

УДК 541.128.145 + 542.97 + 542.942.7 + 547.22

КАРБОНИЛЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЧЕТАНИИ С ДОНОРАМИ ВОДОРОДА — ИНИЦИАТОРЫ РАДИКАЛЬНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРИХЛОРМЕТИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Фрейдлина Р. Х., Гасанов Р. Г.,
Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц.*

Обзор посвящен новым редокс-катализаторам для гомолитического восстановления трихлорметильных соединений до дихлорметильных — моно- и биядерным карбонилам металлов $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Mo}$, Cr , W), $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с донорами водорода (вторичными спиртами, кремнегидридами, меркаптанами, третичными аминами, амидами, тетрагидрофураном).

Обобщены полученные к настоящему времени результаты по созданию нового радикально-цепного метода восстановления разнообразных трихлорметильных соединений в дихлорметильные.

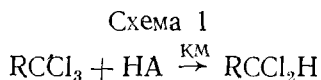
Библиография — 78 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1127
II. Системы на основе карбониллов металлов и различных доноров водорода	1128
III. Системы на основе других соединений переходных металлов	1139
IV. Механизм реакции восстановления. Исследование методом ЭПР	1140

I. ВВЕДЕНИЕ

Способность $\text{Fe}(\text{CO})_5$ инициировать гидрогенолиз связи $\text{C}-\text{Cl}$ в полихлорпроизводных, содержащих CCl_3 -группу, под действием доноров водорода с селективным образованием соответствующих дихлорметильных производных обнаружена авторами данного обзора в 1967 г. [1, 2]; с тех пор реакция по схеме (1) исследована на обширном круге примеров с применением разнообразных карбониллов металлов (КМ) и доноров водорода (НА)



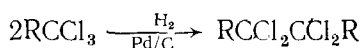
Исследование применения КМ в качестве инициаторов радикальных реакций является сравнительно молодой областью в химии карбониллов переходных металлов. Первые работы в этом направлении относятся к 1959—61 гг. [3, 4]. В настоящее время известны многие примеры радикальных реакций присоединения, теломеризации, полимеризации, циклизации, диспропорционирования и других реакций, инициируемых карбониллами металлов и их комплексами с различными лигандами [5]. Ниже будут приведены доказательства радикального механизма реакции по схеме 1, полученные, в частности, методом ЭПР с применением спиновых ловушек (гл. IV).

Гидрогенолиз связи $\text{C}-\text{Cl}$ в разнообразных полихлорпроизводных существенно расширяет сферу применения различных КМ и их сочетаний с нуклеофилами для инициирования радикальных реакций. Такие системы — КМ + нуклеофил — мы называем координационными инициаторами на основе карбониллов металлов; их называют также редокс-катализаторами [6].

Исследование восстановления трихлорметильных соединений позволило обнаружить ряд особенностей в протекании реакций в зависимости от природы КМ и донора водорода, а также в зависимости от строения трихлорметильного соединения.

В качестве инициаторов использованы $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, а в качестве доноров водорода — вторичные спирты, кремнегидриды, меркаптаны, третичные амины, амиды кислот, тетрагидрофуран. Применены также $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{HMo}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{MoH}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$.

Следует отметить, что помимо интереса для химии карбониллов металлов, восстановление трихлорметильных соединений до дихлорметильных является актуальной синтетической задачей, так как в последние годы трихлорметильные соединения стали доступны посредством присоединения полигалогенметанов (CCl_3X ; $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}, \text{Br}$) к олефинам и теломеризации [7, 8], в то время как соединения с дихлорметильной группой менее доступны. Методы селективного восстановления $\text{RCCl}_3 \rightarrow \text{RCHCl}_2$ ранее были мало разработаны. Реакция, которая представляла бы наибольший интерес для решения поставленной задачи — каталитическое гидрирование соединений типа RCCl_3 , течет не в направлении гидрогенолиза связи $\text{C}-\text{Cl}$, а как «восстановительная димеризация» [9, 10]:



Дихлорметильные соединения представляют интерес не только для химических и физико-химических исследований, но и для практики. Упомянем восстановление ДДТ и родственных соединений [11], восстановление α -трихлорметилкарбониллов до соответствующих дихлорметильных производных [12]. Трихлор- и дихлорметильные соединения находят широкое применение в качестве инсектицидов, гербицидов, пластификаторов, в синтезе лекарственных препаратов.

Настоящая статья посвящена обобщению данных по применению карбониллов переходных металлов для инициирования гидрогенолиза связи $\text{C}-\text{Cl}$ и обоснованию принципиально нового метода перехода от трихлорметильных соединений к дихлорметильным.

Единственный обзор по данному вопросу [13] посвящен только синтетическому аспекту этих реакций.

II. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ КАРБЕНИЛОВ МЕТАЛЛОВ И РАЗЛИЧНЫХ ДОНОРОВ ВОДОРОДА

1. Спирты

а) Восстановление CCl_4 и CHCl_3

Четыреххлористый углерод восстанавливается легче, чем хлороформ, поэтому с восстановителями умеренной активности удастся провести восстановление селективно до хлороформа. Таким восстановителем оказалась система $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (табл. 1, опыт 1). $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ вступают в реакцию не селективно с частичным восстановлением до CH_2Cl_2 (табл. 1, опыты 2 и 3).

ТАБЛИЦА 1

Восстановление полихлорметанов CCl_3X изопропанолом в присутствии КМ (3 ч) [12]

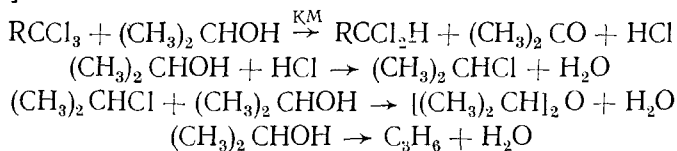
№ п/п	КМ	X	$[\text{CCl}_3\text{X}]$: $[\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}]$: $[\text{КМ}]$	T, °C	F *, %	Выход, %	
						CHCl_3	CH_2Cl_2
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	Cl	1:8:0,05	120	100	100	0
2	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	Cl	1:8:0,05	120	100	90	10
3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	Cl	1:8:0,05	140	100	64	36
4	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	H	1:8:0,05	120	0	—	0
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	H	1:8:0,05	140	10	—	10
6	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	H	1:8:0,1	120	72	—	72
7	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	H	1:8:0,05	140	73	—	73

* F — конверсия исходного полихлоралкана.

Хлороформ восстанавливается труднее, чем CCl_4 и RCCl_3 . Так, система $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при 120—140°С почти не восстанавливает CHCl_3 (опыты 4 и 5). $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ восстанавливают CHCl_3 до CH_2Cl_2 с выходами 72—73%.

Данные табл. 1 четко показывают порядок активности КМ в ряду: $\text{Mo}(\text{CO})_6 \gg \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} \gg \text{Fe}(\text{CO})_5$.

Изопропанол не является инертной средой для обсуждаемой реакции. Будучи донором атомов водорода, он претерпевает окисление до ацетона, кроме того, он вступает в ряд побочных процессов, приводящих к образованию изопропилхлорида, диизопропилового эфира, пропилена и воды [14]:



Образование пропилена в ряде случаев ведет к появлению аддуктов типа $\text{RCCl}_2\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$ [14].

б) Восстановление α,α,α -трихлоралканов

Восстановление α,α,α -трихлоралканов различными КМ в изопропанолу исследовано для молекул с длиной цепи от двух до десяти атомов углерода. В табл. 2 приведены результаты восстановления 1,1,1-трихлорпентана. Выбор этого соединения связан с тем, что оно не содержит других функциональных групп и длина углеводородной цепи такова, что не может привести к побочным перемещениям водорода в радикале [15]. В то же время цепь не настолько коротка, чтобы энергия связи $\text{C}-\text{Cl}$ зависела от длины цепи, так как реакционная способность CCl_4 и CCl_3CH_3 существенно выше, чем у более длинноцепочечных α,α,α -трихлоралканов. По данным табл. 2 можно составить следующий ряд активности карбонилы металлов в исследованной реакции:

$\text{Mo}(\text{CO})_6 > \text{Mn}_2(\text{CO})_{10} > \text{Fe}(\text{CO})_5 \gg \text{W}(\text{CO})_6 > \text{Cr}(\text{CO})_6 \gg \text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. Таким образом, примененные КМ разделились на две группы — активные инициаторы $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ и малоэффективные $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Cr}(\text{CO})_6$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$. С активными КМ реакция является цепной, выход 1,1-дихлорпентана в избранных условиях составил от 5,6 до 9,2 молей на 1 моль КМ (табл. 2). Из таблицы также видно, что лучшее соотношение $[\text{C}_4\text{H}_9\text{CCl}_3] : [\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]$ для $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ составляет 1 : 8 (опыты 3 и 5). С $\text{Mo}(\text{CO})_6$ высокий выход достигается уже при меньшем разбавлении (опыт 1).

ТАБЛИЦА 2

Восстановление 1,1,1-трихлорпентана (3 ммоль) изопропанолом в присутствии КМ (0,3 ммоль) (3 ч) [16]

№ п/п	КМ	$[\text{изо}-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}] / [\text{C}_4\text{H}_9\text{CCl}_3]$	$T, ^\circ\text{C}$	$F, \%$	Выход, %	Q^*
1	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	3	140	96	90	9,0
2	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	3	120	72	65	6,5
3	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	8	120	97	84	8,4
4	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	3	120	63	56	5,6
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	8	120	92	92	9,2
6	$\text{W}(\text{CO})_6$	3	140	30	26	2,6
7	$\text{W}(\text{CO})_6$	8	140	27	27	2,7
8	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	3	140	20	11	1,1
9	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	8	140	44	12	1,2
10**	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	3	140	0	0	0

* $Q = [\text{RCHCl}_2] : [\text{KM}]$, т. е. выход продукта восстановления в молях на 1 моль КМ («цепность»);

** взято 0,15 ммоль $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Восстановление α,α,α -трихлоралканов * RCCl_3 изопропанолом в присутствии КМ

№ п/п	КМ	R	$\frac{[\text{RCCl}_3]:}{[\text{изо-}\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}]}:$ $[\text{КМ}]$	T, °C	τ **	F, %	Выход, %	Q	Ссылки
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	C_5H_{11}	1:9,5:0,14	145	5	100	84	6,0	[18]
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	C_7H_{15}	1:8:0,15	120	3	96	65	4,3	[20]
3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	C_7H_{15}	1:8:0,075	140	3	93	72	9,6	[20]
4	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	C_7H_{15}	1:8:0,1	120	3	88	79	7,9	[20]
5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	C_6H_{17}	1:8:0,1	120	3	95	68	6,8	[20]
6	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}$	1:8:0,05	140	3	95	74	14,7	[20]

* Восстановление $\text{C}_4\text{H}_9\text{CCl}_3$ см. табл. 2; другие примеры восстановления α,α,α -трихлоралканов см. также [17, 19, 21].

** τ — продолжительность реакции в часах.

В табл. 3 представлены примеры восстановления α,α,α -трихлоралканов с различной длиной цепи. Данные этой таблицы показывают широкую применимость предложенного метода для восстановления разнообразных α,α,α -трихлоралканов и подтверждают высокую активность $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в сочетании с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$. Количество КМ можно изменять в довольно широких пределах в зависимости от его природы. Наименьшее количество КМ применено в случае $\text{Mo}(\text{CO})_6$ (табл. 3, опыты 3 и 6).

в) Восстановление полихлоралканов

$\alpha,\alpha,\alpha,\omega$ -Тетрахлоралканы доступны посредством теломеризации этилена с CCl_4 ; присоединением CCl_4 к α -олефинам получают $\alpha,\alpha,\alpha,\gamma$ -тетрахлоралканы. Исследовано восстановление тетрахлоралканов, содержащих от 3 до 11 атомов углерода в молекуле, активными КМ в сочетании со спиртами. Полученные результаты сведены в табл. 4 и 5. Из этих данных видно, что наличие атома хлора в цепи не оказывает существенного влияния на выход соответствующих α,α,γ - и α,α,ω -трихлоралканов по сравнению с восстановлением незамещенных α,α,α -трихлоралканов. Во всех случаях в благоприятных условиях, когда соотношение $[\text{CCl}_3\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}]:[\text{ROH}]:[\text{КМ}]$ близко к 1:8:0,1, получены высокие выходы восстановленных соединений, причем цепная реакция идет селективно за счет одного атома хлора CCl_3 -группы.

При восстановлении α,α,α -трихлор- и $\alpha,\alpha,\alpha,\gamma$ -тетрахлоралканов с длинными углеродными цепями ($\text{C} > 5$), а также $\alpha,\alpha,\alpha,\omega$ -тетрахлоралканов, начиная с $\text{CCl}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$, отмечено побочное образование продуктов 1,5- и 1,6-миграции водорода в длинноцепочечном радикале [19]. При восстановлении *гем*-трихлоралканов $\text{Fe}(\text{CO})_5$ или $\text{Mo}(\text{CO})_6$ в сочетании с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ такая перегруппировка протекает в одинаковой степени, тогда как с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в тех же условиях перегруппировка не имеет места [20].

Известно, что CCl_3 -группа в $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$ -тетрахлоралканах проявляет ряд особенностей в химических реакциях. В частности, каталитическое гидрирование в этом случае приводит, в основном, к дехлорированию до 1,1-дихлоралканов-1 [9]; восстановление 1,1,1,2-тетрахлорпентана триэтилсиланом в присутствии перекиси *трет*-бутила также сопровождается образованием $\text{CCl}_2 = \text{CHC}_3\text{H}_7$ [27].

Образование продукта дехлорирования объясняется тем, что радикал $\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$ может стабилизироваться не только отрывом водорода, но и фрагментацией с отщеплением атома хлора, находящегося в β -положении к радикальному центру:

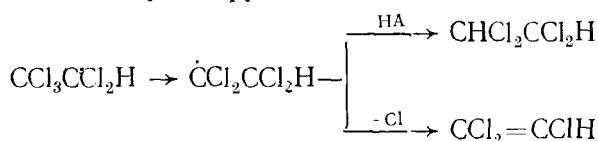


ТАБЛИЦА 4

Восстановление α, α, ω -тетрахлоралканов $\text{CCl}_3 (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{Cl}$ (RCCl_3) спиртами при иницировании КМ

№ п/п	n	КМ	Спирт	$[\text{RCCl}_3]:[\text{спирт}]:[\text{КМ}]$	$T, ^\circ\text{C}$	τ	$F, \%$	Выход, %	Ссылки
1	1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 3—8 : 0,05—0,16	140	3—5	73—100	55—70	[14, 17, 22, 23]
2	1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1 : 3 : 0,1	140	3,5	83	81	[24]
3	1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	1 : 2,6 : 0,11	145	5	100	76	[14]
4	1	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,05	140	3	100	98	[23]
5	1	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1 : 3 : 0,02	140	3,5	47	45	[24]
6	1	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,05	140	3	78	74	[23]
7	2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 3,3—8 : 0,02—0,15	120—145	3—5	100	67—97	[14, 16, 22]
8	2	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 3 : 0,05	140	3	88	86	[25]
9	2	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,1	120	3	97	85	[16]
10	3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 3,3 : 0,04	145	3	100	42—50	[26]

ТАБЛИЦА 5

Восстановление $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ -пентахлор- и α, α, γ -тетрахлоралканов RCCl_3 спиртами в присутствии КМ

№ п/п	КМ	R	Спирт	$[\text{RCCl}_3]:[\text{спирт}]:[\text{КМ}]$	$T, ^\circ\text{C}$	$F, \%$	Выход, %	Ссылки
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	CHCl_2	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,1	120	35	14*	[20]
2	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	CHCl_2	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,1	140	73	23*	[20]
3	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	CHCl_2	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 8 : 0,1	120	64	40*	[20]
4	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHClCH}_2$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	1 : 3 : 0,15	130	79	40	[28]
5	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CHClCH}_2$	<i>цикло</i> - $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	1 : 3 : 0,15	130	93	52	[28]

* Получен также $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ с выходом 14% (опыт 1), 42% (опыт 2), 18% (опыт 3).

Восстановление трихлорметилкарбинолов и ДДТ изопропанолом в присутствии КМ
(140° С, 3 ч)

$\frac{N_2}{H_2}$ П/П	КМ	$RCCl_3$	$[RCCl_3]:[u3o-C_6H_7OH]:$:[KM]	$F, \%$	Выход, %	Ссыл- ки
1	$Fe(CO)_5$	$(CH_3)_2C(OH)CCl_3$	1 : 8 : 0,26	100	38*	[32]
2	$Mo(CO)_6$	$(CH_3)_2C(OH)CCl_3$	1 : 8 : 0,26	80	76	[32]
3	$Mn_2(CO)_{10}$	$(CH_3)_2C(OH)CCl_3$	1 : 8 : 0,13	100	73*	[32]
4	$Fe(CO)_5$	$C_6H_4CH(OH)CCl_3$ (Ia)	1 : 5 : 0,1	70	52	[12]
5	$Fe(CO)_5$	$o-ClC_6H_4CH(OH)CCl_3$ (I6)	1 : (5—50) : (0,1—0,15)	80—100	74—96	[12]
6	$Fe(CO)_5$	$n-CH_3OC_6H_4CH(OH)CCl_3$ (Ib)	1 : 50 : 0,15	50	7**	[12]
7	$Mo(CO)_6$	То же	1 : 50 : 0,15	89	43**	[12]
8	$Mn_2(CO)_{10}$	»	1 : 50 : 0,15	91	72**	[12]
9***	$Fe(CO)_5$	$(n-ClC_6H_4)_2CHCCl_3$	1 : 12 : 0,05	100	91	[11]

** Образуется также $n\text{-CH}_3\text{OOC}_4\text{H}_8\text{N}(\text{CHCl}_2)\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ (IIIв) с выходом 35% (опыт 6), 34% (опыт 7) или 10% (опыт 8):

*** 135° С, 6 ч.

Фрагментация радикалов с выбросом β -атома хлора является общим свойством таких радикалов и описана на многочисленных примерах для радикалов этого типа, генерированных различными способами в различных реакциях [29].

Как это видно из табл. 5, для $\alpha,\alpha,\alpha,\beta$ -пентахлорэтана наряду с образованием восстановленного продукта во всех случаях имело место также получение продукта дехлорирования — трихлорэтилена. Соотношение направлений реакции зависит от природы КМ. Так, с $Mn_2(CO)_{10}$ выходы восстановленного продукта (*сим*-тетрахлорэтана) достигают 40%, а выходы дехлорированного (трихлорэтилена) — 15—18%. Напротив, применение $Mo(CO)_6$ благоприятствует преимущественному образованию трихлорэтилена.

Таким образом, наличие хлора в α -положении к CCl_3 -группе приводит к тому, что восстановление протекает с выходом 20–40% и осложняется сопутствующим дехлорированием до 1,1-дихлоралкенов-1.

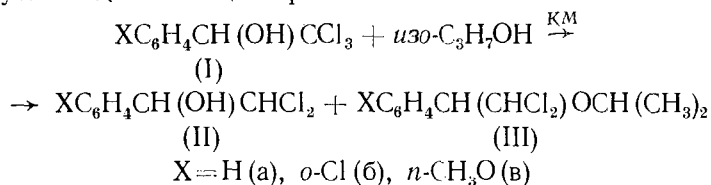
г) Восстановление трихлорметилкарбинолов

Важное значение для практики, которое имеет восстановление ДДТ и трихлорметилкарбинолов, побудило исследовать возможность их восстановления. Полученные результаты сведены в табл. 6.

α,α,α -Трихлорметилдиметилкарбинол (хлорбутол) и α,α,α -трихлорметиларилкарбинолы, представленные в табл. 6, являются соединениями многофункциональными и формально способны к ряду побочных реакций. Например, при восстановлении хлорбутола образуется также 1,1-дихлор-2-метилпропен, выходы которого зависят от природы КМ (опыты 1 и 3). Трихлорметиларилкарбинолы представляют собой вторичные спирты и можно ожидать по аналогии с превращениями изопропанола (или циклогексанола) образования соответствующих кетонов.

Как видно из табл. 6 на примере хлорбутола, алифатические α -трихлорметилкарбинолы успешно восстанавливаются изопропанолом в сочетании с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, причем с двумя последними КМ выходы существенно выше, чем с первым (опыты 1–3).

α -Трихлорметиларилкарбинолы также могут быть успешно восстановлены до α -дихлорметиларилкарбинолов системой КМ + *изо*-C₂H₅ОН (табл. 6, опыты 4—8). Показано, что существенное влияние на направление процесса оказывает природа заместителя в ароматическом кольце и используемый КМ. Реакция протекает по схеме:



При восстановлении арилкарбинолов (I а, б) в основном образуются α -дихлорметиларилкарбинолы (IIа, б) (опыты 4 и 5). В случае карбинола (Iв) в тех же условиях карбинол (IIв) почти не образуется и реакция сопровождается сильным осмолением. Для его устранения был применен 50-кратный избыток *изо*-C₃H₇ОН и использованы кроме Fe(CO)₅ также Mo(CO)₆ или Mn₂(CO)₁₀ (опыты 6—8). При этом соотношение продуктов (IIв) : (IIIв) зависит от природы КМ: в присутствии Fe(CO)₅ получается главным образом эфир (IIIв), а в присутствии Mn₂(CO)₁₀ — в основном карбинол (IIв).

Таким образом, восстановление α -трихлорметилкарбинолов системами КМ + *изо*-C₃H₇ОН безусловно может быть успешно применено для синтеза α -дихлорметилкарбинолов.

ДДТ успешно восстанавливается в присутствии КМ вторичными спиртами до ДДД с выходом 70—90%.

Особое место среди *гем*-трихлорметильных соединений с ароматическими заместителями занимает бензотрихлорид. Наличие фенила в α -положении к CCl₃-группе обуславливает специфику ее химического поведения. Так, найдено, что восстановление C₆H₅CCl₃ действием Fe(CO)₅ в присутствии *изо*-C₃H₇ОН или C₂H₅ОН не приводит к получению C₆H₅CHCl₂. Образуются (C₆H₅CCl₂)₂ или C₆H₅CCl=CClC₆H₅ [11]. Описано получение C₆H₅CHCl₂ из C₆H₅CCl₃ с выходом, близким к количественному. Реакция проходит без катализатора в этаноле под действием P[N(C₂H₅)₂]₃ [30] или (C₂H₅)₃N и HPO(OC₂H₅)₂ [31].

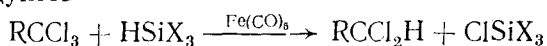
Заканчивая рассмотрение использования спиртов в сочетании с различными КМ для восстановления трихлорметильных соединений, можно отметить, что наиболее удобным для препаративного использования является изопропанол. В некоторых случаях более удобным оказывается циклогексанол, с ним можно работать при атмосферном давлении. Бензиловый спирт также активен в этих реакциях. На примере реакции с 1,1,1,3-тетрахлорпропаном показано, что такие спирты, как CH₃ОН и C₂H₅ОН в сочетании с Fe(CO)₅ в принципе способны восстанавливать трихлорметильную группу до дихлорметильной, однако 1,1,3-трихлорпропан образуется лишь с низким выходом. (CH₃)₃СОН в присутствии Fe(CO)₅ не восстанавливает 1,1,1,3-тетрахлорпропан [14].

2. Кремнегидриды

Известны реакции, в которых кремнегидриды в присутствии катализаторов (AlCl₃, ZnCl₂ и др.) восстанавливают ряд органических соединений — хлорангидриды, амиды, нитрилы, лактоны, карбонильные соединения, монохлоралканы [33].

В данном обзоре рассматриваются результаты применения кремнегидридов в сочетании с КМ для восстановления CCl₃-группы до СНCl₂-группы. Примеры таких реакций приведены в табл. 7—9.

В отсутствие КМ кремнегидриды не восстанавливают трихлорметильную группу [2]. Наиболее подробно исследовано восстановление трихлорметильных соединений системой Fe(CO)₅ + кремнегидрид. Данные табл. 7 показывают высокую эффективность этой системы для восстановления трихлорметильной группы до дихлорметильной в полихлорметанах, α, α, α -трихлор-, $\alpha, \alpha, \alpha, \gamma$ -тетрахлор- и $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканах. Во всех случаях реакция имеет цепной характер — выход восстановленных соединений составляет от 5 до 12,5 молей на 1 моль Fe(CO)₅. Большая эффективность данной системы иллюстрируется легким восстановлением хлороформа (табл. 7, опыт 2) (система Fe(CO)₅ + *изо*-C₃H₇ОН неэффективна в данной реакции (табл. 1, опыт 4)), а также тем, что CCl₄ восстанавливается с образованием смеси хлороформа и хлористого метилена (табл. 7, опыт 1). Восстановление всех изученных полихлоралканов, содержащих CCl₃-группу (кроме $\alpha, \alpha, \alpha, \beta$ -тетрахлоралканов), действием Fe(CO)₅ и (C₂H₅)₃SiH (табл. 7, опыты 3, 4 и 6—11) или CH₃SiCl₂H (опыт 14) проходит селективно с высоким выходом восстановленных продуктов



**Восстановление соединений с трихлорметильной группой (RCCl_3)*
кремнегидридами (HSiX_3) в присутствии пентакарбонила железа**

№ п/п	X	R	$[\text{RCCl}_3]:[\text{HSiX}_3]:[\text{KM}]$	T, °C	τ	F, %	Выход, %	Q	Ссылки
1	C_2H_5	Cl	1 : 3 : 0,1	105	5	93	70**		[27]
2	C_2H_5	H	1 : 1 : 0,07	145	5	88	84	12	[27]
3	C_2H_5	CH_3	1 : 1 : 0,1	145	5	98	73	7,3	[34]
4	C_2H_5	C_8H_{17}	1 : 1,1 : 0,06	145	5	—	62	10,3	[35]
5	C_2H_5	CHClC_3H_7	1 : 1 : 0,067	145	5	33	13***	—	[27]
6	C_2H_5	$\text{CH}_2\text{CHClC}_3\text{H}_7$	1 : 1 : 0,1	145	4	80	71	7,1	[17]
7	C_2H_5	$\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_{13}$	1 : 1,1 : 0,06	145	5	—	55	9,1	[35]
8	C_2H_5	$\text{CH}_2\text{CHClC}_6\text{H}_{13}$	1 : 3 : 0,15	130	3	100	72	5	[28]
9	C_2H_5	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1,1 : 0,1	145	4	99	88	8,8	[17]
10	C_2H_5	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1—1,6 : 0,035—0,13	150	3	98	82—89	23—7	[25,35]
11	C_2H_5	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1,3 : 0,007	145	3	100	92	131	[2]
12	OC_2H_5	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1,3 : 0,007	145	3	47	36****	51	[2]
13	Cl	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1,3 : 0,07	145	3	68	12****	18	[2]
14	****	$(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	1 : 1,3 : 0,11	140	5	73	71	6,5	[26]

- * Восстановление 1,1,1-трихлороктана см. в табл. 8;
 ** Образуется также CH_2Cl_2 с выходом 19%;
 *** Получен $\text{CCl}_2=\text{CHC}_3\text{H}_7$ с выходом 15%;
 **** Получен также 1,1,5-трихлорпентен-1 с выходами 5% (опыт 12) и 56% (опыт 13);
 ***** В качестве донора водорода использован $\text{CH}_3\text{SiCl}_2\text{H}$.

ТАБЛИЦА 8

**Восстановление $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CCl}_3$ (3 ммоль) действием
 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (4 ммоль) в присутствии КМ (0,15 ммоль) [36]**

№ п/п	КМ	T, °C	F, %	Выход, %	Q
1	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	120	62	60	12
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	140	89	83	16
3	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	120	53	42*	8,4
4	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	140	97	67*	13
5	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	120	100	100	20

- * Получен также $n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{CH}=\text{CCl}_2$ с выходами 10 и 30% при 120 и 140° С соответственно.

В большинстве исследованных примеров для получения высоких выходов продуктов достаточно брать 1—1,3 моля кремнегидрида на 1 моль исходного полихлоралкана и 5 моль % $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (от RCCl_3). Применение $\text{HSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ и HSiCl_3 дает низкие выходы продуктов восстановления (табл. 7, опыты 12 и 13).

На примере 1,1,1-трихлороктана изучен гидрогенолиз C—Cl -связи под действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с триэтилсианом (табл. 8) [20]. Из данных табл. 8 видно, что самым активным КМ является $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с триэтилсианом. Менее эффективным оказался $\text{Mo}(\text{CO})_6$ из-за побочно идущего дегидрохлорирования. Обсуждаемые реакции имеют цепной характер.

Показано, что при восстановлении системами $\text{КМ} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ длинноцепочечных *гем*-трихлоралканов не протекает перегруппировка с 1,5- и 1,6-Н-миграцией [36], отмеченная ранее для восстановления тех же соединений изопропанолом в сочетании с КМ.

Восстановление трихлорметильных соединений, содержащих кратную связь, протекает более сложно. Так, на примере 5,5,5-трихлорпентена-1 было показано, что взаимодействие непредельных трихлорметильных соединений с различными КМ в сочетании с изопропанолом или триэтилсианом приводит к продукту восстановления с очень малыми выходами при больших конверсиях исходного полихлоралкана [36]. Более успешно прошло восстановление перхлорпропена и 1,1,2,3,3-пентахлорпропена [36]; полученные результаты представлены в табл. 9.

Восстановление перхлорпропена и 1,1,2,3,3-пентахлорпропена кремнегидридами в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (5 мол. % для C_3Cl_6 и 7,5 мол. % для $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{H}$) [36]

№ п/п	Полихлорпропен	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}]/[\text{C}_3\text{Cl}_6]$	$T, ^\circ\text{C}$	τ	$F, \%$	Выход, %	
						$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{H}$	$\text{C}_3\text{Cl}_4\text{H}_2$
1	C_3Cl_6	1,1	105—110	4	90	52	9
2	C_3Cl_6	1	120	3	91	43	24
3	C_3Cl_6	2	140	6	100	4	50
4	C_3Cl_6	*	140	7	100	5	43
5	$\text{C}_3\text{Cl}_5\text{H}$	1,7	140	4	85	—	30**

* Взят ГЖ-91 — силоксан строения $[-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{H})\text{O}-]_n$ 32 г;** кроме того, получен $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_3$ с выходом $\sim 1\%$.

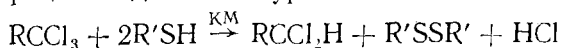
Следует отметить, что гидрирование перхлорпропена над PtO_2 , (подобно гидрированию трихлорметилалканов) приводит к продукту сдвигания — перхлоргексадиену [37]. Аналогичный результат получен и при действии CuCl в среде этанола [38].

Восстановление перхлорпропена системой $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{HSi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ протекает неселективно с образованием смеси 1,1,2,3,3-пентахлорпропена и 1,1,2,3-тетрахлорпропена. Повышение температуры и увеличение соотношения $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}/\text{C}_3\text{Cl}_6$ благоприятствует выходу $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{H}_2$. Как видно из табл. 9, можно провести реакцию как с образованием $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{H}$ в качестве основного продукта (опыт 2), так и с преимущественным получением $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{H}_2$ (опыты 3 и 4). Ступенчатое течение процесса подтверждено тем, что 1,1,2,3,3-пентахлорпропен способен в тех же условиях восстанавливаться до 1,1,2,3-тетрахлорпропена (опыт 5). Попытки осуществить восстановление перхлорпропена посредством $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}(\text{N}_2)_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$ в среде изопропанола дали отрицательные результаты [36].

3. Меркаптаны

Меркаптаны как доноры водорода представляют особый интерес благодаря их доступности, возможному разнообразию строения и, в особенности, легкости гомолиза связи $\text{S}-\text{H}$.

На широком круге примеров — для CCl_4 , α, α, α -трихлор-, $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов и $\alpha, \alpha, \alpha, \beta, \omega$ -пентахлорпентана — исследовано взаимодействие полихлоралканов с различными меркаптанами в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ [39—41]. Результаты восстановления 1,1,1,7-тетрахлоргептана *n*-бутил- или бензилмеркаптаном в присутствии перечисленных КМ представлены в табл. 10. И в этой серии $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ оказался неэффективным (опыт 8), а $\text{W}(\text{CO})_6$ — малоэффективным (опыты 4 и 7). Выявилось существенное различие между системой $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{R}'\text{SH}$ и аналогичными системами с $\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. В первом случае реакция имеет выраженный цепной характер и выход RCCl_2H в молях на 1 моль КМ доходит до 16 (опыт 1), в то время как для двух других систем этот выход близок к 1. С увеличением мольного соотношения $[\text{KM}] : [\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{CCl}_3]$ до 0,5 достигается удовлетворительный выход 1,1,7-трихлоргептана (опыты 9 и 10). Увеличение мольного соотношения $[\text{R}'\text{SH}] : [\text{RCCl}_3]$ от 3:1 до 9:1 (опыты 2 и 5, а также 3 и 6) не влияет на выход восстановленного продукта. Четыреххлористый углерод гладко восстанавливается $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в сочетании с бутилмеркаптаном [40]. Та же система в тех же условиях не восстанавливает хлороформа [40]. Во всех случаях восстановление RCCl_3 идет селективно до RCCl_2H . На ряде примеров показано, что рассматриваемый процесс подчиняется уравнению:



Испытаны в качестве доноров водорода следующие меркаптаны: $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ [39—41], $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{SH}$ [39, 41], *трет*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$ [39, 41] и $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ [39].

Восстановление 1,1,1,7-тетрахлорептана меркаптанами в присутствии КМ
(140° С, 3 ч) [39, 41]

№ п/п	КМ	$[\text{Cl}(\text{CH}_2)_6\text{CCl}_3]:[\text{R}'\text{SH}]:[\text{KM}]$	F, %	Выход, %	Q
<i>n</i>-C₄H₉SH					
1	Fe(CO) ₅	1 : 3 : 0,05	86	83	16,6
2	Mn ₂ (CO) ₁₀	1 : 3 : 0,05	10	10	2,0
3	Mo(CO) ₆	1 : 3 : 0,05	13	12	2,4
4	W(CO) ₆	1 : 3 : 0,05	9	7	1,4
5	Mn ₂ (CO) ₁₀	1 : 9 : 0,05	13	10	2,0
6	Mo(CO) ₆	1 : 9 : 0,05	18	11	2,2
7	W(CO) ₆	1 : 9 : 0,1	7	6	0,6
8	Fe ₂ (CO) ₁₀	1 : 3 : 0,1	3	1*	—
9	Mn ₂ (CO) ₁₀	1 : 3 : 0,5	70	63*	1,2
10	Mo(CO) ₆	1 : 3 : 0,5	46	42*	0,8
11	Fe ₂ (CO) ₆ (SC ₂ H ₅) ₂	1 : 2,5 : 0,02	—	80	33
C₆H₅CH₂SH					
12	Fe(CO) ₅	1 : 3 : 0,14	90	69*	4,9
13	Mn ₂ (CO) ₁₀	1 : 3 : 0,51	86	68*	1,3
14	Mo(CO) ₆	1 : 3 : 0,49	60	17*	0,3

* Образуется также 1,1,7-трихлорептен-1 с выходами 1—3% (опыты 8, 9, 10), 16% (опыт 12), 7% (опыт 13), 26% (опыт 14).

ТАБЛИЦА 11

Восстановление CCl₃CHCl(CH₂)₃Cl (IV) и CCl₃CH₂CH(CH₃)CH₂CH₂Cl (V)
***n*-бутилмеркаптаном в присутствии КМ (140° С, 4 ч) [41]**

№ п/п	КМ	Соединение	$[\text{RCCl}_2]:[\text{n-C}_4\text{H}_9\text{SH}]:[\text{KM}]$	F, %	Выход RCHCl ₂ , %
1	Fe(CO) ₅	(IV)	1 : 2,7 : 0,15	100	51*
2	Fe(CO) ₅	(IV)	1 : 5,6 : 0,18	100	53*
3	Mn ₂ (CO) ₁₀	(IV)	1 : 2,7 : 0,48	66	42*
4	Fe(CO) ₅	(V)	1 : 2,7 : 0,15	100	68**
5	Mn ₂ (CO) ₁₀	(V)	1 : 2,8 : 0,50	77	59

* Получен также Cl(CH₂)₃CH=CCl₂ (VII) — 42% (опыт 1), 30% (опыт 2) и 19% (опыт 3), а также Cl(CH₂)₃CCl=CCl₂ (VIII) — 4—5% (опыты 1 и 2);

** получен также CH₃CHClCH₂CH(CH₃)CH=CCl₂ (X) — 18%.

Лучшие результаты получены с бутилмеркаптаном; применение других меркаптанов, в частности бензилмеркаптана, ведет к увеличению выхода побочных продуктов (ср. опыты 1, 9, 10 с опытами 12—14). Восстановление других α,α,ω-тетрахлоралканов (число углеродных атомов в молекуле 3, 5, 9), а также 1,1,1-трихлорептана [41] приводит к результатам, сходным с полученными для 1,1,1,7-тетрахлорептана.

Особо следует остановиться на реакциях 1,1,1,2,5-пентахлорпентана (IV) и 1,1,1,5-тетрахлор-3-метилгексана (V) (табл. 11). Как было указано выше, α,α,α,β-тетрахлор- и α,α,α,β,β-пентахлоралканы в реакциях с КМ и изопропанолом претерпевают два типа превращений — восстановление и дехлорирование. Из табл. 11 видно, что соединение (IV) при взаимодействии как с Fe(CO)₅, так и с Mn₂(CO)₁₀ в присутствии бутилмеркаптана также образует продукты восстановления (VI) и дехлорирования (VII) с сопоставимыми выходами. В реакции соединения (V), содержащего в α-положении боковую метильную группу, с Fe(CO)₅ и C₄H₉SH наряду с продуктом восстановления (IX) образуется продукт дегидрохлорирования (X) с существенным выходом. В присутствии Mn₂(CO)₁₀ дегидрохлорирование не идет.

Следует отметить, что комплекс карбонила железа, содержащий RS-лиганды — Fe₂(CO)₆(SC₂H₅)₂ — в сочетании с *n*-бутилмеркаптаном является системой столь же эффективной, как система Fe(CO)₅ и *n*-бутилмеркаптан (табл. 10, опыты 1 и 11).

4. Третичные амины и амиды

В качестве доноров водорода в системах $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + третичный амин испытаны триэтиламин, диметиланилин (ДМА), пиридин и хинолин (табл. 12). На примере реакции с 1,1,1-трихлороктаном (табл. 12) показано, что диметиланилин (опыты 1, 2, 6 и 7) и триэтиламин (опыт 3) активны, а пиридин (опыт 4) и хинолин (опыт 5), как и следовало ожидать, неактивны в качестве доноров водорода в изучаемых реакциях.

Преимуществом данной системы является возможность восстановления трихлорметильных соединений, содержащих заместители, не инертные к кислой среде. Так, 1,1,1-трихлор-5-ацетоксипентан восстановлен действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + диметиланилин с образованием 1,1-дихлор-5-ацетоксипентана с выходом 66% (опыт 6). Гладко восстанавливается также 1,1,1-трихлор-5-этоксипентан (опыт 7).

В работе [35] на примере восстановления 1,1,1-трихлорпропана системой $\text{Fe}(\text{CO})_5$ + ДМА выяснены химические превращения диметиланилина в изучаемом процессе. Оказалось, что основным продуктом превращения ДМА является диамин $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (XI). С небольшим выходом образуются также димер $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5$ (XII) и тример $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, а также метиланилин. Высказано предположение, что первона-

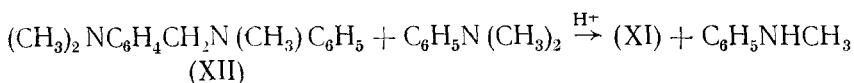
ТАБЛИЦА 12

Восстановление трихлорметильных соединений RCCl_3 третичными аминами в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (130–140° С)

№ п/п	R	Амин	$[\text{RCCl}_3]:[\text{амин}]:[\text{Fe}(\text{CO})_5]$	τ	Выход, %	Ссылки
1	CH_3CH_2	ДМА	1 : 2,5 : 0,04	18*	68	[35]
2**	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	ДМА	1 : 10,8 : 0,075	18	67	[1]
3**	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	1 : 17 : 0,120	18	69	[1]
4**	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	пиридин	1 : 11 : 0,075	18	12	[1]
5**	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$	хинолин	1 : 10,9 : 0,076	18	7	[1]
6	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_4$	ДМА	1 : 2 : 0,046	5	66	[35]
7	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4$	ДМА	1 : 2 : 0,073	10	61	[35]

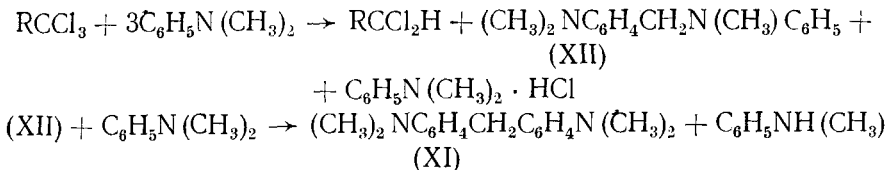
* Реакцию вели до полной конверсии исходного RCCl_3 (ГЖХ-анализ); ** опыты проведены в среде хлороформа.

чально образуется соединение (XII), которое по данным [42] превращается в (XI) и метиланилин:



Действительно, в специальном опыте было показано, что нагревание (XII) с ДМА в присутствии хлоргидрата диметиланилина при 140° (т. е. в условиях опытов по восстановлению) приводит к образованию (XI) [35]. На основании сказанного выше можно описать восстановление *гем*-трихлорметильного соединения действием ДМА + $\text{Fe}(\text{CO})_5$ схемой 2:

Схема 2



Таким образом, экспериментально доказано, что донорами водорода в исследуемых процессах действительно являются третичные амины, содержащие алкильные заместители. Как видно из схемы 2, наряду с дихлорметильным соединением образуется эквивалентное количество хлоргидрата взятого амина. Образование твердого хлоргидрата амина,

**Восстановление полихлоралканов RCCl_3 действием ДМФА
в присутствии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ($135\text{--}145^\circ\text{C}$, 3—4 ч)**

№ п/п	R	[RCCl ₂]:[ДМФА]:[Fe(CO) ₅]	F, %	Выход, %	Ссылки
1	Cl(CH ₂) ₂	1 : 3 : 0,1	76	24	[17]
2	Cl(CH ₂) ₄	1 : 1 : 0,08	11	7*	[25]
3	n-C ₆ H ₁₃ CHClCH ₂	1 : 1 : 0,15	72	28**	[28]

* Образуется также $\text{CHCl}_2(\text{CH}_2)_3\text{CHCl}_2$ с выходом 1,7%; ** образуются также продукты 1,5-Н-, 1,6-Н-, 1,7-Н- и 1,8-Н-перегруппировок, общий выход 33%.

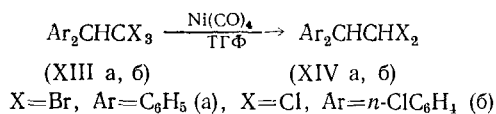
трудноотделимого от продуктов реакции, усложняет их выделение и служит препятствием для широкого использования третичных аминов в качестве компонентов восстановительной системы.

Система $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}$ активна в иницировании радикальных реакций, однако ДМФА — сравнительно мало эффективный донор водорода. Поэтому указанную систему удобно применять для изучения присоединения, теломеризации, перегруппировки радикалов в реакциях с участием трихлорметильных соединений, когда восстановление этих соединений становится побочным процессом [43].

Некоторые данные, полученные при исследовании реакций RCCl_3 с $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{ДМФА}$ приведены в табл. 13. Из таблицы видно, что даже в реакциях с высокой конверсией исходных полихлоралканов (опыты 1 и 3) и при мольном соотношении $[\text{RCCl}_3] : [\text{ДМФА}] = 1 : 3$ (опыт 1) выходы восстановленных соединений составляют 24—28%, а выход продуктов, образующихся перегруппировкой водорода в длинноцепочечных тетрачлоралканах, соизмерим с выходом восстановленных продуктов.

5. Тетрагидрофуран в сочетании с карбонилем никеля

Особое место среди КМ в качестве компонента восстановительной системы занимает карбонил никеля [44, 45]. Изучено восстановление SNaI_3 -группы в мягких условиях действием избытка Ni(CO)_4 в среде ТГФ (табл. 14). Восстановление трихлор- и трибромдиарилэтанов идет по следующей схеме:



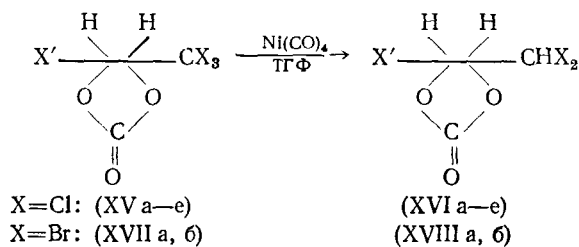
Наряду с *гем*-тригалогендиарилэтанами этим методом восстановлены *гем*-тригалогендиоксоланы. Эти лабильные соединения в избранных

ТАБЛИЦА 14

Восстановление CX_3 -группы действием $\text{Ni}(\text{CO})_4$ и ТГФ
(40°C , $[\text{RCX}_3] : [\text{ТГФ}] = 1 : 247$) [45]

№ п/п	RCX ₃	X'	[RCX ₃]:[Ni(CO) ₄]	τ	RCHX ₂	Выход, %
1	(XIIIa)	—	1:2	5	(XIVa)	86
2	(XIIIб)	—	1:2	48	(XIVб)	86
3	(XVa)	H	1:2	24	(XVIa)	38
4	(XVб)	Cl	1:2	48	(XVIб)	53
5	(XVв)	Br	1:2	48	(XVIв)	62
6	(XVг)	CN	1:5	28	(XVIг)	48
7	(XVд)	CO ₂ CH ₃	1:3,3	64	(XVIд)	70
8	(XVe)	OCH ₃	1:2	48	(XVIe)	59
9	(XVIIa)	Br	1:3	5	(XVIIIa)	69
10	(XVIIб)	CO ₂ CH ₃	1:2,5	2,5	(XVIIIб)	63
11	(XIX)	—	1:2,2	20	(XX)	60

условиях (40°С) дают *гем*-дигалогендиоксоланы, что открывает возможность перехода к альдегидосахарам.



Система $\text{Ni(CO)}_4 + \text{ТГФ}$ позволяет селективно восстанавливать CBr_3 -группу до CHBr_2 -группы (табл. 14, опыт 11). Так, 1,1,1,3-тетрабром-5-фенилпентан (XIX) восстанавливается с выходом 60% до 1,1,3-трибром-5-фенилпентана (XX). Восстановление CBr_3 -группы, активированной арильными заместителями (соединение XIIIa), идет в более мягких условиях с высоким выходом. При использовании других растворителей (изопропанол, диоксан, тетрагидротиофен, циклогексан, бензол) восстановление практически не идет. В случае проведения реакции в ДМФА продукт восстановления получен с небольшим выходом, реакция протекает сложно. Важным отличием восстановления в присутствии Ni(CO)_4 является использование двух-пятикратного избытка Ni(CO)_4 по отношению к тригалогенметильному соединению, что затрудняет использование этого метода в практике.

III. СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДРУГИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Кроме карбонилы металлов в качестве восстановителей использовались также хлориды металлов [46], $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [27, 46], $\text{RuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$ [47] в сочетании с донорами водорода (кремнегидриды, вторичные спирты). Полученные результаты приведены в табл. 15, 16. Как видно из табл. 15, хлориды Cu, Co, Cr и $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соче-

ТАБЛИЦА 15

Восстановление полихлорметанов (XCCl_3) комплексами и солями переходных металлов (СПМ) в сочетании с донорами водорода (НА) *

№ п/п	СПМ	НА	X	$[\text{XCCl}_3]:[\text{НА}]:$:[СПМ]	T, °C	τ	Выход, %		Ссылки
							CHCl_3	CH_2Cl_2	
1**	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Cl	1 : 0,5 : 0,005	140	5	85	2	[46]
2**	CoCl_2	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Cl	1 : 0,5 : 0,005	120	5	49	1	[46]
3**	$\text{CrCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Cl	1 : 0,5 : 0,005	140	10	69	3	[46]
4**	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Cl	1 : 0,5 : 0,005	75	10	58	2	[46]
5	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	Cl	1 : 3 : 0,0075	105	5	65	35	[27]
6	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	H	1 : 3 : 0,0075	145	5	—	93	[27]
7	$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	Cl	1 : 5 : 0,003	145	2,5	98	—	[47]

* Конверсия исходного полихлорметана 100%; ** выход рассчитан на $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$.

тании с триэтилсиланом восстанавливают CCl_4 до CHCl_3 с хорошими выходами, но не селективно — образуется также 1—3% CH_2Cl_2 , несмотря на избыток CCl_4 . Селективно и с количественным выходом идет восстановление как CCl_4 , так и α, α, α -трихлоралканов (табл. 16) под действием $\text{RuCl}_2[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3$ в сочетании с изопропанолом.

Для гидрогенолиза C—Cl -связи в CCl_4 часто применяются гидриды переходных металлов, в основном для доказательства наличия гидридного водорода в молекуле. В качестве восстановителя использовали, например, $\text{HMn(CO)}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ [48], $\text{MoH}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ [49]. Показано, что $\text{HMn(CO)}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ восстанавливает при комнатной температуре CCl_4 , взятый в большом избытке, до CHCl_3 , а последний в тех же условиях до CH_2Cl_2 с количественным выходом, считая на $\text{HMn(CO)}_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Ко-

Восстановление полихлорметанов RCCl_3 комплексами переходных металлов (КПМ) в сочетании с донорами водорода (НА)

№ п/п	КПМ	НА	R	$[\text{RCCl}_3]:[\text{НА}]:[\text{КПМ}]$	T, °C	τ	F, %	Выход, %	Ссылки
1	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cl_3SiH	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2$	1 : 1,3 : 0,0001	140	4,5	100	73	[2, 35]
2	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_4$	1 : 1,3 : 0,0001	145	3	100	92	[2]
3*	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	CHClC_3H_7	1 : 1 : 0,0075	145	5	72	40	[27]
4	$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	<i>n</i> - C_4H_9	1 : 9 : 0,002	150	3	98	колич.	[50]
5**	$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	<i>n</i> - C_6H_{13}	1 : 9 : 0,002	150	3	98	колич.	[50]
6**	$\text{RuCl}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_3$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	<i>n</i> - C_8H_{17}	1 : 9 : 0,002	150	3	98	колич.	[50]

* Образуется также $\text{CCl}_3=\text{CHC}_3\text{H}_7$ с выходом 15%; ** бензиловый спирт и циклогексанол также эффективны в этой реакции.

ординационно ненасыщенный $\text{MoH}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ восстанавливает CCl_4 ступенчато, при -10°C до CHCl_3 , а при 30° до CH_2Cl_2 . Однако реакции этого типа не имеют препаративного значения, так как требуют эквимольного количества гидроида металла.

Таким образом, установлено, что карбонилы переходных металлов — $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) при взаимодействии с трихлорметильными соединениями генерируют радикалы $\text{R}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$. $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в сочетании с донорами водорода гидрируют трихлорметильные соединения до дихлорметильных. Найдено, что $\text{Cr}(\text{CO})_6$ и $\text{W}(\text{CO})_6$ неэффективны в указанной реакции. Разработан новый радикально-цепной метод восстановления разнообразных трихлорметильных соединений (α, α, α -три-, $\alpha, \alpha, \alpha, \beta$ -тетра-, $\alpha, \alpha, \alpha, \gamma$ -тетра-, $\alpha, \alpha, \alpha, \omega$ -тетрахлоралканов, ДДТ и его аналогов, трихлорметильных соединений, содержащих функциональные группы).

IV. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР

Имеются многочисленные химические доказательства образования радикалов $\text{R}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ по схеме 3. Так, найдено, что константы передачи цепи в теломеризации CCl_4 с пропиленом при иницировании $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [51] и $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [52] совпадают с полученными при иницировании той же реакции перекисями.

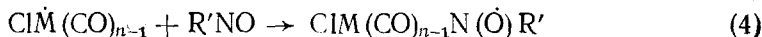
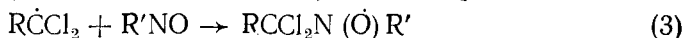
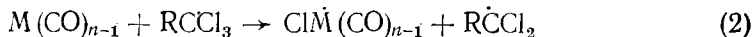
В работе [53] показано образование радикалов $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ при действии $\text{Mo}_2(\text{CO})_6$ ($\eta\text{-C}_5\text{H}_5$) $_2$ на CCl_4 . В реакции CCl_4 с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в отсутствие доноров водорода и непредельных соединений образуется CCl_3CCl_3 [54], что может быть рассмотрено как доказательство промежуточного образования радикалов $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$. Радикалы $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ и $\text{R}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$, полученные действием карбониллов металлов в сочетании с нуклеофилом на трихлорметильные производные, многократно фиксированы присоединением к олефинам и другим непредельным соединениям [5, 55].

Радикальный характер обсуждаемого восстановления группы CCl_3 в CHCl_2 -группу однозначно установлен методом ЭПР при исследовании фотохимического взаимодействия полихлоралканов, содержащих CCl_3 -группу, с карбонилами металлов, а также реакций некоторых доноров водорода с карбонилами металлов.

1. Реакции полихлоруглеводородов с карбонилами металлов

Некоторые данные, полученные с применением метода ЭПР в технике спиновых ловушек, представлены в табл. 17. Во всех случаях удалось идентифицировать нитроксильные радикалы $\text{RCCl}_2\text{N}(\dot{\text{O}})\text{R}'$ — спин-аддукты радикалов $\text{R}\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ с ловушкой $\text{R}'\text{NO}$ (опыты 1—4, 6, 8—10, 13—16), образование которых описывается уравнениями (1)—(3) схемы 3:

Схема 3



В ряде случаев удалось идентифицировать спин-аддукты металл-карбонильных металлцентрированных радикалов с ловушкой (опыты 5, 6—8, 11, 12) (уравнения (2) и (4) схемы 3).

Надежность отнесения сигналов спектров подтверждена литературными данными, а также встречным синтезом исследованных радикалов и их спин-аддуктов заведомыми методами (табл. 17, опыты 3, 4, 10, 14, 16). Так, радикалы, полученные под действием моноядерных карбониллов металлов Fe, Cr, Mo, W и биядерных карбониллов Mn и Re, образуют нитроксильные радикалы с ловушками α -фенил-трет-бутилнитроном (ФБН) [56, 57, 60], нитрозодуролом (НД) [57, 59, 60] и 2-метил-2-нитрозопропаном (МНП) [60] (табл. 17), (опыты 1, 2, 6, 8). Параметры спектров этих радикалов совпали с литературными данными [58, 64]. Кроме того показано, что параметры спектров нитроксильных радикалов, полученных при взаимодействии КМ с CCl_4 в присутствии НД, совпадают с параметрами радикалов, полученных встречным синтезом при фотохимическом взаимодействии гексаэтилдистанана [58] (опыт 3) или перекисью трет-бутила (ПТБ) [58] (опыт 4) с CCl_4 в присутствии НД.

В соответствии с известными закономерностями, из HCCl_3 с ПТБ получены радикалы $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ (опыт 10), а с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ радикалы $\dot{\text{S}}\text{NCl}_2$ (опыт 9). Их спин-аддукты с ФБН дали разные спектры [56]. При действии $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на CCl_4 и на HCCl_3 в присутствии МНП получен один и тот же спектр — спин-аддукта железосодержащего радикала (XXIII) (опыты 5, 11, 12).

Радикалы $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{Cl}_2$ получены двумя способами: действием $\text{Fe}(\text{CO})_5$ на $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ и реакцией перекиси бензоила с $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\cdot\text{SNCl}_2$. Параметры спектров ЭПР спин-аддуктов этих радикалов с ФБН одинаковы (опыты 13, 14).

Реакция $\text{CCl}_3\text{CHCl}_2$ с $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ в присутствии МНП дала дополнительную информацию, а именно, в нитроксиде (XXVIII), в соответствии с общей закономерностью [63—65], два атома β -хлора неэквивалентны (опыт 15). Тот же нитроксильный радикал получен встречным синтезом — отрывом водорода от $\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$ фенильными радикалами в присутствии МНП [63, 65]. Величины констант сверхтонких взаимодействий (СТВ) нитроксильных радикалов, полученных двумя способами, имеют одинаковые значения (опыты 15, 16).

Большая информация [59] получена в результате изучения радикалов, образовавшихся при действии $\text{Cr}(\text{CO})_6$ на CCl_4 в присутствии НД (опыт 6), 2,4,6-трис(трет-бутил)нитрозобензола (НБ) (опыт 7) и МНП (опыт 8). В этих опытах идентифицированы не только спин-аддукты радикалов $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ с ловушкой (опыты 6 и 8), но и спин-аддукты хромсодержащих радикалов (XXIV) и (XXV) (опыты 6 и 7). Кроме того, идентифицированы хромцентрированные радикалы $\text{ClCr}(\text{CO})_4(\text{ArNO})$ и $\text{Cl}^{153}\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{ArNO})$ (опыт 6), $\text{ClCr}(\text{CO})_4(\text{ONAr}')$ (опыт 7) и (XXVI) (опыт 8). Богатство информации в данном случае связано с тем, что в

Параметры спектров ЭПР радикалов, полученных фотохимическим взаимодействием полихлоралканов с карбонилами металлов в присутствии спиновых ловушек

№ п/п	Инициаторы	Полихлоралкан	Ловушка	Радикалы *	a_N , Гс	a_{Cl} , Гс	a_H , Гс	Ссылки
1	$Fe(CO)_5$, $Cr(CO)_6$ $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$ $Mn_2(CO)_{10}$	CCl_4	ФБН	$CCl_3CH(C_6H_5)N(\dot{O})C(CH_3)_3$ (XXI)	13,4	—	1,3	[56, 57]
2	$Cr(CO)_6$, $W(CO)_6$ $Mn_2(CO)_{10}$	CCl_4	НД	$CCl_3N(\dot{O})Ar$ (XXII)	10,7	1,3	—	[57]
3	$[(C_2H_5)_3Sn]_2$	CCl_4	НД	(XXII)	10,7	1,3	—	[58]
4	$[(CH_3)_3CO]_2$	CCl_4	НД	(XXII)	10,7	1,3	—	[58]
5	$Fe(CO)_5$	CCl_4	МНП	$ClFe(CO)_4N(\dot{O})C(CH_3)_3$ (XXIII)	15,9	0,9	—	[56]
6	$Cr(CO)_6$	CCl_4	НД	(XXII)	10,7	1,3	—	[58] [59]
				$ClCr(CO)_5N(\dot{O})Ar$ (XXIV)	13,7	—	—	
				$Cl\dot{C}r(CO)_4(ArNO)$	8,3	—	—	
				$Cl^{53}Cr(CO)_4(ArNO)^{**}$	8,3	—	—	
7	$Cr(CO)_6$	CCl_4	НБ	$ClCr(CO)_5ON\dot{A}r^I$ (XXV)	8,0	—	***	[59]
				$Cl\dot{C}r(CO)_4(ONAr^I)$	6,2	—	—	

ТАБЛИЦА 17 (окончание)

№ п/п	Инициаторы	Полихлоралкан	Ловушка	Радикалы *	$[a_N, \text{Гс}]$	$a_{Cl}, \text{Гс}$	$a_H, \text{Гс}$	Ссылки
8	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	CCl_4	МНП	$\text{Cl}^{53}\dot{\text{C}}\text{r}(\text{CO})_4[(\text{CH}_3)_3\text{CNO}]^{**}$ (XXVI) $\text{CCl}_3\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (XXVII)	7,3 12,5	— 2,2	— —	[59]
9	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	HCCl_3	ФБН	$\text{CHCl}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (XXI)	14,2	—	2,2	[56]
10	$(\text{Me}_3\text{CO})_2$	HCCl_3	ФБН	(XXI)	13,4	—	1,3	[56]
11	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	HCCl_3	МНП	(XXIII)	16,0	0,9	—	[56]
12	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$	МНП	(XXIII) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	15,9 14,2	0,9 —	— 7,2	[61]
13	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$	ФБН	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_2\text{CCl}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	13,8	—	1,7	[62]
14	$(\text{Me}_3\text{CO})_2$	$\text{HCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{H}$	ФБН	$\text{HCCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$	13,8	—	1,7	[63, 64, 65]
15	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{HCCl}_2\text{CCl}_3$	МНП	$\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{N}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (XXVIII)	12,8	4,5 и 1,0	—	[57]
16	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_2$	$\text{HCCl}_2\text{CCl}_2\text{H}$	МНП	(XXVIII)	12,8	4,5 и 1,0	—	[57]

* $\text{Ar} = 2,3,5,6-(\text{CH}_3)_4\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{Ar}^1 = 2,4,6-[(\text{CH}_3)_2\text{C}]_3\text{C}_6\text{H}_3$; ** $a_{53\text{Cr}} = 18,6 \text{ Гс}$; *** a_H для *meta*-положения.

Параметры спектров ЭПР радикалов, полученных фотохимическим или термическим взаимодействием карбониллов металлов (КМ) с донорами водорода (НА)

№ п/п	КМ	НА	Ловушка *	Радикал ^{2*}	a_N , Гс	Другие константы СТВ		Ссылки
						X	a_X , Гс	
1	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3 + \text{CCl}_4$	МНП	(XXVII) (XXVI) $\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{r}(\text{CO})_3[\text{ONC}(\text{CH}_3)_3]$ $\{\text{OP}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\}$ (XXIX)	12,5 7,3 7,3	Cl ^{53}Cr P	2,2 18,6 3,3	[59]
2	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	НБ	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiON}\dot{\text{A}}\text{r}^{\text{I}}$ (XXX) $(\text{C}_2\text{H}_5)_3^{29}\text{SiON}\dot{\text{A}}\text{r}^{\text{I}}$ (XXXI)	10,3 10,3 —	H-м H-м ^{29}Si	1,9 1,9 5,3	[67,68]
3	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH} + \text{CCl}_4$	НД	(XXII)	10,7	Cl	1,3	[67]
4	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH} + \text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{H}$	МНП	(XXVIII) ^{5*} $\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{r}(\text{CO})_4[\text{ONC}(\text{CH}_3)_3]^{6*}$ $\text{XC}\dot{\text{r}}(\text{CO})_4[\text{ONC}(\text{CH}_3)_3]^{7*}$	12,5 — 7,3 6,3	Cl(1) Cl(2) — —	4,3 1,1 — —	[67]
5	$\text{M}(\text{CO})_6$ (M = Cr, Mo, W)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	НБ	(XXX) + (XXXI)	10,3 —	H-м ^{29}Si	1,9 5,3	[67]
6	$\text{M}_2(\text{CO})_{10}$, (M = Mn, Re)	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$	НБ	(XXX) + (XXXI)	10,3 —	H-м ^{29}Si	1,9 5,3	[67]
7	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	<i>изо</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	НД МНП	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{N}(\dot{\text{O}})\text{Ar}$ (XXXII) $\text{HN}(\dot{\text{O}})\text{C}(\text{CH}_3)_3$ (XXXIII)	14,0 13,3	— H	— 11,8	[69]

8	$Mn_2(CO)_{10}$	$\mu_{30}-C_3H_7OH$	НД	$Mn(CO)_5N(\dot{O})Ar$ (XXXII) $HN(\dot{O})Ar$ (XXXIV)	16,1 14,0 12,8	Mn — H	8,9 — 12,0	[69]
9	$M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W)	$\mu_{30}-C_3H_7OH$	МНП НД	(XXXIII) (XXXII)	13,3 14,0	H —	11,8 —	[69]
10	$M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) $M_2(CO)_{10}$ (M=Mn, Re)	$OP[N(CH_3)_2]_3$	МНП	$OP[N(CH_3)_2]$ $N(CH_3)CH_2N(\dot{O})C(CH_3)_3$ (XXXV) (XXXIII)	14,5 — 13,3	N H P H	3,1 7,8 0,8 11,8	[69]
11	$M(CO)_6$ (M=Cr, Mo, W) $M_2(CO)_{10}$ (M=Mn, Re)	$OP[N(CH_3)_2]_3$	НД	$OP[N(CH_3)_2]_2$ $N(CH_3)CH_2N(\dot{O})Ar$ (XXXVI) (XXXIV)	13,5 — 12,8	N H(1) H(2) H	2,0 10,6 8,3 12,0	[69]
12	$Mn_2(CO)_{10}$	$OP[N(CH_3)_2]_3$	МНП НД	$OP[N(CH_3)_2]_3$ $Mn(CO)_4N(\dot{O})C(CH_3)_3$ (XXXVII) $OP[N(CH_3)_2]_3Mn(CO)_4N(\dot{O})Ar$ (XXXVIII)	16,6 17,3 —	Mn Mn P	11,7 12,7 2,1	[69]

ТАБЛИЦА 18 (окончание)

№ п/п	КМ	НА	Ловушка*	Радикал 2*	a_N , Гс	Другие константы СТВ		Ссылки
						Х	a_X , Гс	
13	$M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$)	$HC(O)N(CH_3)_2$	НД	$(CH_3)_2N(O^-)CH(\dot{O})NAr$ (XXXIX)	13,7	H	7,9	[69]
				$(CH_3)_2N(\dot{O})NAr$ (XL)	13,7	N	3,7	
14	$Cr(CO)_6$	$HC(O)N(CH_3)_2$	МНП	(XXXIII)	13,3	H	11,8	[69]
15	$Mo(CO)_6$	$HC(O)N(CH_3)_2$	МНП	$HC(O)N(CH_3)CH_2N(\dot{O})C(CH_3)_3$ (XLI)	15,3 —	N H(1) H(2)	2,4 10,2 9,1	[69]
16	$Mn_2(CO)_{10}$	$HC(O)N(CH_3)_2$	НД	$(CO)_5MnOC(H)N(CH_3)_2$ $N(\dot{O})Ar$ (XLII) (XXXIV)	13,7 12,8	H H	7,9 12,0	[69]
17	$Mn_2(CO)_{10}$	$HC(O)N(CH_3)_2$	МНП	$(CO)_5MnC(H)N(CH_3)_2$ $ON(\dot{O})Ar$ (XLIII) (XXXIII)	23,3 13,3	— H	— 11,8	[69]

* Обозначение ловушек см. в примечании к табл. 17; 2* Обозначения Ar и Ar¹ см. там же;

3* $g=1,9983$; 4* $g=1,9981$; 5* о неэквивалентности двух атомов водорода в XXVIII см. [65];

6* $g=1,9993$; 7* $g=1,9982$.

тех опытах, где была получена достаточная концентрация хромцентрированных радикалов (опыты 6, 8), в спектре ЭПР удалось идентифицировать квадруплет триплетов от ^{53}Cr , имеющего $J=3/2$ (содержание этого изотопа в природном хrome составляет 9,5%) [66]. Следует отметить, что при проведении реакции $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с CCl_4 образующиеся радикалы $\text{Cl}\dot{\text{C}}\text{r}(\text{CO})_5$ присоединяются к НД по атому азота с образованием спин-аддуктов (XXIV) (опыт 6), а к НБ — по атому кислорода с образованием радикала (XXV) (опыт 7). Отнесение сигналов спектра к радикалу (XXV) сделано с учетом данных, приведенных в работе [67].

2. Фотохимическое и термическое взаимодействие карбониллов металлов с донорами водорода

Исследовано взаимодействие моно- и биядерных карбониллов металлов с кремнегидридами, изопропанолом, гексаметилфосфотриамидом (ГМФА) и ДМФА. Эти доноры водорода в определенных условиях (УФ-облучение) не являются инертной средой для КМ. Методом ЭПР установлено, что при УФ-облучении реакция доноров водорода с КМ может протекать, по меньшей мере, по двум направлениям. Для ряда НА доказано, что они внедряются в координационную сферу карбонила металла, замещая СО-группу. Показано [59], что при реакции $\text{Cr}(\text{CO})_6$ с CCl_4 в присутствии МНП и ГМФА (табл. 18, опыт 1), наряду с образованием радикалов (XXVII) и (XXVI), идентифицированных и в отсутствие ГМФА (см. табл. 17, опыт 8), образуются радикалы (XXIX), полученные замещением СО-групп в карбониле металла на молекулы ГМФА и МНП. В реакции $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ с ГМФА в присутствии МНП и НД (опыт 12) идентифицированы спин-аддукты радикалов $\text{OR}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_3\dot{\text{Mn}}(\text{CO})_4$.

С другой стороны, некоторые НА при взаимодействии с КМ образуют гидриды карбониллов металлов [78]. Отрывом водорода от $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ (табл. 18, опыты 2, 5 и 6) [67, 68], *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (опыты 7—9), ГМФА (опыты 10, 11) получены радикалы $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\dot{\text{Si}}$ [67, 68], $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{ON}$ и $\text{OR}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2\text{N}(\text{CH}_3)\dot{\text{C}}\text{H}_2$ [69], идентифицированные в виде их спин-аддуктов с ловушками НБ, НД, МНП. Образование радикалов с неспаренным электроном на кремнии в реакциях $\text{M}(\text{CO})_n$ с $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiH}$ подтверждается сверхтонкой структурой (СТС) спектров ЭПР, вызванной расщеплением на ядрах изотопа ^{29}Si , обладающего магнитным моментом $J=1/2$ (содержание изотопа ^{29}Si в природном элементе 4,7%) [66].

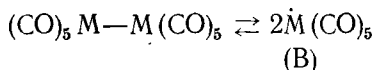
В реакции ДМФА с КМ образуются сложные смеси радикалов (опыты 13—17), в том числе радикал, полученный отрывом водорода от метильной группы ДМФА, идентифицированный в виде спин-аддукта с МНП (XLI) (опыт 15). Кроме того, идентифицированы спин-аддукты радикалов, которым приписано строение $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{N}}$ и $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{O}^-)\dot{\text{C}}\text{H}$ (опыт 13). Для реакций КМ с *изо*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, ГМФА и ДМФА предполагается промежуточное образование гидридов КМ, которые не идентифицированы; эти гидриды, по-видимому, в конечном счете передают водород на молекулу ловушки [69]. Действительно, идентифицированы спин-аддукты МНП с водородом (XXXIII) (опыты 7, 9, 10, 14, 17) и спин-аддукты НД с водородом (XXXIV) (опыты 8, 11, 16). Имеются работы, в которых описано образование гидридов переходных металлов при взаимодействии комплексов переходных металлов со спиртами [70, 71].

В ряде статей показана эффективность гидридных комплексов переходных металлов в качестве восстановителей (см., например, восстановление CCl_4 действием $\text{HMn}(\text{CO})_4\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ или $\text{MoH}_2(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2$ (на стр. 1139 данного обзора). Авторы приводят доводы в пользу радикального характера этих реакций.

На основании вышеприведенных данных можно рассмотреть механизм восстановления в целом, когда реагирующая система содержит трихлорметильное производное, КМ и НА.

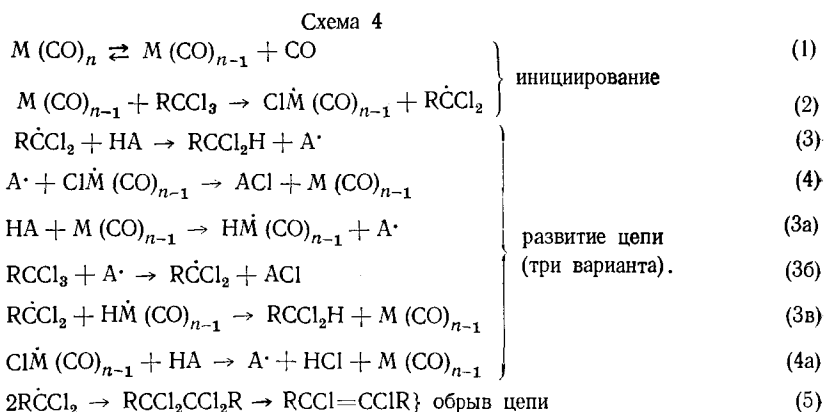
Однозначно установлен радикально-цепной механизм рассматриваемых реакций. Это означает, что схема реакции, как обычно, содержит три группы стадий — инициирование, развитие и обрыв цепи.

В общих чертах, без рассмотрения превращений НА, которое будет сделано ниже, инициирование состоит в диссоциации одноядерного карбонила металла с образованием координационно-ненасыщенных частиц $M(CO)_{n-1}$ (Б) и CO (реакция (1), схемы 3 и 4). Частицы (Б) отрывают хлор от $RCCl_3$ с образованием радикала $R\dot{C}Cl_2$ (стадия (2), схемы 3 и 4). В случае биядерных карбониллов Мп и Ре первоначальной стадией инициирования является диссоциация по схеме:



Радикалы (В) отрывают хлор от $RCCl_3$.

Обрыв цепи, как обычно, может идти многими путями. Экспериментально установлен один из возможных путей обрыва цепи. Найдено, что в процессе восстановления происходит рекомбинация части радикалов $R\dot{C}Cl_2$ с образованием $RCCl_2CCl_2R$, претерпевающего дехлорирование до $RCCl=CClR$, побочное образование которого доказано на многих примерах (стадия (5) схемы 4). Наиболее сложной частью схемы являются стадии развития цепи, на которых рождаются основные продукты реакции. Эти стадии, по-видимому, зависят от природы всех компонентов реакции и ее условий. Можно отметить, по меньшей мере, три типа развития цепи:



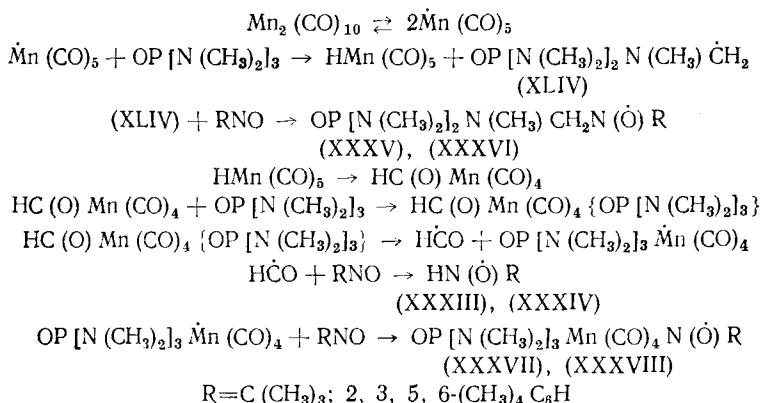
Во-первых, радикалы $R\dot{C}Cl_2$ могут отрывать водород непосредственно от НА (стадия (3)); цепь реакции ведет частица $M(CO)_{n-1}$ (стадия (4)). Во-вторых, радикалы $R\dot{C}Cl_2$ могут отрывать водород не от НА, а от гидроксида карбонила металла (стадия (3в)); цепь ведет та же частица $M(CO)_{n-1}$. Стадия (4а) отличается от стадий (3), (4) и (3а—в) тем, что $Cl\dot{M}(CO)_{n-1}$ реагирует с НА, причем образуются частицы $M(CO)_{n-1}$, ведущие цепь.

Химическими исследованиями установлено, что в процессе реакции от НА отрывается атом водорода с образованием продуктов окисления НА — ацетона, триэтилхлорсилана, дисульфидов $RSSR$, ди- и триамидов из изопропанола, кремнегидридов, меркаптанов и диметиланилина соответственно. Методом ЭПР однозначно показано, что этот отрыв происходит по радикальному типу, так как были идентифицированы радикалы $(CH_3)_2\dot{C}OH$ [69], $(C_2H_5)_3\dot{Si}$ [67, 68], $OP[N(CH_3)_2]N(CH_3)\dot{C}H_2$ [69], $HC(O)N(CH_3)\dot{C}H_2$ [69] соответственно из изопропанола, триэтилсилана, ГМФА и ДМФА.

Учитывая всю информацию, содержащуюся в полученных ЭПР-спектрах, ниже рассматриваются схемы реакций с включением стадий, описывающих превращения доноров водорода. На примере реакций

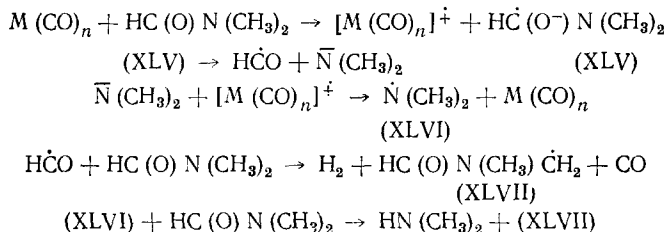
$Mn_2(CO)_{10}$ с ГМФА и реакций КМ с ДМФА приводим схемы 5 и 6, предложенные в работе [69]:

Схема 5



Радикалы (XLIV) получены независимым путем действием ПТБ на ГМФА и идентифицированы методом ЭПР с применением тех же ловушек [78], что и в схеме 3. Радикалы (XXXIII) — (XXXVIII) идентифицированы методом ЭПР.

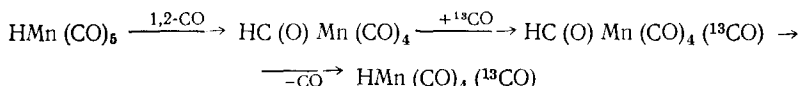
Схема 6



В случае реакции ДМФА с $Mn_2(CO)_{10}$, кроме того, образуются аддукты $Mn(CO)_5$ по карбонильной группе $(CO)_5MnCH(\dot{O})NMe_2$ (XLVIII) и $(CO)_5MnO\dot{C}HN(CH_3)_2$ (XLIX).

Радикалы (XLV) — (XLIX) зафиксированы методом ЭПР с применением МНП и НД в качестве спиновых ловушек (см. табл. 18, опыты 13—17).

Следует отметить, что предположение об образовании в схемах 5 и 6 формильных радикалов $H\dot{C}O$, не идентифицированных в работе [69], имеет литературные аналогии. Так, авторы [71, 72] считают, что обмен карбонильной группы в $HMn(CO)_5$ на ^{13}CO идет через 1,2-миграцию CO-группы с последующим ее выбросом из перегруппированной молекулы



Это аналогично образованию $HC(O)Mn(CO)_4$ на одной из стадий схемы 3.

Авторы работы [73] предположили, что при винильной полимеризации, инициируемой $HMn(CO)_5$, также могут образоваться радикалы $H\dot{C}O$ в результате 1,2-миграции CO-группы с последующим отщеплением формильного радикала.

Полученные данные показывают, что взаимодействие КМ с донорами водорода имеет радикальный характер. Механизм его весьма сложен и зависит как от природы КМ, так и от строения НА. Естественно предположить, что помимо реакций, указанных в схемах 5 и 6, промежуточно образующиеся радикалы в системе трихлорметильное производное + КМ + НА могут вступать и в другие реакции. Показано, что КМ в

изучаемых системах взаимодействуют не только с трихлорметильными производными, но и с НА и таким образом участвуют как в стадии инициирования, так и в стадиях развития цепи. В то время как все изученные монокарбонилы Fe, Cr, Mo, W и биядерные карбонилы Mn и Re способны отрывать Cl от CCl_3 -группы, т. е. участвовать в стадии инициирования, успешное восстановление CCl_3 в CHCl_2 -группу возможно осуществить только с $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Очевидно, это объясняется затруднениями на других стадиях процесса. В частности, имеется существенная разница в способности к карбонилированию между соединениями Mn и Re; для соединений Mn карбонилирование идет гораздо легче [74—77] (ср. стадию (4) схемы 3).

* *

*

Таким образом, в данном обзоре рассмотрен принципиально новый радикально-цепной метод восстановления трихлорметильных соединений до дихлорметильных под действием карбониллов железа, молибдена и марганца в сочетании с донорами водорода. Методом ЭПР в технике спиновых ловушек, а также химическими исследованиями экспериментально подтверждены стадии ряда радикальных превращений в системах $\text{RCCl}_3 + \text{KM} + \text{HA}$. Показано, что карбонилы железа, молибдена и марганца при взаимодействии с трихлорметильными соединениями в присутствии доноров водорода участвуют не только в стадии инициирования (образование RCCl_2), но и на дальнейших стадиях получения дихлорметильных соединений. Найдено, что карбонилы металлов взаимодействуют не только с трихлорметильными соединениями, но и с донорами водорода (спирты, кремнегидриды, ДМФА) по радикальному механизму.

Рассмотренные схемы процесса важны не только для понимания и управления реакцией восстановления CCl_3 - в CHCl_2 -группу, но и для более сложных систем. В частности, реакции цепного радикального присоединения и теломеризации для систем трихлорметильное соединение + KM + нуклеофильный соинициатор + непредельное соединение должны содержать ряд стадий, сходных с охарактеризованными в данном обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чуковская Е. Ц., Камышова А. А., Фрейдлина Р. Х. Журн. орг. химии, 1967, т. 3, с. 1358.
2. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1967, т. 175, с. 1301.
3. Фрейдлина Р. Х., Белявский А. Б. Там же, 1959, т. 127, с. 1027.
4. Фрейдлина Р. Х., Белявский А. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1961, с. 177.
5. Чуковская Е. Ц., Гасанов Р. Г., Кандрор И. И., Фрейдлина Р. Х. ЖВХО им. Менделеева, 1979, т. 24, с. 161.
6. Julia M., Thuillier G., Saussine L. J. Organomet. Chem., 1979, v. 177, p. 211.
7. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Чуковская Е. Ц., Хорлина М. Я., Кренцель Б. А., Ильина Д. Е., Круглова Н. В., Маянц Л. С., Гасанов Р. Г. Методы элементоорганической химии. Хлор. Алифатические соединения. М.: Наука, 1973, гл. IV, V, XI.
8. Starks Ch. M. Free Radical Telomerisation. N. Y.: Academic Press, 1974.
9. Несмеянов А. Н., Захаркин Л. И., Кост Т. А. Изв. АН СССР. Отд. хим. наук, 1955, с. 657.
10. Пат. Великобритании, 652768 (1951); С. А., 1952, v. 46, 1577.
11. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1973, т. 212, с. 382.
12. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Кузьмина Н. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, 354.
13. Chikovskaya E. C., Freidlina R. Kh., Kuzmina N. A. Synthesis, 1983, p. 773.
14. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 2343.
15. Freidlina R. Kh., Teren'ev A. B. In: Advances in Free Radical Chemistry, v. 6, London: Heyden, 1980, p. 11.
16. Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 890.
17. Васильева Т. Т., Круглова Н. В., Тарасова Т. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1543.
18. Круглова Н. В., Скокова Т. Н. Там же, 1983, с. 867.
19. Васильева Т. Т., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1976, с. 2373.
20. Кузьмина Н. А., Жирюхина Н. П., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1981, с. 2090.

21. Киселева Л. Н., Рыбакова Н. А., Кузьмина Н. А., Васильева Т. Т., Достовалова В. И. Там же, 1981, с. 2095.
22. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1969, т. 188, с. 1073.
23. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Рожкова М. А., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1345.
24. Чуковская Е. Ц., Рожкова М. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1582.
25. Васильева Т. Т., Гончарова Л. Н., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1977, с. 1182.
26. Васильева Т. Т., Круглова Н. В., Достовалова В. И., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1978, с. 1856.
27. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А. Там же, 1969, с. 472.
28. Рыбакова Н. А., Киселева Л. Н. Там же, 1981, с. 1636.
29. Katz M. G., Horowitz A., Rajbenbach L. A. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, p. 2354.
30. Downie M., Lee J. B. Tetrahedron Letters., 1968, p. 4951.
31. Hirao T., Kohno S., Ohahira Y., Agawa T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1983, p. 56.
32. Кузьмина Н. А., Чуковская Е. Ц., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1206.
33. Rühlman K. Z. Chem., 1956, p. 130.
34. Круглова Н. В., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 388.
35. Фрейдлина Р. Х., Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Камышова А. А. Там же, 1968, с. 1319.
36. Чуковская Е. Ц., Кузьмина Н. А., Блинова Н. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1984, с. 2061.
37. Ladd E. C., Sargent H. Пат. США 2688043 (1954); С. А., 1955, v. 49, 13287.
38. Prins H. J. Rec. Trav. Chim., 1949, v. 69, p. 419.
39. Петрова Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, с. 1574.
40. Петрова Р. Г., Кандрор И. И. Там же, 1973, с. 2340.
41. Петрова Р. Г., Чуркина Т. Д., Голикова И. А., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1983, с. 1816.
42. Braun J., Kruber O. Ber., 1913, B. 46, S. 3952.
43. Freidlina R. Kh., Chukovskaya E. C. Synthesis, 1974, p. 484.
44. Kunieda T., Tamura T., Takizawa T. Chem. Commun., 1972, 885.
45. Kunieda T., Tamura T., Takizawa T. Chem. Pharm. Bull., 1977, v. 25, p. 1749.
46. Nagai Y., Matsumoto H., Yagihara T., Morishita K. J. Chem. Soc. Japan, Ind. Sect., 1968, v. 71, p. 1112; С. А., 1969, v. 70, 4187.
47. Sasson Y., Rempel G. L. Tetrahedron Letters, 1974, p. 3221.
48. Booth B. L., Shaw B. L. J. Organomet. Chem., 1972, v. 43, p. 369.
49. Nakamura A. Ibid., 1979, v. 164, p. 183.
50. Sasson Y., Rempel G. L. Synthesis, 1975, p. 448.
51. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 199.
52. Григорьев Н. А., Туманская А. Л., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1982, с. 1122.
53. Davis R., Groves J. F. J. Organometal. Chem., 1981, v. 215, p. 23.
54. Gustorf E. K., Jut M. J., Huhn H., Schenck G. O. Angew. Chem., 1963, B. 75, S. 1120.
55. Фрейдлина Р. Х., Величко Ф. К., Терентьев А. Б. Успехи химии, 1984, с. 370.
56. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1977, т. 235, с. 1309.
57. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1979, т. 246, с. 111.
58. Terabe S., Kurita K., Konaka R. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1973, p. 1252.
59. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1980, т. 254, с. 113.
60. Гасанов Р. Г., Иванова Л. В., Фрейдлина Р. Х. Там же, 1980, т. 255, с. 1156.
61. Васильева Т. Т., Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1290.
62. Фрейдлина Р. Х., Гасанов Р. Г., Григорьев Н. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 242, с. 354.
63. Разуваев Г. А., Абакумов Г. А., Черкасов В. К. Там же, 1973, т. 212, с. 374.
64. Sattaggi C. M., Holman R. J., Perkins M. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1972, p. 501.
65. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2242.
66. Вертц Дж., Болтон Дж. Теория и практика приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975, с. 510.
67. Terabe S., Konaka R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 369.
68. Гасанов Р. Г., Фрейдлина Р. Х. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2178.
69. Гасанов Р. Г. Там же, 1985, в печати.
70. Chaff J., Shaw B. L., Field A. E. J. Chem. Soc., 1964, p. 3466.
71. Berry A., Brown T. L. J. Organomet. Chem., 1971, v. 33, p. C67.
72. Wojcicki A. Adv. Organometal. Chem., 1973, v. 11, p. 87.
73. Bamford C. H., Mullic S. U. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1978, v. 74, p. 1634.
74. Berke H., Hoffman R. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 7224.
75. Byers B. H., Brown T. L. J. Organomet. Chem., 1977, v. 127, p. 181.
76. Byers B. H., Brown T. L. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 947.
77. Гасанов Р. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1134.
78. Krusic P. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2131.