

УДК 547.512

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ КАРБЕНЫ

Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Хлебников А. Ф.

Рассмотрено электронное и пространственное влияние заместителей при кратной связи и присутствия гетероатома в молекуле на реакционную способность соединений по отношению к галогенкарбенам. Обсуждены механизмы взаимодействия карбенов с ординарными связями. Сообщаются сведения о новых методах генерации галогенкарбенов.

Библиография — 140 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1122
II. Реакции с ненасыщенными соединениями	1122
III. Реакции с насыщенными углеводородами	1129
IV. Реакции с соединениями, содержащими гетероатомы	1131
V. Способы генерации галогенсодержащих карбенов	1140

I. ВВЕДЕНИЕ

Галогенкарбены используются чаще, чем другие карбены, что связано как с их относительной доступностью, так и с синтетическим значением галогенциклогептанов и других соединений, получаемых с помощью галогенкарбенов. Эта группа карбенов по степени изученности термодинамических свойств, исследования их строения методами квантовой химии и изучения простейших газофазных реакций уступает лишь метилену и отчасти фенилкарбенам.

В последние годы показано, что все моно- и дигалогенкарбены в основном состояниях синглетны. По данным неэмпирических расчетов разность энергий синглетного и триплетного состояний карбена составляет (кДж/моль , в скобках экспериментальные значения): CH_2 — 46 (—38) [1]; CHF 55 ± 8 (< 63); CHCl 23 ± 8 ; CHBr 17 ± 8 [2]; CF_2 205; CCl_2 71; CBr_2 46 [3]. Экспериментально определены энталпии образования ΔH_f° (синглет) ряда карбенов (кДж/моль): CH_2 425 ± 2 ; CF_2 -180 ± 8 ; CClF 46 ± 4 ; CCl_2 238. Укажем также потенциалы ионизации тех же карбенов (эВ): CH_2 (триплет) 10,396; CF_2 $12,24 \pm 0,01$; CFCI ($10,9 \pm 0,3$); CCl_2 9,76 [4]. Имеется значительное число работ, в которых экспериментально определено или рассчитано геометрическое строение галогенкарбенов [1—4].

В данном обзоре рассмотрены вопросы реакционной способности галогенкарбенов, генерированных в жидкой фазе, а именно влияние электронных и пространственных факторов, а также влияние гетероатома в субстрате на скорость реакций. Приведены данные о новых методах генерации галогенкарбенов.

II. РЕАКЦИЯ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Этот процесс исследован наиболее подробно. Взаимодействие галогенкарбенов с ненасыщенными соединениями приводит к галогенсодержащим напряженным циклическим системам, которые могут быть использованы в качестве синтонов в органическом синтезе. С другой стороны, эта реакция является простейшим хелатропным процессом, а потому привлекает внимание химиков-теоретиков.

1. Влияние электронных эффектов

Для определения относительной реакционной способности двойных связей по отношению к галогенкарбенам уже в первых исследованиях применяли метод конкурентных реакций. Установлено, что относительные константы скорости коррелируют с σ^+ -константами заместителей в ароматическом ядре для реакций дихлоркарбена с замещенными в ядре стиролами ($-0,42$) [5], 1-арил ($-0,42$) [6] и 2-арил-1,3-бутадиенами ($-0,36$) [7], 2-арилпропенами ($-0,38$) [8], 2-арил-1-бутенами ($-0,37$) [7], метиловыми эфирами замещенных коричных кислот ($-0,33$) и арилidenанилинами ($-0,36$) [9]. Тип корреляционного уравнения и отрицательный знак ρ -константы (даны выше в скобках) указывают на такое переходное состояние, в котором реакционный центр заряжен положительно и находится в прямом полярном сопряжении с заместителем.

При взаимодействии с диеновыми, триеновыми и тетраеновыми углеводородами дихлоркарбен присоединяется по концевой кратной связи. Ее активность в ряду 1,3-бутадиен ($0,48$), транс-1,3,5-гексатриен ($1,27$), стирол ($1,0$), 1-фенил-1,3-бутадиен ($1,87$), 1-фенил-1,3,5-гексатриен ($2,02$), 1-фенил-1,3,5,7-октатетраен ($2,02$), 2-фенил-1,3-бутадиен ($4,38$) хорошо коррелирует с величинами энергии локализации метиленового углеродного атома (L_r^+), рассчитанными методом ССП ППП как разность энергии π -электронов углеводорода и карбкатиона, образующегося из него при удалении фрагмента CH_2 [10, 11].

$$\lg k_{\text{отн}}^{\text{CCl}_2} = -(0,57 \pm 0,05) L_r + 11,7; r = 0,978; s = 0,07, n = 7$$

Аналогичные корреляции с величинами потенциалов ионизации (ПИ) наблюдаются для сопряженных углеводородов ($\lg k = 4,53 - 0,53$ ПИ; $r = 0,99$) и для несопряженных углеводородов ($\lg k = 10,17 - 1,05$ ПИ; $r = 0,99$).

Для оценки селективности карбена Мосс предложил индекс селективности карбена m_{CXY} (относительно дихлоркарбена), рассчитываемый по уравнению (1) [12].

$$m_{\text{CCl}_2}^{\text{CXY}} = \lg (k_i/k_0)^{\text{CXY}} / \lg (k_i/k_0)^{\text{CCl}_2}. \quad (1)$$

Величины m_{CXY} можно рассчитать из величин σ_r^+ и σ_i заместителей при карбеновом центре по уравнению (2) [13, 14].

$$m_{\text{CXY}} = -1,10 \sum_{\text{XY}} \sigma_r^+ + 0,53 \sum_{\text{XY}} \sigma_i - 0,31. \quad (2)$$

Селективность карбена растет при увеличении π -донорного и σ -акцепторного эффектов заместителей при карбеновом центре (табл. 1). При $m_{\text{CXY}} \leq 1,5$ карбен проявляет электрофильные свойства (дигалокарбены). Карбены с нуклеофильными свойствами (диметоксикарбен, диметиламино(метокси)карбен) имеют индекс селективности $\geq 2,2$. Карбены, имеющие $1,5 < m_{\text{CXY}} < 2,2$, амби菲尔ны: они реагируют как электрофильные частицы с нуклеофильными олефинами и как нуклеофилы с электрофильной двойной связью. К таким карбенам относятся метоксихлоркарбен [15, 16], феноксихлоркарбен [17, 18], феноксифторкарбен [19], метоксифторкарбен [13, 14].

Зависимость селективности карбена от ряда олефинов, выбранных для ее определения, показана для реакции дигалогенкарбенов с алкилэтilenами и стиролами [5]. Дифтор- и фторхлоркарбены в реакциях с алкилэтilenами проявляют большую селективность, чем дихлоркарбен, а в реакциях с ядернозамещенными стиролами, напротив, меньшую (табл. 1).

Шёллер и соавт. [24—26] в рамках одноэлектронной теории возмущений показали, что индекс селективности S может быть определен по следующим уравнениям:

$$S \equiv \partial(\Delta E) / \partial \Delta = \partial(\delta E_I + \delta E_{II}) / \partial \Delta. \quad (3)$$

где $\delta E_1 = \langle \pi | H | p \rangle^2 \cdot (E_p - E_\pi)^{-1}$; $\delta E_{\text{II}} = \langle \sigma | H | \pi^* \rangle^2 \cdot (E_\sigma - E_{\pi^*})^{-1}$; E_σ , E_p , E_π , E_{π^*} — энергии, соответствующие ВЗМО и НСМО карбена и олефина. Индексы селективности, рассчитанные по уравнению (3), приведены в табл. 1. Полученные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными и данными, рассчитанными по уравнению (2). В случае фенилгалогенкарбенов хорошее соответствие получено для конформации, в которой бензольное ядро повернуто на 90° (значения в скобках). Применение метода возмущения молекулярных орбиталей позволяет рассчитать индекс селективности карбена по уравнению (4):

$$m_{\text{CXY}} = d^x d^y \Delta_{i_0}^{\text{CXY}} / \Delta_{i_0}^{\text{CCl}_2}. \quad (4)$$

d^x , d^y — эмпирические константы заместителей при карбеновом центре; $\Delta_{i_0}^{\text{CXY}} = (\varepsilon_{\text{ВЗМО}}^i - \varepsilon_{\text{НСМО}}^{\text{CXY}})^{-1} = (\varepsilon_{\text{ВЗМО}}^0 - \varepsilon_{\text{НСМО}}^{\text{CXY}})^{-1}$; $\varepsilon_{\text{ВЗМО}}$, $\varepsilon_{\text{НСМО}}$ — орбитальные энергии соответственно ВЗМО i -го и стандартного олефина и НСМО карбена (табл. 1).

Расчеты, выполненные неэмпирическими методами, подтвердили зависимость селективности карбена от взаимного расположения граничных орбиталей карбена и олефина [13]. Для электрофильных карбенов основной вклад вносит взаимодействие вакантной p -орбитали карбена с

ВЗМО (π) олефина, для нуклеофильных — ВЗМО (σ) карбена с НСМО (π^*) олефина. Для амби菲尔ных карбенов на селективность заметно влияют заместители у кратной связи олефина: электронодонорные заместители способствуют проявлению карбеном электрофильных свойств, а электроноакцепторные — нуклеофильных.

Предпринятое Гизе и соавт. [27—29] систематическое изучение селективности дигалокарбенов при различных температурах показало, что селективность дихлоркарбена по отношению к паре 2,3-диметил-2-бутен/2-метилпропен не изменяется, а для других карбенов она зависит от температуры (рис. 1). При $90 \pm 10^\circ\text{C}$ селективность всех дигалокарбенов одинакова, а при более высокой температуре фторсодержащие карбены оказываются менее селективными, чем другие карбены, а дубромкарбен — более селективен. Таким образом, для выбранной пары олефинов реакция с дихлоркарбеном может быть отнесена к изоэнталпийной серии. В сравнении с этим для дубромкарбена энталпия активации в реакции с изобутеном больше, чем в реакции с тетраметилэтиленом ($\Delta\Delta H^\ddagger = 6 \text{ кДж/моль}$). Для дифторкарбена, напротив, энталпия активации в реакции с изобутеном меньше, чем в реакции с тетраметилэтиленом ($\Delta\Delta H^\ddagger = 11 \text{ кДж/моль}$), что предполагает основную роль энтропии активации. Селективность дихлоркарбена в ряду 2-арилпропенов также не зависит от температуры ($\Delta\Delta H^\ddagger = 0$). В то же время в реакции с 2-алкилпропенами при увеличении разветвленности алкильного радикала энталпия активации растет [30]. Индекс селективности дубромкарбена (m_{CBr_2}) зависит от степени замещения двойной связи и составляет следующие значения: монозамещенные (1,1), дизамещенные (0,86), тризамещенные алкены (0,73), что соответствует обычному соотношению активности и селективности: менее активный олефин проявляет большую селективность [31].

Селективность фенилхлоркарбена в реакции со стиролами увеличивается при повышении температуры [32], а селективность феноксихлоркар-

Таблица 1

Индексы селективности (m_{CXY}) гелогенкарбенов в реакциях с алкил- и арилэтиленами

Карбен	Алкилэтилены				Арилэтилены	
	(1)	(2)	(3)	(4)		(2)
BrCCO ₂ Et	0,29	0,26	—	—	—	—
CICCl=CCl ₂	0,38*	0,34**	—	—	—	—
цикло-C ₃ H ₅ CCl	0,41	0,73**	—	—	—	—
MeCCI	0,50	0,58	0,59	—	—	—
PhCBr	0,70	0,64	1,40 (0,50) ***	—	—	—
PhCCl	0,83	0,71	1,43 (0,59) ***	—	—	—
CBr ₂	0,65	0,82	1,84	0,62	0,64	0,66
PhCF	0,89	0,96	1,59 (0,95) ***	—	—	—
CFBr	0,96	1,18	—	1,03	0,80	0,83
CCl ₂	1,00	0,97	0,98	1,00	1,00	1,00
CFCl	1,28	1,22	1,25	1,23	0,94	0,91
CF ₂	1,48	1,47	1,48	1,43	0,83	0,79
CICOMe	—	1,59****	—	—	—	—
CICOPh	—	1,59****	—	—	—	—
FCOPh	—	1,74****	—	—	—	—
FCOMe	—	1,85	—	—	—	—

Примечание: величины m_{CXY} рассчитаны по уравнениям (1) — (4); значения k_i/k_0 в (1) взяты из [13, 14, 22, 23].

* По данным [20].

** По данным [21] отличие от величины, полученной по (1), обусловлено различной конформацией карбена вследствие стерических взаимодействий.

*** Рассчитано для конформации с бензольным ядром, повернутым на 90°.

**** Показана амби菲尔ность карбенов [15—19].

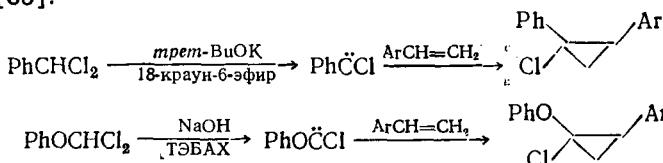
Таблица 2

Относительные константы скорости реакции фенилхлор- и феноксихлоркарбенов с замещенными в ядре стиролами ($\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2$) при различных температурах [17, 18].

R	PhCCl при T (К)			PhOCCl при T (К)			
	280	300	320	280	300	320	298*
<i>n</i> -MeO	1,44	1,65	2,22	0,42	0,74	0,83	1,95
<i>n</i> -Me	1,18	1,38	1,46	0,68	0,88	0,91	1,32
H	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
<i>n</i> -Cl	0,65	0,61	0,54	1,77	1,42	1,02	1,17
<i>m</i> -Br	—	—	—	2,39	1,53	1,24	—
ρ	-0,58	-0,76	-1,06	1,11	0,40	0,23	—

* Фотолиз феноксихлордиазирина [17, 18].

бена, генерированного из феноксидихлорметана и NaOH — уменьшается (табл. 2) [33].



Возможно, различная температурная зависимость селективности этих карбенов связана с тем, что фенилхлоркарбен электрофилен, а феноксихлоркарбен нуклеофилен. В работах [17, 18] показано, что феноксихлоркарбен, генерированный фотолизом феноксихлордиазирина, амби菲尔ен как в реакции со стиролами (см. табл. 2; для *n*-трифторметилстирола и *n*-нитrostирола величины $k_{\text{отн}}$, равны 1,42 и 1,33), так и с другими олефинами (например, величины $k_{\text{отн}}$, равны для 1-гексена 0,36; 2-пентена 1,00,

Таблица 3

Термодинамические параметры реакции фенилхлоркарбена с алкилэтиленами [35]

Олефин	$\Delta\Delta H^\neq$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta\Delta S^\neq$, Дж·моль ⁻¹ ·град ⁻¹	$\Delta\Delta G^{**}$, кДж·моль ⁻¹	$k_{\text{абс}}^*$, л·моль ⁻¹ с ⁻¹	$k_{\text{отн}}$
2,3-Диметил-2-бутиен	-18,4	-96	9,2	$3,3 \cdot 10^8$	1,0
2-Метил-2-бутиен	-15,5	-92	11,3	$1,6 \cdot 10^8$	0,48
транс-2-Пентен	-6,6	-84	18,0	$1,0 \cdot 10^7$	0,030
1-Гексен	-6,3	-88	18,8	$3,8 \cdot 10^6$	0,012

* При 25° С; ** из $k_{\text{абс}}$.

Таблица 4

Абсолютные константы скорости присоединения $4-\text{RC}_6\text{H}_4\ddot{\text{C}}\text{Cl}$ к алканам ($k_{\text{абс}}$, л·моль⁻¹с⁻¹) при 25°С [37, 38]

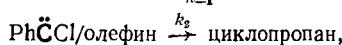
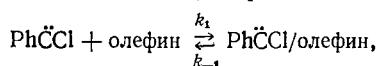
X	R	$k \cdot 10^4$			
		2,3-диметил-2-бутиен	2-метил-2-бутиен	транс-2-бутиен	1-гексен
F	H	160	53	2,4*	0,93
Br	H	380	180	12*	4,0
Cl	MeO	14	7,7	0,44	0,13
Cl	Me	120	49	1,8	0,62
Cl	H	280	130	5,5	2,2
Cl	Cl	330	180	7,5	2,3
Cl	CF ₃	1500	680	49	18
$\rho_-(\sigma^+)$ для $\text{RC}_6\text{H}_4\ddot{\text{C}}\text{Cl}$		1,5	1,4	1,5	1,6

* Величины для транс-2-пентена.

изобутена 7,3, тетраметилэтилена 3,0, метилацрилата 3,7, акрилонитрила 7,3).

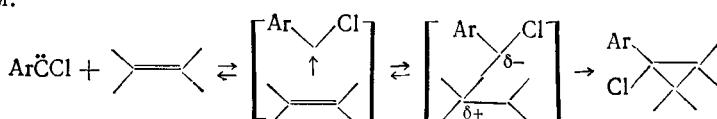
Для арилгалогенкарбенов, генерированных флеш-фотолизом соответствующих арилгалогендиазиринов, измерены абсолютные константы скорости взаимодействия с непредельными соединениями [34]. Из температурной зависимости абсолютных констант скорости фенилхлоркарбена с рядом олефинов следует, что реакция имеет отрицательную энталпию и энтропию активации, причем изменения в энталпии активации обусловливают наблюдаемый ряд констант скорости реакции (табл. 3) [35].

Для объяснения отрицательной энергии активации выдвинуто предположение об образовании промежуточного комплекса карбена с олефином, который может в дальнейшем либо распадаться на исходные реагенты, либо образовать циклопропан. По всей вероятности, это либо π-комплекс карбена с олефином, либо «тесная пара» реагентов в клетке растворителя



$$k_{\text{набл}} = k_1 k_2 / (k_{-1} + k_2).$$

Константы скорости реакции галогенфенилкарбенов с алкенами увеличиваются при увеличении давления в реакционной системе и не зависят от используемого растворителя, что находится в соответствии с обратимым образованием комплекса карбен — алкан или ранним переходным состоянием.



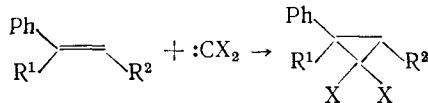
Введение электронодонорных заместителей в ароматическое ядро стабилизирует карбен и снижает его активность, а электроноакцепторных — увеличивает (табл. 4). Электроноакцепторные заместители благоприятствуют превращению переходного состояния в конечный циклопропан, стабилизируя отрицательный заряд на карбеновом атоме; в то же время диссоциация комплекса на исходный карбен и олефин затруднена. Если заместитель электронодонорный, то, напротив, увеличивается степень диссоциации комплекса на исходные реагенты. Однако как видно из данных табл. 4, селективность карбена практически не меняется при изменении заместителя в ароматическом ядре. В то же время она существенно зависит от характера атома галогена при карбеновом центре [38]. Из табл. 4 видно, что с уменьшением селективности карбена в ряду $\text{FC}\ddot{\text{P}}\text{h} > \text{ClC}\ddot{\text{P}}\text{h} > \text{BrC}\ddot{\text{P}}\text{h}$ скорость присоединения к кратной связи возрастает.

Согласно неэмпирическим расчетам, при реакции галогенкарбенов с олефинами стабильные комплексы не образуются (возможны только комплексы в клетке растворителя) и барьер активации циклоприсоединения отсутствует [39]. Наблюдаемые отрицательные значения энергии активации, вероятно, являются общей чертой реакций всех частиц с большой энергией. В таких случаях энталпийный барьер активации отсутствует, а имеет место энтропийный барьер. При этом при низких температурах дихлор-, бромхлор- и дибромкарбены должны быть неселективными, а их реакции с алканами диффузионно контролируемые.

Определение относительной реакционной способности дейтерозамещенных 1-моно- и 1,1-дизамещенных этиленов по отношению к дихлоркарбену показало, что в данной реакции для CH_2 -группы наблюдается «обратный» вторичный изотопный эффект ($k_{\text{D}}/k_{\text{H}} \sim 0,73 - 0,80$) и для CH -группы он близок к 1 (0,90—0,94) [40]. Этот результат указывает на такой механизм присоединения карбена к $\text{C}=\text{C}$ -связи, в котором карбен локализует метиленовый атом кратной связи в большей степени, чем соседний.

2. Влияние пространственных эффектов

Изучение реакций дихлор- и дибромкарбенов с α - и β -замещенными стиролами показало, что активность двойной связи зависит как от типа ее замещения, так и от стерических эффектов алкильных групп [41].



$$\lg k_{\text{CCl}_2}^{\beta} = -0,46 + 0,76 \lg k_{\text{CCl}_2}^{\alpha},$$

$$\lg k_{\text{CBr}_2}^{\alpha} = -0,20 + 0,84 \lg k_{\text{CCl}_2}^{\alpha},$$

$$\lg k_{\text{CBr}_2}^{\beta} = 0,94 \lg k_{\text{CCl}_2}^{\alpha}.$$

Полученные из данных табл. 5 корреляционные соотношения между активностью дихлор- и дибромкарбенов показывают, что α -алкилстиролы более чувствительны, чем β -алкилстиролы, к изменению заместителя как при кратной связи, так и при карбеновом атоме. Это объясняется тем, что в переходном состоянии, по-видимому, карбен и атакуемая им метиленовая группа находятся в анти-планарной конформации.

Определение активности кратных связей в бициклических олефинах, содержащих *cis*-1,2-дизамещенную связь $\text{C}=\text{C}$, привело к выводу о том,

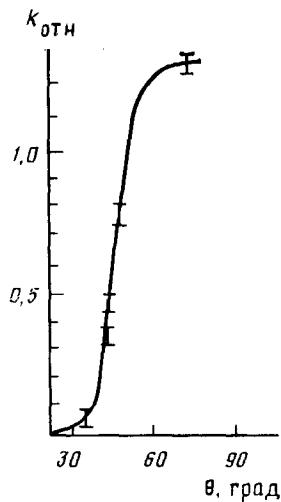


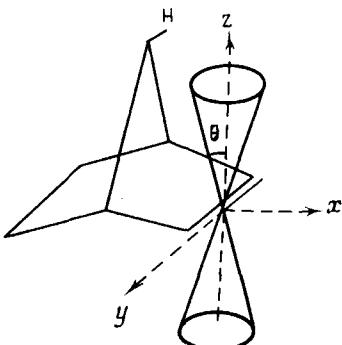
Рис. 2. Зависимость активности 1,2-дизамещенной связи $\text{C}=\text{C}$ от угла θ [40]

Таблица 5

Относительные константы скорости $k_{\text{отн}}$ реакции замещенных стиролов
 $\text{Ph}(\text{R}^1)\text{C}=\text{CHR}^2$ с дихлор- и дибромкарбенами [41]

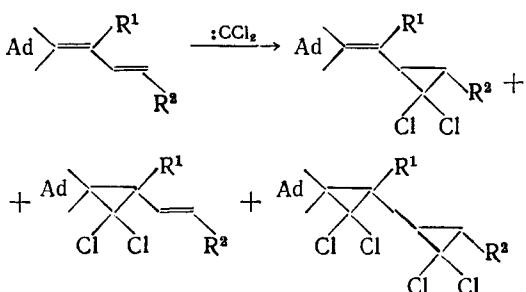
R^1	R^2	$k_{\text{отн}}$	
		CCl_2	CBr_2
Me	H	8,6±0,9	4,0±0,2
Et	H	5,7±0,4	2,6±0,2
изо-Pr	H	3,0±0,3	1,6±0,1
<i>трет</i> -Bu	H	0,009±0,001	0,042±0,003
H	Me	1,9±0,2	1,8±0,2
H	Et	1,39±0,08	1,45±0,08
H	изо-Pr	0,67±0,03	0,69±0,05
H	<i>трет</i> -Bu	0,010±0,005	—

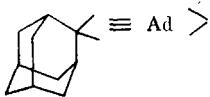
что подход карбена к связи может осуществляться только в определенной зоне пространства, которая может быть представлена в виде конуса, ось которого ($0z$) проходит через центр кратной связи и ориентирована перпендикулярно ей [42].



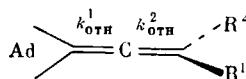
Минимальный угол конуса (θ_0) составляет около 60° . Если в конус, расположенный над кратной связью, попадает какая-либо группа (атом H), то подход карбена затрудняется. На рис. 2 представлена зависимость активности кратной связи по отношению к дихлоркарбену от угла θ , вычисляемого для атомов водорода, расположенных ближе всего к оси $0z$ для различных молекул. С ростом угла θ активность кратной связи повышается, что согласуется с увеличением доступности связи подходу карбена. Из данных по величинам $k_{\text{отн}}$ видно, что скорость присоединения карбена максимальна при $\theta > 60^\circ$ и реакция не идет, если $\theta < 30^\circ$.

Была установлена аддитивность влияния стерических эффектов заместителей при кратной связи на ее активность в реакции дихлоркарбена с адамантилензамещенными 1,3-диенами и алленами [43]. При этом реакционная способность двойной связи, примыкающей к адамантановому циклу низка, и в основном образуются аддукты по удаленной от него двойной связи.





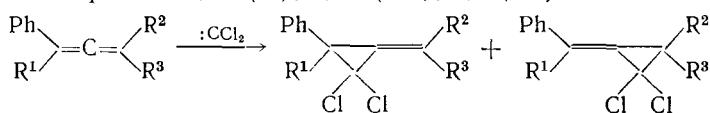
Сопоставление величин $k_{\text{отн}}$ для алленов ряда адамантана показывает, что активность ближайшей к циклу кратной связи уменьшается пропорционально увеличению числа метильных групп при С(3)-атоме, а активность удаленной связи при этом растет.



R^1	R^2	$k_{\text{отн}}^1$	$k_{\text{отн}}^2$
H	H	0,47	0
H	Me	0,28	0,32
Me	Me	0	3,2

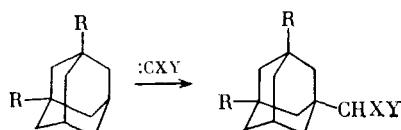
Сравнение величин $k_{\text{отн}}$ для указанных алленов с модельными метилзамещенными алленами показало, что влияние заместителей при С(3)-атоме алленовой системы на активность связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ может быть представлено уравнением $k_{\text{отн}} = (s' + s'')k_i$, где k_i — относительная константа скорости карбена со связью $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ аллена, не имеющего заместителя при атоме С(3); s' и s'' — коэффициенты, учитывающие пространственное экранирование двойной связи аллена заместителями при атоме С(3) с различных сторон плоскости связи $\text{C}(1)=\text{C}(2)$ ($s_{\text{H}}=1$, $s_{\text{Ad}}=0,36$, $s_{\text{Me}}=0,16$).

При взаимодействии дигалогенкарбенов с алленовыми углеводородами, содержащими ароматические заместители, образуются исключительно аддукты по наиболее замещенной кратной связи [44]. Реакционную способность связи, соседней с фенильной группой можно оценить по вышеприведенному уравнению, в котором коэффициенты s для заместителя при С(3)-атоме равны: 1,00 (H), 0,16 (Me), 0,0 (Ph).



III. РЕАКЦИИ С НАСЫЩЕННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

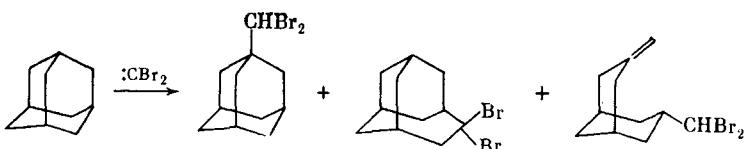
Взаимодействие галогенкарбенов с простыми связями исследовано в значительно меньшей степени, чем с кратной связью. Внедрение галогенкарбенов происходит достаточно легко только в третичную связь С—Н. Так, при реакции дихлоркарбена, генерированного в межфазных условиях, с адамантаном, 1-метил- и 1,3-диметиладамантанами с хорошим выходом образуются продукты внедрения [45]. При реакции дигалогенкарбенов с адамантаном, кроме продукта внедрения в третичную С—Н-связь образуются продукты с расширением и разрывом цикла [47].



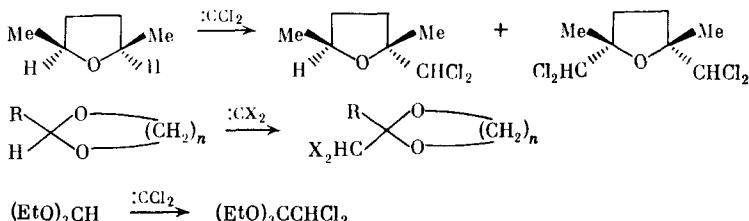
$\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{X}=\text{Y}=\text{Cl}$ [45];

$\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{Y}=\text{Br}$ [45];

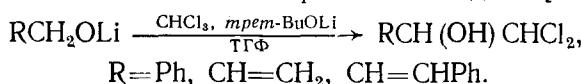
$\text{R}=\text{H}, \text{X}=\text{Cl}, \text{Y}=\text{CCl}=\text{CCl}_2$ [46].



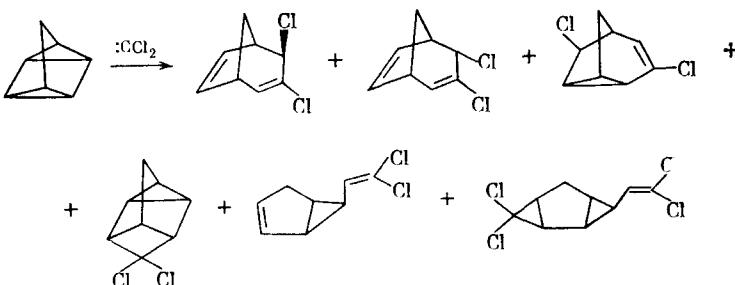
Дигалокарбены с умеренными выходами внедряются в C—H-связи алкилзамещенных ароматических углеводородов: этилбензола, кумола, дифенилметана [48, 49]. Легко происходит внедрение карбена в C—H-связь, находящуюся в α -положении к связи C—O, например, в тетрагидрофуране [50], диоксолане [51, 52], диоксане [52], эфирах [51]:



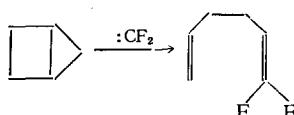
Взаимодействие дихлоркарбена с алcoxидами приводит к продуктам внедрения карбена в α -CH-связь с хорошими выходами [53].



При взаимодействии дигалогенкарбенов с квадрицикленом получают с низким выходом смесь тех же аддуктов, что и с норборнадиеном, но в другом соотношении [54, 55].

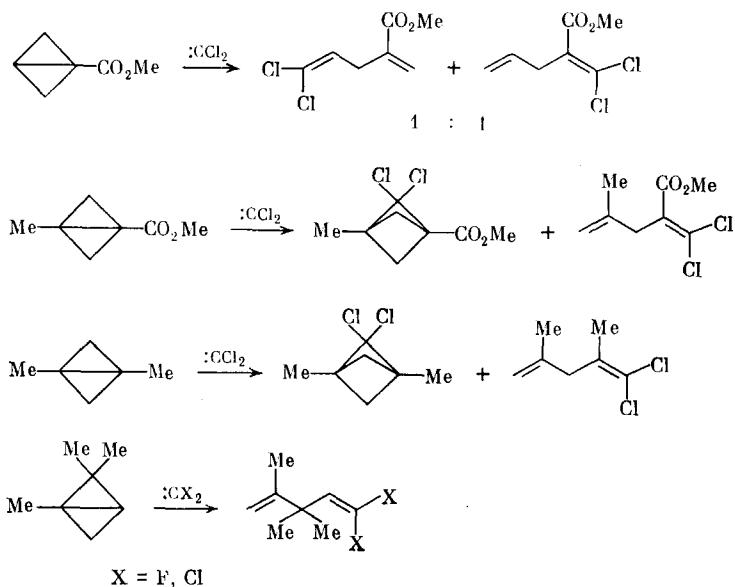


Дифторкарбен, генерированный из бромдифторметилтрифенилfosфоний бромида в присутствии KF, в реакции с бицикло[2,1,0]пентаном с очень низким выходом (0,5%) образует 1,1-дифтор-1,5-гексадиен [56] (с бицикло[3,1,0]гексаном аддукт не образуется).

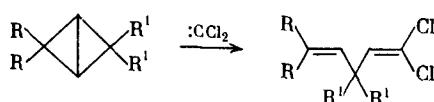


Взаимодействие 1,3-дизамещенных бициклобутановых соединений с дихлоркарбеном приводит, в зависимости от природы заместителей, к производным бицикло[1,1,1]пентана или 1,4-пентадиена. Метиловый эфир бициклобутан-1-карбоновой кислоты с дихлоркарбеном дает только 2- и 4-метоксикарбонил-1,1-дихлор-1,4-пентадиены [57], в случае метилового эфира 3-фенилбициклобутан-1-карбоновой кислоты образуются производные бициклопентана, а метиловый эфир 3-метилбициклобутан-1-карбоновой кислоты дает смесь замещенных бициклопентана и 1,4-пентадиена [58, 59]. 1,3-Диметилбициклобутан в реакции с дихлоркарбеном образует смесь 1,3-диметил-2,2-дихлорбицикло[1,1,1]пентана и 2,4-диметил-1,1-дихлор-1,4-пентадиена, соотношение которых зависит от способа генерации карбена [60]. 1,2,2-Триметилбициклобутан при реак-

ции как с дихлоркарбеном [61], так и с дифторкарбеном [56] дает только 3,3,4-триметил-1,1-дигалоген-1,4-пентадиен.



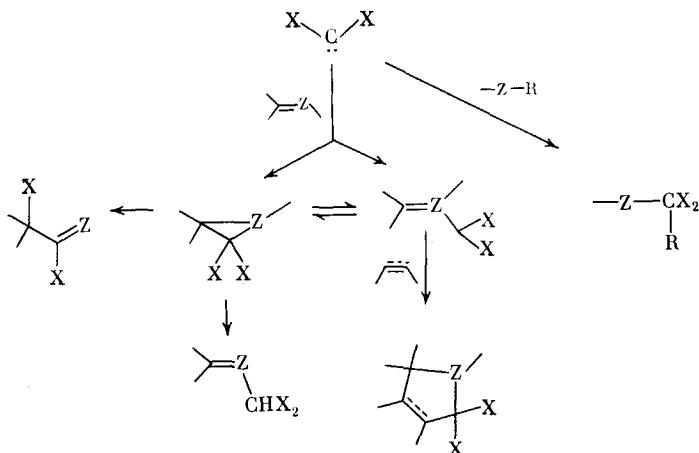
2,2,4,4-Тетраалкилзамещенные бициклогексаны при реакции с дихлоркарбеном дают только замещенные 1,4-пентадиены [62].



Согласно квантовохимическим расчетам, взаимодействие синглетного карбена с бициклогексаном может протекать в результате атаки свободной 2p-орбиталью карбена ВЗМО бициклогексана, которая локализована в основном на связи C(1)—C(3). При этом подход карбена «сбоку», приводящий к образованию 1,4-пентадиена, оказывается более выгодным, чем атака «сверху», которая приводит к бицикlopентану [56].

IV. РЕАКЦИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГЕТЕРОАТОМЫ

При наличии в молекуле гетероатома, имеющего неподеленную пару электронов, карбен может взаимодействовать с последней, образуя илид. Ниже на схеме показаны возможные направления реакций карбена с соединениями, содержащими гетероатом.



1. Кислород- и серосодержащие соединения

При реакции дигалогенкарбенов с виниловыми эфирами образуются эфиры 2,2-дигалогенциклогептанолов [63, 64]. Виниловые эфиры в реакции с дихлоркарбеном в 10—20 раз активнее соответствующих углеродных аналогов — 1-алкенов, что указывает на заметное мезомерное участие атома кислорода в стабилизации переходного состояния. Для серии α -гетерозамещенных стиролов $\text{PhCX}=\text{CR}'\text{R}^2$, где $\text{X}=\text{OAlk}$, Cl , Br , показано, что выполняется следующее соотношение [65]:

$$\lg k_{\text{отн}} = 10,41 - 18,2 \Delta \varepsilon_f - 2,16m,$$

где $\Delta \varepsilon_f = \varepsilon_{\text{ВЗМО стирола}} - \varepsilon_{\text{НСМО карбена}}$, m — число заместителей при β -углеродном атоме кратной связи.

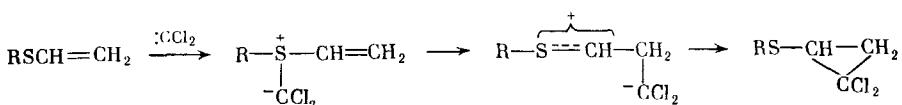
При взаимодействии дихлоркарбена с ненасыщенными сульфидами образуются как производные циклопропана [66, 67], так и продукты дегидрохлорирования последних [67, 68]. В табл. 6 приведены относи-

Таблица 6

Относительные константы скорости присоединения
дихлоркарбена к сульфидам и эфирам типа $\text{RXCH}=\text{CH}_2$
по отношению к циклогексену

R	$k_{\text{отн}}$	
	X=S [69]	X=O [70]
Me	7,1	1,5
Et	—	1,7
<i>n</i> -Bu	10,1	1,7
<i>изо</i> -Bu	8,2	1,4
<i>трет</i> -Bu	5,5	6,2
Ph	3,3	0,69
$\text{CH}_2=\text{CH}$	2,9	0,6

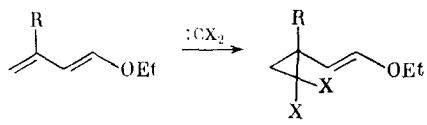
тельные константы скорости присоединения дихлоркарбена к виниловым эфирам и винилсульфидам. Из этих данных видно, что винилсульфиды в 5—6 раз более активны, чем соответствующие виниловые эфиры. Этот результат не может быть объяснен только изменением электронного влияния группы RX на кратную связь. Вероятно, дихлоркарбен в реакции с сульфидами взаимодействует не с кратной связью, а с атомом серы, образуя илид, который далее претерпевает 1,3-сигматропный сдвиг, давая биполярный ион, замыкающийся в циклопропан [69].



Это предположение согласуется с корреляционной зависимостью величин $k_{\text{отн}}$, реакции дихлоркарбена с винилсульфидами от потенциалов ионизации неподеленной электронной пары (ПИ) и коэффициента c_s атома серы на ВЗМО сульфидов по уравнению:

$$\lg k_{\text{отн}} = -(4,79 \pm 0,5) + (17,8 \pm 1,7) c_s^2 / (\text{ПИ} - 6,8).$$

При реакции дигалогенкарбенов с диеновыми соединениями, содержащими аллоксильную группу, карбен присоединяется к двойной связи, находящейся в конце системы сопряжения, или к «кросс-сопряженной» связи.

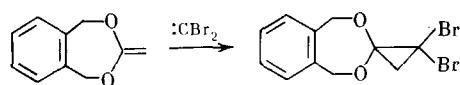
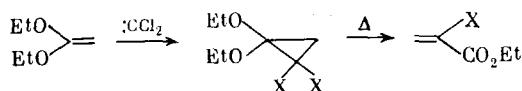


R = H, Me; X = Cl [71]

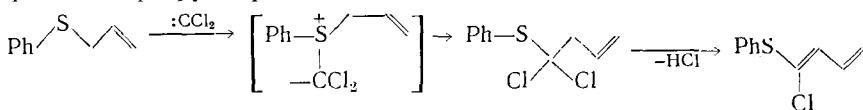
R = H, X = Br [72]



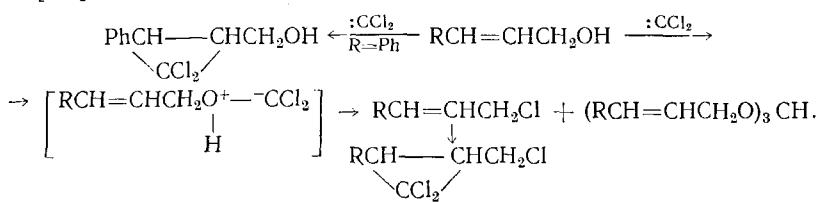
1,1-Диэтоксиэтилен при реакции с дихлор- и дибромкарбенами образует кетали циклопропанона, которые при нагревании превращаются в эфиры галогенакриловых кислот. В то же время спироциклический дибромкеталь устойчив и может использоваться в синтезах [73].



При взаимодействии дихлоркарбена, генерированного межфазным методом, с аллилфенилсульфидом выделен 1-фенилтио-1-хлор-1,3-бутадиен [74], получающийся при дегидрохлорировании продукта [2,3]-сигматропной перегруппировки илида.



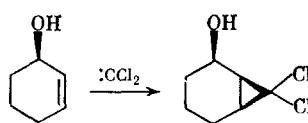
Дихлоркарбен, генерированный межфазным методом реагирует с замещенными аллиловыми спиртами, образуя замещенные (2,2-дигалогенциклогексипил)карбинолы с хорошими выходами [75]. При термолизе (бромдихлорметил)фенилртути в аллиловом спирте получается хлористый аллил, аллилформиат и хлороформ [76]. Взаимодействие дихлоркарбена, генерированного в условиях межфазного катализа, с аллиловым и коричным спиртами идет по двум направлениям — по двойной связи и гидроксильной группе; в случае аллилового спирта образуются 2,2-дихлор-1-хлорметилциклогексапан, *трист*-(аллилокси)метан и хлористый аллил. Основным продуктом реакции с коричным спиртом является 1-оксиметил-3,3-дихлор-2-фенилциклогексапан; кроме того образуются 3-хлор-1-фенил-1-пропен и 1-хлорметил-3,3-дихлор-2-фенилциклогексапан [77].



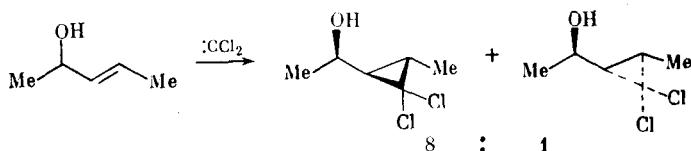
Методом конкурентных реакций показано, что в реакциях с дихлоркарбеном соотношение активностей гидроксильной группы (в обоих спиртах), кратных связей в коричном спирте, аллиловом спирте, циннамилхлориде и аллилхлориде составляет приблизительно 1:1,2:0,04:0,3:0,01.

Циклические аллиловые спирты в реакции с дихлоркарбеном легко образуют продукты дихлорциклогексапанирования. При этом в соответствии с ориентирующим действием гидроксильной группы в случае

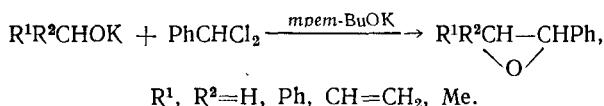
2-циклогексенола образуется смесь *син*- и *анти*-продуктов в соотношении 13:1, в то время как 2-циклогептанол и 2-циклооктенол дают только *анти*-аддукты:



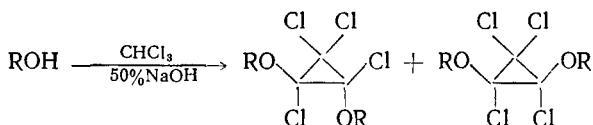
В случае ациклических аллиловых спиртов дихлорциклопропанированию подвергается наиболее стабильный ротамер и преимущественно со стороны гидроксильной группы [78].



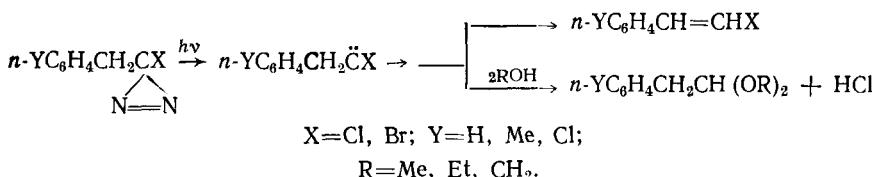
Фенилхлоркарбен, генерированный из бензальхлорида под действием *трет*-бутилата калия, реагирует с алкоголятами, образуя оксираны [79].



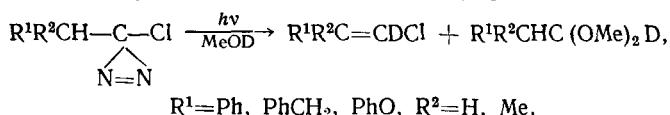
При генерации дихлоркарбена межфазным методом с использованием хлороформа, содержащего этанол, получен 1,1,2,3-тетрахлор-2,3-диэтоксициклопропан [80]. Смесь стереоизомерных 1,1,2,3-тетрахлор-2,3-диалкоксициклопропанов образуется также при реакции с изобутиловым и неопентиловым спиртами [81], тогда как бензиловый и фенилэтиловый спирты дают соответствующие ортоэфиры.



Из кинетических экспериментов следует, что реакция бензилхлоркарбенов, полученных из соответствующих диазиринов, со спиртами включает внедрение карбена в связь O—H димера или олигомера спирта путем электрофильной атаки карбена на неподеленную электронную пару атома кислорода с обратимым образованием илидного интермедиата [82, 83].

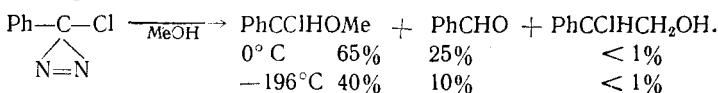


Исследование реакций замещенных бензилхлоркарбенов с MeOD показало, что карбен частично протонируется спиртом, а последующее отщепление протона приводит к олефину или эфиру [84].

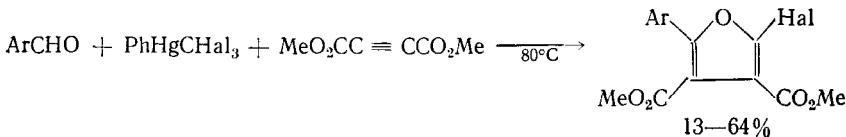


Фотолиз фенилхлордиазирина в метаноле при 0°C и в матрице при —196°C показал, что при понижении температуры не наблюдается уве-

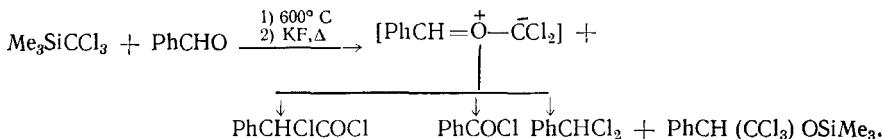
личения выхода продуктов внедрения синглетного фенилхлоркарбена в C—H-связь и основным направлением реакции остается внедрение в O—H-связь [85].



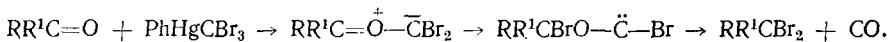
При реакции дихлор- и дибромкарбенов, генерированных из фенилтригалогенметильных производных ртути, с бензальдегидами образуются дигалогенкарбонил-илиды, которые были зафиксированы в реакции с диполярофилами [86, 87].



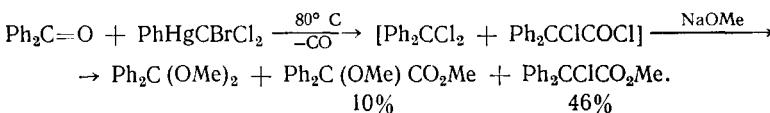
При вакуумном флеш-пиролизе $\text{Me}_3\text{SiCCl}_3$ совместно с бензальдегидом также образуется дихлоркарбонил-илид [88], который далее превращается по следующей схеме:



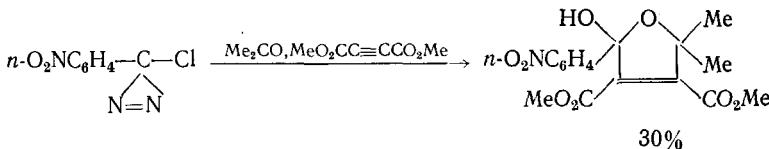
При нагревании PhHgCBr_3 в присутствии альдегидов и кетонов наблюдается реакция деоксигенирования [89].



В отличие от реакции дихлоркарбена из PhHgCBrCl_2 с ароматическими альдегидами, зафиксировать промежуточные карбонил-илиды в реакции с ароматическими кетонами не удалось [90]. Предполагают, что последние в этом случае по стерическим причинам легко превращаются в оксираны, реакции которых приводят к конечным продуктам [90].

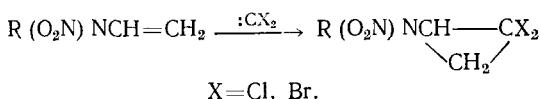


Хлор(*n*-нитрофенил)карбен с ацетоном дает илид, образование которого зафиксировано реакцией с диполярофилами [91].



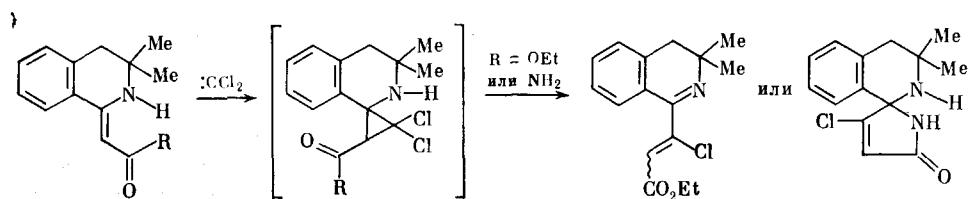
2. Азотсодержащие соединения

При реакции галогенкарбенов с енаминами получены замещенные аминоциклогептаны. Реакция *N*-нитроенаминов с дихлор- [92] и дибромкарбенами [92, 93] приводит к образованию соответствующих дигалогенциклогептанов с выходами от 20 до 60 %.

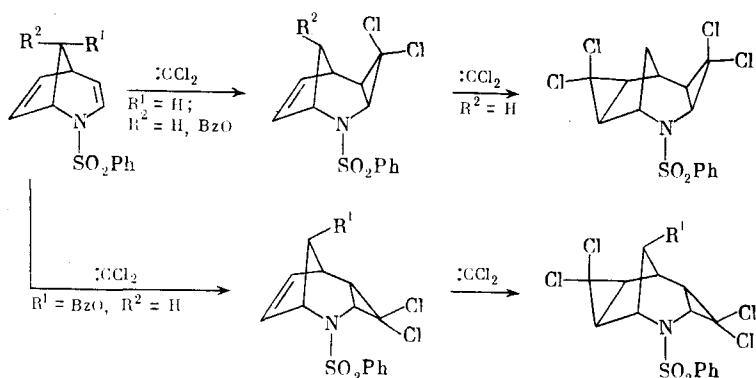


Дихлорциклогептаны, образующиеся при взаимодействии дихлоркарбена с 1-(*R*-карбонилметилен)-3,3-диметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолинами, являются важными промежуточными соединениями в синтезе алкалоидов.

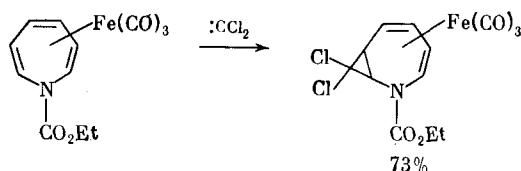
нолинами, в условиях реакции превращаются в 1-азадиен или спиролактам [94].



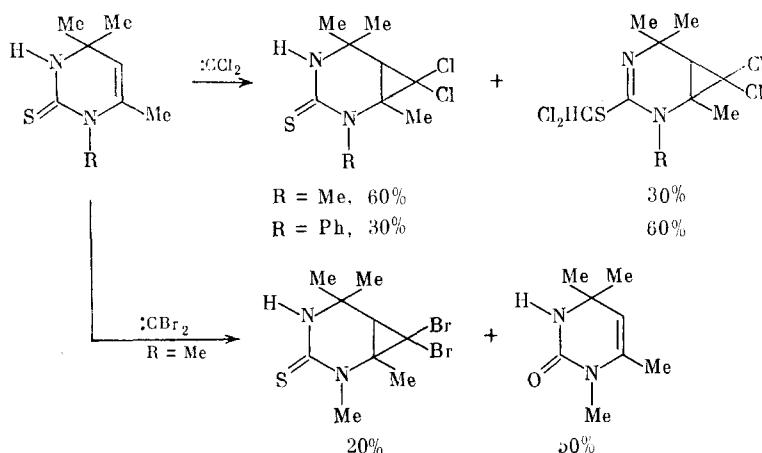
Исследовалось влияние стереохимии енамина на стереоселективность циклоприсоединения дихлоркарбенов. N-(Фенилсульфонил)-2-азабицикло[3.2.1]окта-3,6-диены реагируют с дихлоркарбеном преимущественно по связи C(3)=C(4), при этом стереохимия циклоприсоединения определяется заместителем при атоме C(8) [95].



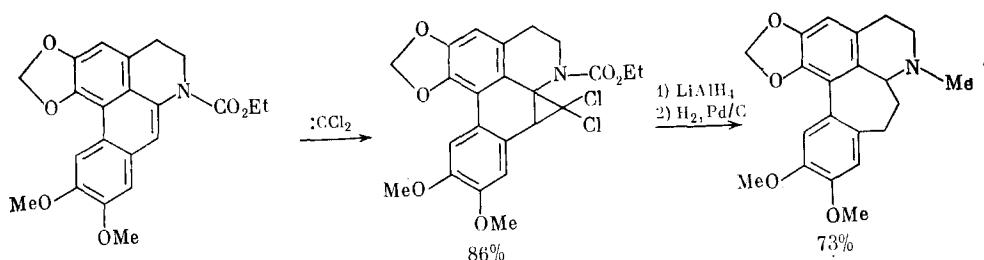
Присоединение дихлоркарбена к трикарбонил[N-(этоксикарбонил)-азепин]железу проходит селективно [96].



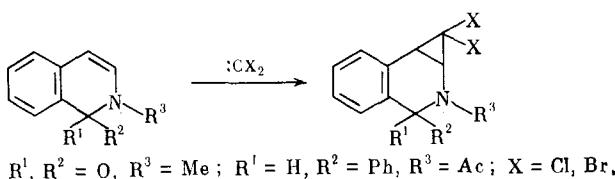
Реакция 1-замещенных 4,4,6- trimетил-1,4-дигидропirimидин-2(3Н)-тионов с дигалогенкарбенами приводит к соответствующим циклопропановым производным [97].



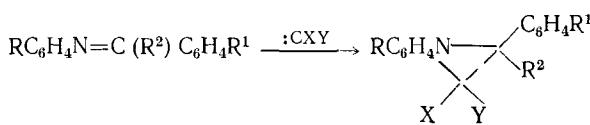
Присоединение дихлоркарбена к двойной связи ёнамина с последующим расширением цикла использовано для синтеза гомоапорфинов [98].



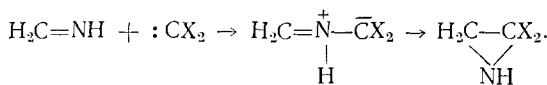
Аналогичная стратегия — присоединение дигалогенкарбена к двойной связи 1,2-дигидроизохинолинов и последующее расщепление трехчленного цикла по связи, противолежащей группе CX₂, использована при синтезе бензазепинов [99—101]. В этих случаях дигалогенкарбен присоединялся к ёнамидной группировке.



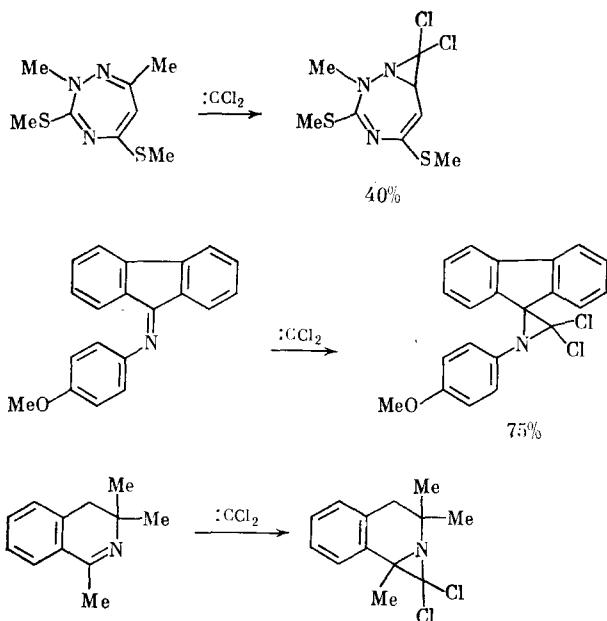
Подробно исследована реакция бром-, фтор- и хлорсодержащих дигалогенкарбенов с азометинами ароматического ряда, ведущая к образованию *гем*-дигалогенизиридинов [9]. При этом относительная активность азометинов в реакции с дигалогенкарбенами коррелирует с основностью азометинов. Несимметричные карбены реагируют стереоселективно [9].



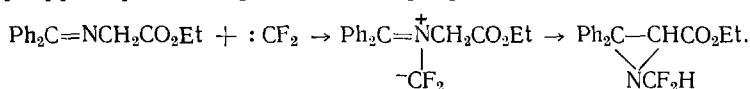
Квантовохимические расчеты взаимодействия метилена и дихлоркарбена с формальдимином показали, что во всех случаях реакция начинается с образования илида (без активационного барьера), который далее с небольшим барьером активации циклизуется в азиридин [102].



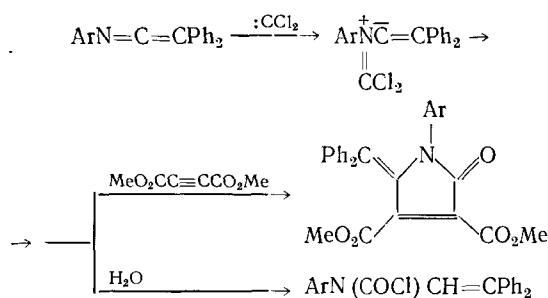
С *транс*-циннамилиденалинилом дихлоркарбен реагирует только по связи C=N с образованием 1-фенил-2-(*транс*-2-фенилвинил)-3,3-дихлоразиридина [9]. При реакции азометинов с дигалогенкарбенами, генерированными в условиях межфазного катализа, синтезированы 2,2-дигалоген-3-(4-нитрофенил)-1-фенилазиридин [103], а также замещенный триазепин [104] и спироциклические азиридины [94, 105].



При реакции анилов ацетофенона с дихлоркарбеном, генерированным действием *трет*-BuOK на CHCl₃, получены с выходами 40—80% соответствующие *гем*-дихлоразиридины [106]. Перфторированные карбены со фторированными азометинами не образуют азиридинов, а (CF₃)₂C=NH с *бис*-(трифторметил)карбеном дает продукт внедрения в связь H—N [107]. Вместе с тем реакция дифторкарбена с иминовым производным глицина приводит к азиридину, который образуется в результате перегруппировки первичного дифторазометин-иляда [108].

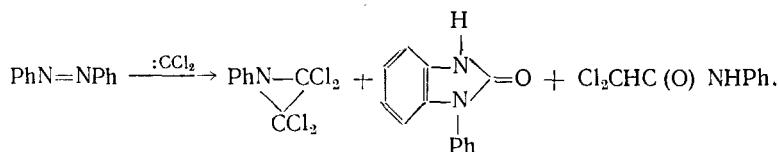


Реакция кетениминов с дихлоркарбеном, генерированным термокаталитическим разложением трихлорацетата натрия, затрагивает только связь C—N и приводит к образованию соответствующих карбамоилхлоридов в результате гидролиза промежуточных кетенимин-илядов [109, 110]. Впервые измерена относительная активность соединений, содержащих кумулированные связи C=C и C=N, в реакции с дихлоркарбеном, полученным из хлороформа и *трет*-бутилата калия при 0° С (*k*_{отн} PhN=C=CPh₂ 1,0; *n*-ClC₆H₄N=C=CPh₂ 0,7; *n*-MeOC₆H₄N=C=CPh₂ 1,1; PhN=CHPh 0,44) [110]. Образование кетенимин-илядов подтверждено их реакциями с олефиновыми и ацетиленовыми диполярофилами [111].

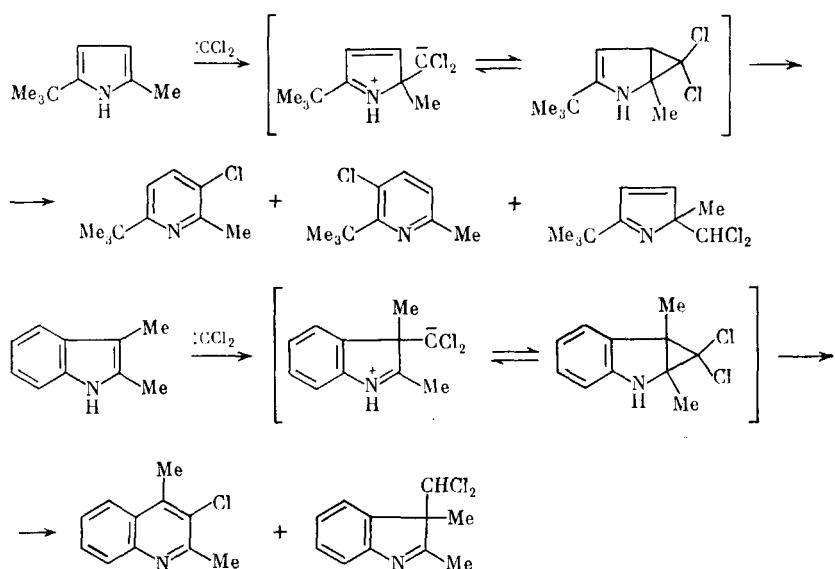


При реакции азобензола с дихлоркарбеном, генерированным в условиях межфазного катализа, наряду с тетрахлоразиридином, образующимся и при реакции азобензола с фенилтритогалометилрутными реа-

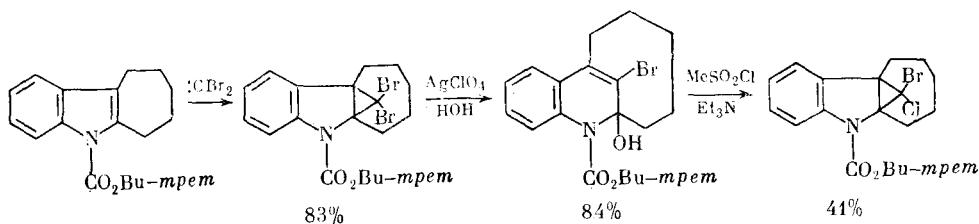
гентами, был выделен 1-фенилбензимидазол-2-он [112, 113]. Образование последнего происходит через промежуточный *гем*-дихлордиазидин.



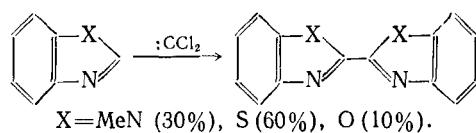
Исследование механизма взаимодействия дихлоркарбена, генерированного из PhHgCCl_3 и NaI , с 2,5-диалкилпирролами и 2,3-диалкилиндолами [114, 115] показало, что в нейтральной (апротонной) или слабощелочной (протонной) среде реакция протекает через один и тот же интермедиат.



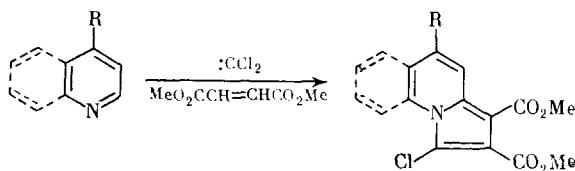
При реакции дибромкарбена с циклогептеноиндолом получен тетрациклический аддукт, который раскрывается в соответствующий дигидрохинолин, претерпевающий необычную ретро-циклизацию [116].



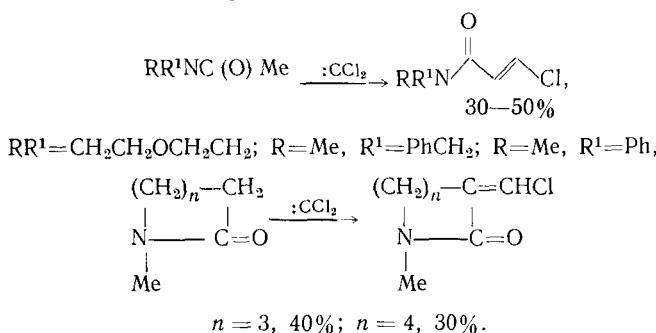
Бензазолы в системах, генерирующих дихлоркарбен, дают бибензалилы [117].



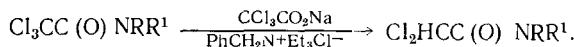
Недавно установлено, что шестичленные азагетероциклы с дихлоркарбеном образуют нестабильные циклоимммониевые илиды, циклоприсоединение которых приводит к труднодоступным 3-хлориндолизинам [118].



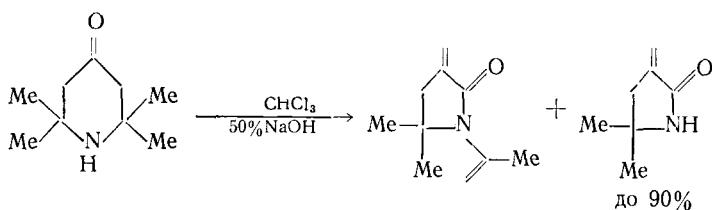
Из третичных ацетамидов и лактамов получены соответствующие *E*-3-хлорацетамиды и α -хлорметиленлактамы [119].



Трихлорацетамиды в условиях термокатализитического разложения трихлорацетата натрия в хлороформе восстанавливаются до дихлорацетамидов в результате хлорофильной реакции $-\text{CCl}_3$ [120].



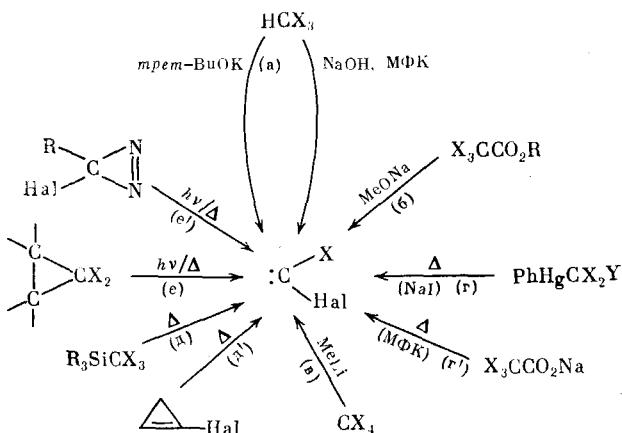
При взаимодействии дихлоркарбена с 2,2,6,6-тетраметилпиперид-4-оном происходит сужение цикла [121, 122].



V. СПОСОБЫ ГЕНЕРАЦИИ ГАЛОГЕНКАРБЕНОВ

В настоящее время известно большое число способов получения галогенкарбенов. Общая схема методов генерации представлена ниже и включает: а) классические методы образования дигалогенкарбенов из галоформов с помощью трет-бутилата калия или 50%-ного раствора едкого натра в присутствии катализатора межфазного переноса; б) действие метилата натрия на эфиры тригалогенуксусных кислот; в) взаимодействие литийорганических соединений с тетрагалогенметанами; г) термическое разложение фенилтригалогенметилрутутных производных или тригалогенацетатов натрия (для снижения температуры, при которой происходит разложение, можно использовать катализатор); д) термическое разложение тригалогенметилкремнийсодержащих соединений или 1-галогенциклогепенов; е) фотолиз или термолиз галогенциклогепанов или галогендиазиринов.

Таким образом, генерировать галогенкарбены можно как в нейтральной, так и в щелочной среде, применять для этого термолиз или фотолиз.

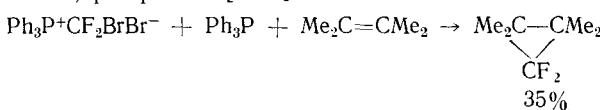


В последние годы появились новые способы генерации галогенкарбенов, которые рассмотрены ниже.

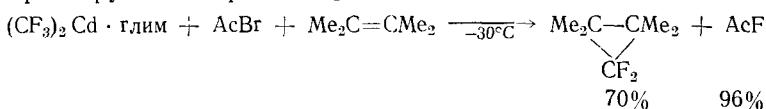
Дихлоркарбен получен действием KOH на CCl_4 в трет-бутиловом и диметилсульфоксиде [123]. Присоединение карбена к олефинам происходит стереоспецифически, а выходы циклопропанов составляют 48–93%.

Дихлоркарбен образуется в условиях межфазного катализа из trimetilsilyлового эфира трихлоруксусной кислоты в присутствии KF [124]. Выходы циклопропанов достигают 70% при использовании в качестве растворителя CH_2Cl_2 и в качестве катализаторов $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-$ или 18-краун-6. Дихлоркарбен образуется также при вакуумном фреш-термолизе trimетил(трихлорметил) силана при 600°C [88]. Дихлор- и дигидрокарбены генерированы фотолизом 11,11-дихлор- или 11,11-дигидро-трицикло[4.4.1.0^{1,6}]ундека-2,4,8-триена при 25°C; выход соответствующих циклопропанов при реакции с циклооктеном достигает 80% [125].

В последнее время предложены новые методы генерации дифторкарбена. Например, при реакции фосфинов и фосфитов с солями трифенил-(бромдифторметил)fosfonия [126].



Дифторкарбен, полученный из комплекса $(\text{CF}_3)_2\text{Cd}\cdot\text{глим}$, стереоспецифически реагирует с олефинами [127].



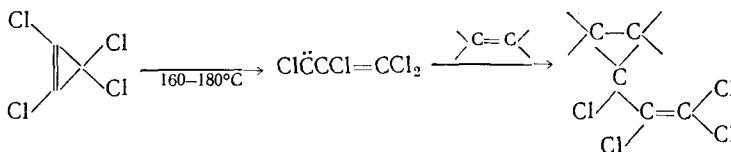
Исследовался механизм генерации $:\text{CF}_2$ из PhHgCF_3 при действии аниона иода [128]. Образование дифторкарбена предполагается при реакции $\text{HCF}_2\text{SO}_2\text{F}$ с нуклеофильными реагентами [129]. При взаимодействии $\text{HCF}_2\text{SO}_3\text{H}$ с P_2O_5 получен $\text{HCF}_2\text{SO}_3\text{CHF}_2$, образующийся за счет внедрения $:\text{CF}_2$ в исходное соединение [130]. Исследовано влияние условий реакции $\text{HCF}_2\text{SO}_2\text{R}$ ($\text{R}=\text{F}, \text{OPh}, \text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2, \text{C}_6\text{F}_5, \text{OCHF}_2, \text{NHPH}, \text{NMMePh}$) с основаниями и кислотами на промежуточное образование дифторкарбена, который дает аддукт с 2,3-диметилбут-2-еном [131].

Трифторметил(хлор)карбен генерирован фотолизом соответствующего диазирина при 25°C [132]. Присоединение $\text{F}_3\text{C}(\text{Cl})\text{C}:$ к *цис*- и *транс*-бут-2-енам происходит стереоспецифически, но выходы соответствующих циклопропанов низки. Аналогично из диазирина при фотолизе получен фенокси(хлор)карбен [17]. В присутствии олефинов с выходами 10–30% получены циклопропаны. Метокси(фтор)карбен генерировали термоловым и фотолизом метокси(фтор)диазирина [133]; в присутствии акрилонитрила и метилакрилата с низкими выходами получены соответствующие циклопропаны. Промежуточное образование галоген-

карбенов предполагается при стереоселективном синтезе 1-галоген-2-силоксиолефинов [134].



Последние годы повышенное внимание уделяется изучению винилгалогенкарбенов, синтетическая ценность которых связана с тем, что с их помощью может быть построен один из основных структурных элементов пиретроидов — винилциклический фрагмент. При термолизе тетрахлорциклогепена ($>150^\circ C$) образуется перхлорвинилкарбен [20, 47, 135, 136], который с олефинами дает соответствующие циклопропаны (выход ~60%) или внедряется в C—H-связи гексана и адамантана.



Другие винилгалогенкарбены $Cl_2C=CCl\dot{C}F$, $Cl_2C=CH\dot{C}Cl$, $Cl_2C=CCl\dot{C}Cl$, полученные действием амидов лития на соответствующие галогенолефины, образуют винилгалогенциклогепаны с невысокими выходами [137]. Образование $Me_2C=CCl\dot{C}Cl$ предполагается при действии $MeLi$ на 1,1-диметил-2,2,3-трихлорциклогепан [138]. Новые (2-хлорвинил)карбены получены также при реакции $MeClC=CHCHCl_2$ и 1-(дихлорметил)-2-хлорциклогептена с трет-бутилатом калия [139]. Присоединение этих карбенов к цис-бут-2-ену протекает полностью стереоспецифично. (2-Фурил)- и (2-тиенил)хлоркарбены получены при действии трет-бутилата калия и дibenзо-18-краун-6 на 2-(дихлорметил)замещенные фуран и тиофен [140].

ЛИТЕРАТУРА

1. Jones M., Moss R. A.//Reactive Intermediates. V. 2. N. Y.: Wiley, 1981. P. 60.
2. Scuseria G. E., Duran M., MacLagan R. G. A. R., Schaefer H. F.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 3248.
3. Bauschlicher C. W.//Ibid. 1980. V. 102. P. 5492.
4. Мальцев А. К.//Новое в химии карбенов. М.: Наука, 1973. С. 10.
5. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Голованова Г. В., Зенкевич И. Г.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1846.
6. Костиков Р. Р., Аксенов В. С., Дьяконов И. А.//Там же. 1974. Т. 10. С. 2099.
7. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Оглоблин К. А.//Там же. 1973. Т. 9. С. 2451.
8. Sadler I. H.//J. Chem. Soc. B. 1969. P. 1024.
9. Костиков Р. Р., Хлебников А. Ф., Оглоблин К. А.//Журн. орган. химии. 1977. Т. 13. С. 1857.
10. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Дьяконов И. А.//Там же. 1977. Т. 13. С. 2297.
11. Костиков Р. Р., Молчанов А. П.//Там же. 1984. Т. 20. С. 1003.
12. Moss R. A., Mallon C. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. P. 344.
13. Rondan N. G., Houk K. N., Moss R. A.//Ibid. 1980. V. 102. P. 1770.
14. Moss R. A.//Accounts Chem. Res. 1980. V. 13. P. 58.
15. Moss R. A., Munjal A. C.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 4721.
16. Moss R. A., Fedorynski M., Shieh W.-C.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 4736.
17. Moss R. A., Perez L. A., Włostowska J. et al.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 4177.
18. Moss R. A., Perez L. A.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2719.
19. Moss R. A., Kmiecik-Lawrynowicz G., Krogh-Jespersen K.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 2168.
20. Kostikov R., de Mijere A.//J. Chem. Soc. Chem. communs. 1984. P. 1528.
21. Moss R. A., Vezza M., Guo W., Munjal R. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1979. V. 101. P. 5088.
22. Moss R. A., Gersl B.//J. Org. Chem. 1967. V. 32. P. 2268.
23. Moss R. A., Joyce M. A., Huselton J. K.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 4621.
24. Schoeller W. W.//Ibid. 1980. V. 21. P. 1505.
25. Schoeller W. W.//Ibid. 1980. V. 21. P. 1509.
26. Schoeller W. W., Aktettin N., Friege H.//Angew. Chem. Int. Ed. 1982. V. 21. P. 932.
27. Giese B., Lee W.-B.//Ibid. 1980. V. 19. P. 835.
28. Giese B., Lee W.-B.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 3561.

29. Giese B., Lee W.-B.//*Chem. Ber.* 1981. V. 114. S. 3306.
 30. Giese B., Neumann C.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 3557.
 31. Giese B., Lee W.-B., Stiehl S.//*Ibid.* 1983. V. 24. P. 881.
 32. Bruck W., Durr H.//*Ibid.* 1982. V. 23. P. 2175.
 33. Bruck W., Durr H.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1982. V. 21. P. 916.
 34. Turro N. J., Butcher J. A., Moss R. A. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 7576.
 35. Turro N. J., Lehr G. F., Butcher J. A. et al.//*Ibid.* 1982. V. 104. P. 1754.
 36. Turro N. J., Okamoto M., Gould I. R. et al.//*Ibid.* 1987. V. 109. P. 4973.
 37. Moss R. A., Perez L. A., Turro N. J. et al.//*Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 685.
 38. Cox D. P., Gould I. R., Hacker N. P. et al.//*Ibid.* 1983. V. 24. P. 5313.
 39. Houk K. N., Rondan N. G., Mareda J.//*Tetrahedron*. 1985. V. 41. P. 1556.
 40. Костиков Р. Р., Молчанов А. П.//Докл. АН СССР. 1977. Т. 236. С. 110.
 41. Костиков Р. Р., Молчанов А. П.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. С. 355.
 42. Костиков Р. Р., Менчиков Л. Г.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 276. С. 123.
 43. Костиков Р. Р., Гришина Е. Н., Слободин Я. М.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1426.
 44. Костиков Р. Р., Воробьева И. С., Молчанов А. П.//Там же. 1983. Т. 19. С. 256.
 45. Doering W. von E., Henderson W. A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1958. V. 80. P. 5274.
 46. Tabushi I., Yoshida Z., Takabashi N.//*Ibid.* 1970. V. 92. P. 6670.
 47. Weber W., de Meijere A.//*Chem. Ber.* 1985. B. 118. S. 2450.
 48. Слободин Я. М., Ашкенази Л. А., Климчук Г. И.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1238.
 49. Fields E. K.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1962. V. 84. P. 1745.
 50. Goh S.-H., Chan K. C., Kam T.-S., Chong H.-L.//*Austral. J. Chem.* 1975. V. 28. P. 381.
 51. Steinbeck K.//*Tetrahedron Lett.* 1980. V. 21. P. 2149.
 52. Боец В. И.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 1340.
 53. Steinbeck K.//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 1103.
 54. Harada T., Akiba E., Oku A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 2771.
 55. Jefford C. W., Roussilhe J., Papadopoulos M.//*Helv. chim. acta*. 1985. V. 68. P. 1557.
 56. Misslitz U., Jones M., de Miejer A.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 5403.
 57. Jackson J. E., Misslitz U., Jones M., de Miejer A.//*Tetrahedron*. 1987. V. 43. P. 653.
 58. Wiberg K. B., Lampman G. M., Guila R. P. et al.//*Ibid.* 1965. V. 21. P. 2749.
 59. Applequist D. E., Wheeler J. W.//*Tetrahedron Lett.* 1977. P. 3411.
 60. Applequist D. E., Renken T. L., Wheeler J. W.//*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 4985.
 61. Григорьев А. Е., Тараканова А. В., Мильвицкая Е. М. и др.//Вест. МГУ. Сер. 2. Химия. 1980. Т. 2. С. 498.
 62. Mock G. B., Jones M.//*Tetrahedron Lett.* 1981. V. 22. P. 3819.
 63. Молчанов А. П., Коптелов Ю. Б., Костиков Р. Р.//Журн. орган. химии. 1988. Т. 24. С. 390.
 64. Ledwith A., Woods H. J.//*J. Chem. Soc. B*. 1967. P. 973.
 65. Костиков Р. Р., Дрыгайлова Е. А., Головкина Е. А. и др./Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 2170.
 66. Parham W. E., Christensen L., Groen S. H.//*J. Org. Chem.* 1964. V. 29. P. 2211.
 67. Ando W., Higuchi H., Migita T.//*Ibid.* 1977. V. 42. P. 3365.
 68. Parham W. E., Groen S. H.//*J. Org. Chem.* 1965. V. 30. P. 728.
 69. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Амосова С. В., Трофимов Б. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 1354.
 70. Костиков Р. Р., Молчанов А. П., Тараканова О. А. и др.//Там же. 1979. С. 1286.
 71. Хусид А. Х., Яновская Л. А.//Там же. 1980. С. 2790.
 72. Хусид А. Х., Сорокина Н.Ю.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 263.
 73. Dowd P., Kaufman C., Kaufman P., Paik Vi Hyon//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 2279.
 74. Анисимов А. В., Колесова Т. А., Викторова Е. В.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 1121.
 75. Kleveland K., Skattebol L., Sydnes L. K.//*Acta chem. scand.* 1977. V. B31. P. 463.
 76. Seyferth D., Mui Y.-A., Mui J., Darragh K. W.//*J. Org. Chem.* 1966. V. 31. P. 4079.
 77. Молчанов А. П., Костиков Р. Р.//Журн. орган. химии. 1987. Т. 23. С. 69.
 78. Ellison R. H.//*J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 2509.
 79. Mohamadi F., Still W. C.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 893.
 80. Rucker C.//*Chem. Ber.* 1985. B. 118. S. 2137.
 81. Dehmlow E. V., Neuhaus R.//Z. Naturforsch. 1987. R. 42b. S. 796.
 82. Liu M. T. H., Subramanian R.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1984. P. 1062.
 83. Liu M. T. H., Subramanian R.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans II*. 1986. P. 1233.
 84. Tomioka H., Hayashi N., Sugiura T., Izawa Y.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1986. P. 1364.
 85. Tomioka H., Ozaki Y., Izawa Y.//*Chem. Lett.* 1982. P. 843.
 86. Gill H. S., Landgrebe J. A.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 5099.
 87. Gill H. S., Landgrebe J. A.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 1051.
 88. Gisch J. F., Landgrebe J. A.//*Ibid.* 1985. V. 50. P. 2050.
 89. Huan Z., Landgrebe J. A., Peterson K.//*Tetrahedron Lett.* 1983. V. 24. P. 2829.
 90. Martin C. W., Gill H. S., Landgrebe J. A.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 1898.
 91. Ibata T., Liu M. T. H., Toyoda J.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 4383.
 92. Ившин В. П., Комелин М. С., Белик Н. П.//Журн. орган. химии. 1980. Т. 16. С. 980.
 93. Ившин В. П., Комелин М. С., Софронова Г. Б., Зыкова Т. В.//Там же. 1980. Т. 16. С. 101.

94. Хлебников А. Ф., Костиков Р. Р., Шкляев В. С. и др.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М., 1987. С. 11.
95. Inoue H., Tokisato K., Umano K.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. P. 1661.
96. Ishizu T., Harano K., Hori N. et al.//Tetrahedron. 1983. V. 39. P. 1281.
97. Singh H., Sing P.//Ibid. 1981. V. 37. P. 1215.
98. Castro J. L., Castedo L., Riguera R.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 1561.
99. Soetens H. P., Pandit U. K.//Rec. trav. chim. 1980. V. 99. P. 271.
100. Perchonock C. D., Lantos I., Finkelstein J. A., Holden K. G.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1950.
101. Lantos I., Bhattacharjee D., Eggleston D. S.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 4147.
102. Беспалов В. Я., Костиков Р. Р.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М., 1987. С. 132.
103. Хлебников А. Ф., Костиков Р. Р.//Химия гетероцикл. соед. 1984. С. 912.
104. Hasnaoui A., El Messaoudi M., Lavergne J.-P.//Rec. trav. chim. 1985. V. 104. P. 129.
105. Простаков И. С., Гайворонская Л. А., Саркар С. К. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1986. С. 895.
106. Козлов Н. С., Пак В. Д., Бакулов В. М., Машевский В. В.//Вестн. АН БССР. Сер. хим. 1985. С. 110.
107. Sohn D., Sundermeyer W.//Chem. Ber. 1982. B. 115. S. 3334.
108. McCarthy J. R., Barney C. L., O'Donnell M. J., Huffman J. C.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987. P. 469.
109. Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Костиков Р. Р.//Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 2227.
110. Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Костиков Р. Р.//Там же. 1986. Т. 22. С. 1706.
111. Хлебников А. Ф., Новиков М. С., Костиков Р. Р.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. С. 1336.
112. Sekiguchi S., Fujii T.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. P. 3337.
113. Fujii T., Izumi K., Sekiguchi S.//Ibid. 1985. V. 58. P. 1055.
114. Gambacorta A., Nicoletti R., Cerrini S. et al.//Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 1367.
115. Botta M., De Angelis F., Gambacorta A.//Ibid. 1982. V. 38. P. 2315.
116. Dhanak D., Kuroda R., Reese C. B.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1827.
117. Rao J. S., Inyengar D. S., Bhalerao U. T., Rao S. N.//Heterocycles. 1987. V. 26. P. 1161.
118. Хлебников А. Ф., Костиков Р. Р.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. С. 856.
119. Markos M., Castro J. L., Castedo L., Riguera R.//Tetrahedron. 1986. V. 42. P. 649.
120. Хлебников А. Ф., Костик Е. И., Новиков М. С., Костиков Р. Р.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М., 1987. С. 12.
121. Lind H., Winkler T.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 119.
122. Lai J. T., Westfahl J. C.//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1513.
123. Poon C. D., Yuen P.-W., Man T.-O. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 1561.
124. Dehmlow E. V., Leffers W.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 288. P. 41C.
125. Hartwig J. F., Jones M., Moss R. A., Lawrynowich W.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 5907.
126. Burton D. J., Naac D. G., Flynn R. M. et al.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 3616.
127. Krause L. J., Morrison J. A.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2995.
128. Koroniak H.//J. Fluor. Chem. 1984. V. 24. P. 503
129. Chen Q., Zhu S.//Иоуцизи хуасюэ. 1984. С. 434; РЖХим. 1985. 10Ж362.
130. Chen Q., Zhu S.//Хуасюэ сюэбао. 1985. Т. 43. С. 546; РЖХим. 1986. 3Б4080.
131. Chen Q., Zhu S.//Там же. 1986. Т. 44. С. 92; РЖХим. 1986. 10Ж103.
132. Moss R. A., Guo W., Denney D. Z. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 6164.
133. Moss R. A., Fedorinski M., Terpinski J., Denney D. Z.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 419.
134. Pirrung M. C., Hwe J. R.//Ibid. 1983. V. 24. P. 565.
135. Weber W., de Meijere A.//Angew. Chem. 1980. B. 92. S. 135.
136. Liese T., Splettstoesser G., de Meijere A.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 3341.
137. Keyaniyan S., Gothling W., de Meijere A.//Chem. Ber. 1987. B. 120. S. 395.
138. Slougni N., Rousseau G.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1651.
139. Шаврин К. Н., Долгий И. Е., Нефедов О. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1214.
140. Долгий И. Е., Шаврин К. Н., Крылова И. В.//Там же. 1984. С. 2644.

Ленинградский государственный
университет