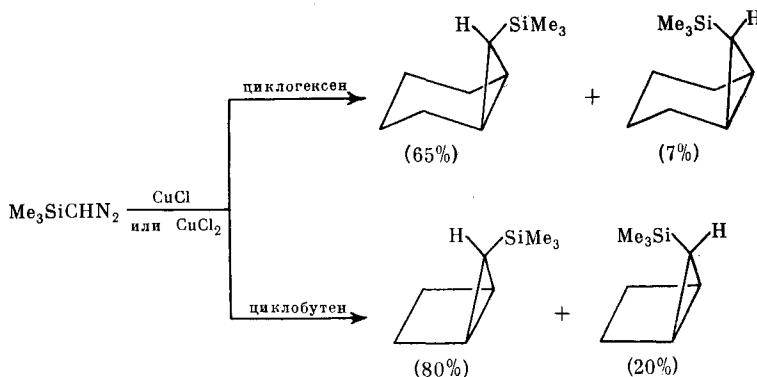
(M=Si, Ge, Sn, Pb)<sup>49, 59, 134, 136</sup> их циклоприсоединение к *цис*- и *транс*-2-бутену протекает преимущественно *цис*-стереоспецифично. Это свидетельствует о синглетном состоянии карбенов<sup>111, 137</sup>. Для  $\text{Me}_3\text{SiCCOOEt}$  вклад нестереоспецифичного циклоприсоединения составляет всего 5%. Введение в реакционную смесь даже небольших добавок бензофенона<sup>59</sup> увеличивает этот вклад до 15% за счет сенсибилизации фотолиза<sup>111</sup>.

Недавно показано<sup>53</sup>, что цианкарбен  $\text{H}\ddot{\text{C}}\text{CN}$ , полученный прямым фотолизом диазоацетонитрила, присоединяется к *цис*-2-бутену преимущественно (на 94%) *цис*-стереоспецифично. Следовательно, вклад триплетных цианкарбенов и в эту реакцию невысок. Напротив, и прямой, и сенсибилизированный бензофеноном фотолиз  $\text{MeHgC}(\text{N}_2)\text{CN}$  в *цис*-2-бутене приводит к смесям (1:1) *цис*- и *транс*-диметилциклогептанов, что свидетельствует о нестереоспецифичности реакции:



Различие в свойствах карбенов  $\text{H}\ddot{\text{C}}\text{CN}$  и  $\text{MeHg}\ddot{\text{C}}\text{CN}$  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  $\text{MeHg}\ddot{\text{C}}\text{CN}$  в триплетное состояние и увеличивается стационарная концентрация триплетных карбенов.

Катализитический распад триметилсилилдиазометана над солями меди в присутствии олефинов приводит к карбеноиду\*  $\text{Me}_3\text{SiCHN}_2$ . 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*-диметилциклогептану (выход 13%)<sup>136</sup>. При взаимодействии с циклогексеном образуются *анти*- и *син*-7-триметилсилилноркаран<sup>64, 65</sup>; реакция с циклобутеном 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:



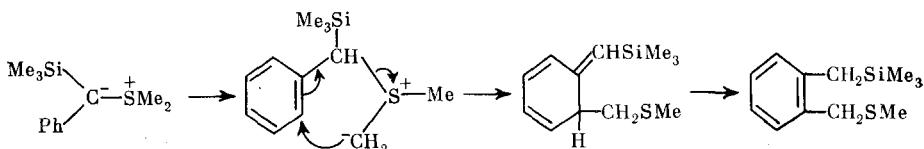
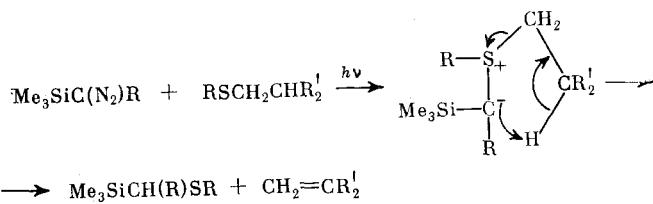
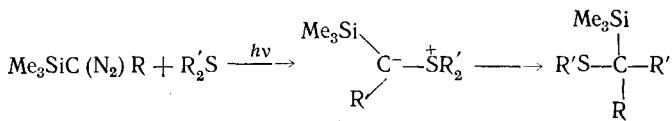
\* О роли катализаторов в карбеноидном разложении алифатических диазосоединений см. <sup>140</sup>.

### 3. Внедрение $\alpha$ -металлизированных 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 О—Н-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>.

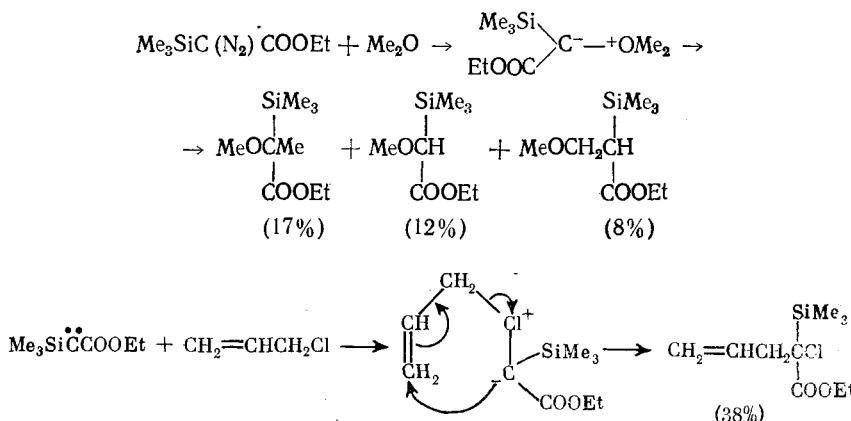
Еще одна реакция, специфичная для синглетных  $\alpha$ -металлированных карбенов — внедрение по связи C—H<sup>49, 59, 136</sup>. Так, фотолиз ( $\lambda > 300$  нм)  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  в циклогексане приводит к этиловому эфиру циклогексилтриметилсилуксусной кислоты (выход 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  $\text{Me}_3\text{Si}^+\text{CPh}$ <sup>72, 119</sup> и *n*- $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{H}_4-\text{CH}$ <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 илиды. Затем могут следовать стадии внедрения по  $\text{C}=\text{S}$ -связи, элиминирования и перегруппировки Соммле — Хаузера (ср. <sup>142</sup>):



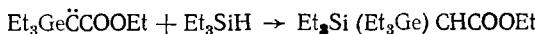
Фотолиз  $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  в диметилсульфиде<sup>141</sup> при  $-78^\circ$  приводит к стабильному илиду  $\text{Me}_2\text{S}^+ - \text{C}(\text{COOEt})\text{SiMe}_3$ , т. пл.  $40^\circ$ . Другие доводы в пользу промежуточного образования илидов в таких реакциях приведены в обзоре<sup>142</sup>.

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



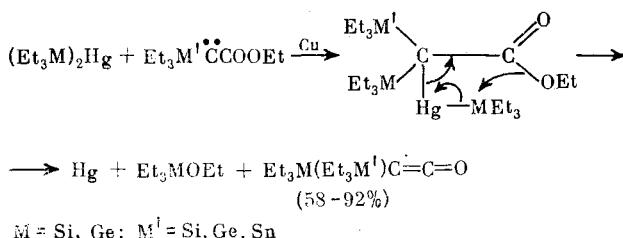
Внедрение обычных карбенов<sup>140, 144, 145</sup> и их  $\alpha$ -металлизированных аналогов<sup>136, 147, 148</sup> по связи Si—H представляет интерес в синтетическом плане. В общем случае эта связь более карбенофильна, чем связь C—H<sup>136, 146</sup>. Однако выход продукта Si—H-внедрения может зависеть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

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

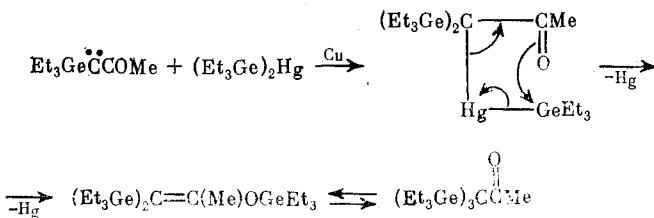


В аналогичной реакции с  $\text{Me}(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{SiH}$  внедрение  $\text{Et}_3\text{Ge}\ddot{\text{C}}\text{COOEt}$  по более инертной связи Si—H не происходит<sup>148</sup>. Реакция приводит к азину  $\text{Et}_3\text{Ge}(\text{EtOOC})\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}(\text{COOEt})\text{GeEt}_3$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

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

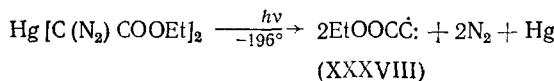


Ацетилтриэтилгермилкарбеноид, генерируемый термокатализитическим распадом  $\text{Me}_3\text{Ge}(\text{N}_2)\text{COMe}$ , при реакции с *бис*-(триэтилгермил)ртутью селективно внедряется по связи Ge—Hg. Реакция также сопровождается демеркурированием<sup>147</sup>.

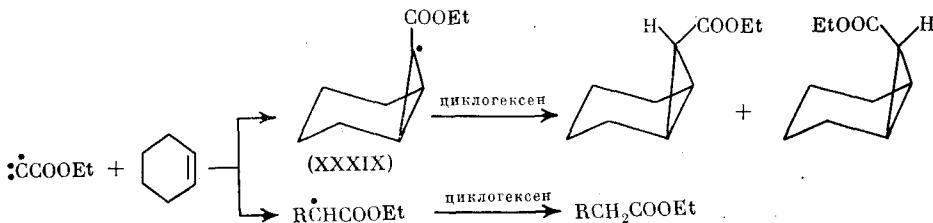


#### 4. Методы генерирования и реакционная способность карбинонов

Химия карбинон, 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 карбинон 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 алкилмеркуридиазоацетатов <sup>39</sup>:



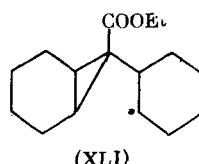
Установлено, что карбин (XXXVIII) находится в  $^2\Pi$  основном состоянии ( $\uparrow\downarrow\text{CCOOEt}$ ). Для его реакции с циклогексеном характерны два параллельных процесса: 1) присоединение к кратной связи (согласованный механизм, запрещенный по правилам орбитальной симметрии), приводящее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



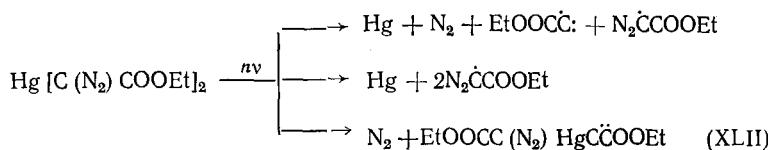
### R = 1-, 3- и 4-циклогексенил

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

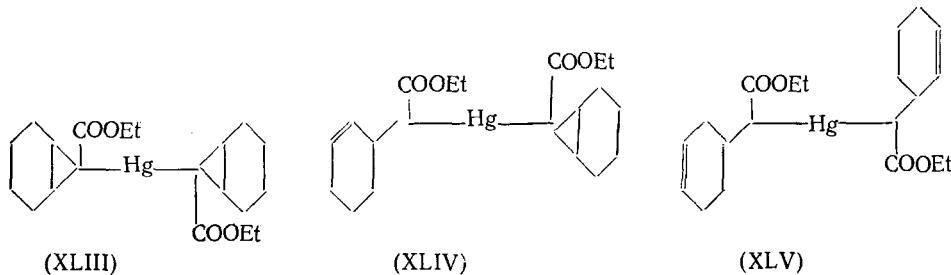
далее диспропорционируют.



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

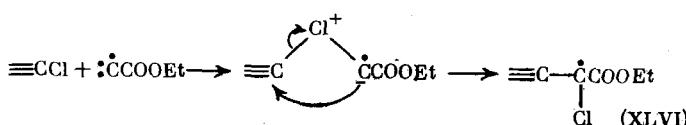


В этих условиях суммарный выход ртутьорганических продуктов (XLIII)–(XLV) возрастает до 38% при одновременном снижении выхода немеркурированных продуктов с 31 до 5%. Следовательно, относительная доля участия ртутьсодержащих карбенов [например, (XLII)] в реакциях с растворителем (циклогексеном) сильно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



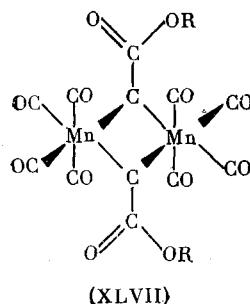
При фотолизе  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COOEt}]_2$  в среде гетероциклических соединений (тетрагидрофуран, тетрагидротиофен или пирролидин) наблюдается региоселективное внедрение карбина (XXXVIII) и меркурированного карбена (XLII) по связям C—H, находящимся в  $\alpha$ -положении к гетероатому<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 C—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 *трет*- $\text{Bu}$ ) в кипящем эфире одним из продуктов является димерный комплекс (XLVII), в котором карбэтоксиме-

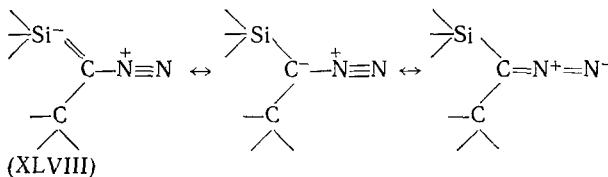
тин и карб-*трет*-бутоксиметин являются нейтральными трехэлектронными мостиковыми лигандами<sup>155, 156</sup>.



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 объясено 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  $\text{трет}$ - $\text{BuHgC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  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  $\alpha$ -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  $\nu_{as(\text{CN}_2)}$  уменьшается в среднем на 50  $\text{cm}^{-1}$  в ряду M: Si > Ge > Sn > 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 этилдиазо-ацетата приводит к понижению частоты на  $45-55 \text{ см}^{-1}$ . 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 полосы 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  $\alpha$ -металлизированных диазокетонов. Например, в соединениях  $\text{Hg}[\text{C}(\text{N}_2)\text{COR}]_2$  ( $\text{R}=\text{алкил, адамантил, арил}$ )<sup>33, 35, 38</sup> по сравнению с немеркурированными аналогами полоса поглощения карбонила смещается в длинноволновую область на  $25-45 \text{ см}^{-1}$ .

В УФ-спектрах меркуридиазоацетатов  $\text{RHgC}(\text{N}_2)\text{COOR}'$  ( $\text{R}$  и  $\text{R}'=\text{алкил}$ ) имеются две полосы поглощения:  $374-377 \text{ нм}$  ( $\varepsilon \sim 44-59$ ) и  $268-274 \text{ нм}$  ( $\varepsilon \sim 8600-10000$ ). Введение алкилрутной группы в  $\text{HC}(\text{N}_2)\text{COOR}'$  вызывает сдвиг коротковолнового максимума на  $20-25 \text{ нм}$  и понижает его интенсивность на  $40\%$ . Положение длинноволнового максимума изменяется слабо (на  $2-3 \text{ нм}$ ), 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  $^1\text{J}(\text{H}-\text{C})$  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  $\text{Me}_n\text{MC}(\text{N}_2)\text{COOEt}$  ( $\text{M}=\text{Hg, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi}$ ;  $n=1, 2$  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  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  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-( trimетилстаннил)диазометане [ $\delta(^{13}\text{CN}_2) = -5,8 \text{ м. д.}$ ] и бис-( trimетилплюмбиль)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  $^{119}\text{Sn}$ -мессбауэрской 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 мессбауэрских 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 ( $\text{M}=\text{Si, Ge, Sn}$ ) обнаружен методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в биметаллизированных 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 ( $\delta(^{13}\text{CN}_2) = 37,8-42,9 \text{ м. д.}$ )<sup>163, 164</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

- Ю. И. Бауков, А. С. Костюк, О. С. Сытина, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 44, 955 (1974).
- P. Ashkenazi, S. Lupon, A. Schwartz, M. Gais, Tetrahedron Letters, 1969, 817.
- M. F. Lappert, J. S. Poland, Adv. Organometal. Chem., 9, 397 (1970).
- M. Regitz, Angew. Chem., 87, 259 (1975); Int. Ed. Engl., 14, 222 (1975).
- M. Regitz, Synthesis, 1972, 351.
- M. F. Lappert, J. Lorberth, J. S. Poland, J. Chem. Soc., A, 1970, 2954.
- E. Müller, D. Ludsteck, Chem. Ber., 87, 1887 (1954).
- E. Müller, W. Rundel, Там же, 88, 917 (1955).
- E. Müller, W. Rundel, Там же, 90, 1299 (1957).
- E. Müller, R. Beutler, Lieb. Ann. Chem., 719, 72 (1968).
- R. Beutler, B. Zeeh, E. Müller, Chem. Ber., 102, 2636 (1969).
- R. L. Kreeger, H. Shechter, Tetrahedron Letters, 1975, 2061.
- U. Schöllkopf, H. U. Scholz, Synthesis, 1976, 271.
- D. Seyferth, T. C. Flood, J. Organometal. Chem., 29, C 25 (1971).
- E. W. Colvin, B. J. Hamill, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 869.
- U. Schöllkopf, H. Frasnelli, Angew. Chem., 82, 291 (1970); Int. Ed. Engl., 9, 301 (1970).
- U. Schöllkopf, B. Banhidai, R. Meyer, H. Beckhaus, H. Frasnelli, Lieb. Ann. Chem., 1974, 1767.
- U. Schöllkopf, H. Frasnelli, B. Banhidai, R. Meyer, Пат. ФРГ 2245094 (1974); C. A., 81, 104755 (1974).
- R. Pellicciari, B. Natalini, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, 1822.
- E. Wenkert, C. A. McPherson, J. Am. Chem. Soc., 94, 8084 (1972).
- E. Müller, W. Rundel, Ber., 89, 1065 (1956).
- U. Schöllkopf, N. Rieber, Chem. Ber., 102, 488 (1969).
- U. Schöllkopf, F. Gerhart, M. Reetz, H. Frasnelli, H. Schumacher, Lieb. Ann. Chem., 716, 204 (1968).
- U. Schöllkopf, N. Rieber, Angew. Chem., 79, 238 (1967); Int. Ed. Engl., 6, 261 (1967).
- M. Regitz, A. Liedenheger, U. Eckstein, M. Martin, W. Anschutz, Lieb. Ann. Chem., 748, 207 (1971).
- U. Felcht, M. Regitz, Chem. Ber., 108, 2040 (1975).
- D. Seyferth, R. S. Marmor, P. Hilbert, J. Org. Chem., 36, 1379 (1971).
- E. T. Blues, D. Bryce-Smith, J. G. Irvin, I. W. Lawston, Chem. Commun., 1974, 466.
- 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.
- R. Huisgen, Angew. Chem., 67, 439 (1955).
- E. Buchner, Ber., 28, 215 (1895).
- T. Curtius, E. Buchner, J. Prakt. Chem., [2], 38, 411 (1888).
- T. DoMinh, O. P. Strausz, H. E. Gunning, Tetrahedron Letters, 1968, 5237.
- T. DoMinh, H. E. Gunning, O. P. Strausz, J. Am. Chem. Soc., 89, 6785 (1967).
- P. Yates, F. X. Garneau, J. P. Lokengard, Tetrahedron, 31, 1979 (1975).
- P. Yates, F. X. Garneau, Tetrahedron Letters, 1967, 71.
- P. Demaree, M. C. Doria, J. M. Muchowski, Canad. J. Chem., 55, 243 (1977).
- А. А. Фридман, Н. А. Колобов, В. С. Залесов, М. П. Сивкова, Ж. орг. химии, 10, 884 (1974).
- S. J. Valenty, P. S. Skell, J. Org. Chem., 38, 3937 (1973).
- J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 27, 303 (1971).
- A. N. Wright, K. A. W. Kramer, G. Steel, Nature, 199, 903 (1963).
- P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 120, 131 (1976).
- P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 93, 339 (1975).
- P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 127, 19 (1976).
- R. Grünig, J. Lorberth, Там же, 78, 221 (1974).
- P. Krommes, J. Lorberth, Там же, 110, 195 (1976).
- E. Glozbach, J. Lorberth, Там же, 132, 359 (1977).
- J. Lorberth, F. Schmock, G. Lange, Там же, 54, 23 (1973).
- U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. U. Scholz, Lieb. Ann. Chem., 761, 137 (1972).
- J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 15, 251 (1968).
- M. F. Lappert, J. Lorberth, Chem. Commun., 1967, 836.
- А. С. Костюк, И. Б. Рудерфер, Ю. И. Бауков, И. Ф. Луценко, Ж. общ. химии, 45, 819 (1975).
- P. S. Skell, S. J. Valenty, P. W. Humer, J. Am. Chem. Soc., 95, 5041 (1973).
- P. Krommes, J. Lorberth, J. Organometal. Chem., 97, 59 (1975).
- U. Schöllkopf, M. Reetz, B. Banhidai, H. U. Scholz, XIII Int. Congr. on Pure and Applied Chemistry, Boston, p. 11.
- 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. Kruglaya, 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, N. Nakamura, M. Suda, H. Ona, J. Am. Chem. Soc., 95, 8481 (1973).
82. K. Nakasui, K. Kawamura, T. Ishihara, I. Murata, Angew. Chem., 88, 650 (1977).
83. K. Nakasui, 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. Guselnikov, M. C. Flowers, Chem. Commun., 1967, 864.
99. M. C. Flowers, L. E. Guselnikov, J. Chem. Soc., B, 1968, 419, 1396.
100. L. E. Guselnikov, 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.*, **66**, 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. O. A. Kruglaja, B. V. Fedot'ev, I. B. Fedot'eva, N. S. Vyzankin, *Abstr. VIII Int. Conf. on Organometallic Chemistry*, Kyoto, Japan, 1977, p. 120.
122. О. А. Круглая, Б. В. Федотьев, И. Б. Федотьева, И. 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>, р. 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. Strauss, T. DoMinh, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1660 (1968).
133. T. DoMinh, O. P. Strauss, H. E. Canning, *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. И. 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**, Р. 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. Strauss, 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. Strauss, *Canad. J. Chem.*, **55**, 2752 (1977).
160. R. A. Smith, M. Torres, O. P. Strauss, *Там же*, **55**, 3527 (1977).
161. J. G. Csizmadia, H. E. Gunning, R. K. Gosavi, O. P. Strauss, *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. Glözbach, 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).