

Карбеновые реакции диазоэфиров с σ -связями как эффективный метод алкоксикарбонилметилирования органических соединений

Е.А.Шапи́ро, А.Б.Дяткин, О.М.Нефедов

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп, 47, факс (095) 135–5228

Систематически рассмотрены данные по карбеновым реакциям диазоэфиров с σ -связями углерод–водород, гетероатом–водород, углерод–углерод, углерод–гетероатом и гетероатом–гетероатом органических молекул, демонстрирующие синтетические возможности данных реакций как эффективного и универсального метода алкоксикарбонилметилирования органических соединений.

Библиография – 179 ссылок.

Оглавление

I. Введение	485
II. Связи углерод–водород	486
III. Связи гетероатом–водород	493
IV. Связи углерод–углерод	496
V. Связи углерод–гетероатом	497
VI. Связи гетероатом–гетероатом	506

I. Введение

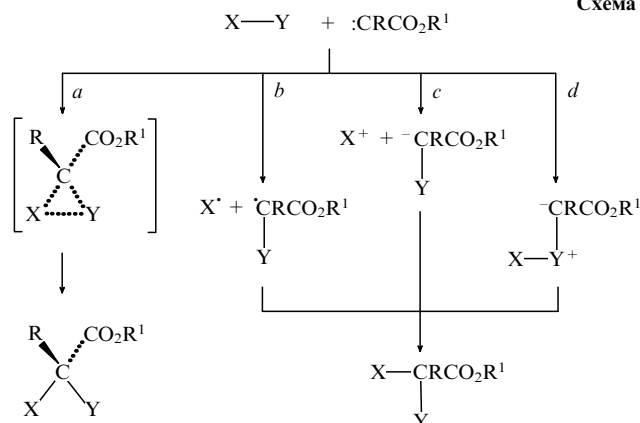
Реакции карбеного распада эфиров диазоуксусной и других диазосоединений (диазоэфиров) широко используются в органическом синтезе для получения эфиров циклопропан- и циклопропенкарбонных кислот из непредельных соединений.^{1–8} Гораздо менее известны реакции диазоэфиров с насыщенными соединениями, приводящие в общем случае к внедрению фрагмента CRCO_2R^1 в σ -связи $\text{X}-\text{Y}$ в результате разрыва этих связей и образования новых $\text{C}-\text{X}$ и $\text{C}-\text{Y}$. Данное превращение может осуществляться либо согласованно через трехцентровое переходное состояние с сохранением конфигурации асимметрического атома (путь а), либо, напротив, с рацемизацией, ступенчато по типу отрыв-рекомбинация с участием радикальных частиц (путь б), дипольных интермедиатов (путь с) или илидных структур (путь d) (схема 1).

Ясно, что реализация того или иного пути определяется, в основном, строением субстрата, а также способом генерации карбена.

Синтетическая значимость реакций этого типа обусловлена возможностью карбофункционализации насыщенных соединений. Однако до последнего времени использование их в органическом синтезе ограничивалось отсутствием удобных методов генерирования алкоксикарбонилкарбенов

(АКК), способных к селективному реагированию с σ -связями. Фотолитическое и термическое дediaзотирование диазоэфиров приводит к образованию чрезмерно активных карбенов, которые неселективно реагируют с акцептором с образованием большого количества продуктов. Каталитическое дediaзотирование под действием традиционных катализаторов на основе соединений меди приводит к более селективным карбенам, но также лишь в отдельных случаях обеспечивает необходимую препаративную селективность реакций диазоэфиров с насыщенными соединениями.

Схема 1



Лишь последние достижения в области катализа карбеного распада диазоэфиров, и в первую очередь использование соединений родия(II) как катализаторов этого процесса,⁹ открыли возможности широкого использования реакций внедрения для алкоксикарбонилметилирования разнообразных насыщенных соединений. С момента открытия Rh-катализа накоплен большой экспериментальный материал, который, однако, не систематизирован, хотя

Е.А.Шапи́ро. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории химии карбенов и малых циклов ИОХ РАН. тел. 137–53–57

А.Б.Дяткин. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории.

О.М.Нефедов. Академик, вице-президент Российской академии наук, заведующий той же лабораторией.

Дата поступления 14 января 1993 г.

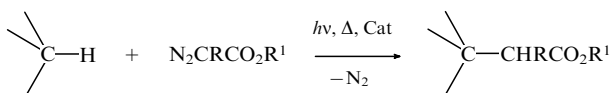
отдельные примеры реакций этого типа включены практически во все обзоры, посвященные химии диазоэфиров.^{2–8, 10}

В настоящем обзоре впервые предпринята попытка систематического рассмотрения литературных данных по реакциям диазоэфиров с насыщенными соединениями, при этом обзор не носит исчерпывающий характер и имеет целью дать лишь общее представление о синтетических возможностях реакций этого типа. В целях удобства весь материал сгруппирован по типам связей, участвующих в реакции: углерод–водород, гетероатом–водород, углерод–углерод, углерод–гетероатом и гетероатом–гетероатом. Внутри же этих групп классификация проведена по типам соединений, включающих эти связи, и виду гетероатома.

II. Связи углерод–водород

1. Алифатические связи C–H

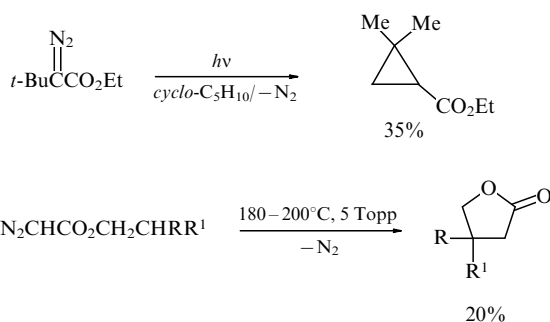
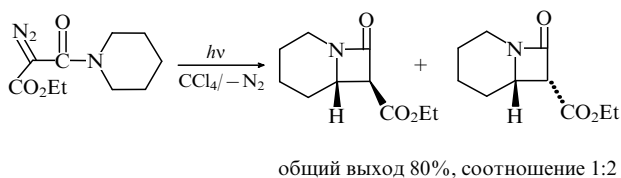
Известны реакции внедрения АКК в связи C–H алканов, алкенов и алкинов, которые в общем виде могут быть представлены следующим уравнением:



Реакция с алканами имеет ограниченное синтетическое применение, поскольку низкая избирательность высоко реакционноспособных АКК в отношении первичных, вторичных и третичных связей C–H и легкость димеризации карбенов приводят обычно к смесям продуктов, хотя их суммарные выходы при использовании карбоксилатов родия(II) в качестве катализаторов достигают 90% (см.¹¹). Закономерности каталитического действия данных катализаторов в зависимости от строения субстрата, диазоэфира, противоиона и концентрации катализатора рассмотрены в работах.^{12, 13} Образование продуктов внедрения в связи C–H алканов с высокими выходами (~90%) отмечено при дедиазотировании диазоэфиров с непердельной спиртовой компонентой, например пренилдиазоацетата в среде гексана в присутствии CuCl₂.

Практическое применение межмолекулярная реакция C–H-внедрения нашла для модификации этиленпропиленового каучука, которая осуществляется обработкой его этилдиазоацетатом (ЭДА) при 210°C (степень функционализации 5–10%).¹⁴

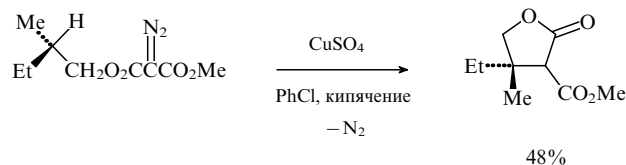
Схема 2



Значительно большее синтетическое значение имеют внутримолекулярные реакции C–H-внедрения. Эти реакции протекают с препаративными выходами даже в условиях фотолиза или пиролиза диазоэфиров (схема 2).^{15–17}

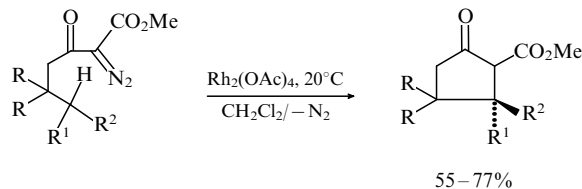
Препаративных выходов удастся достичь и при использовании соединений меди в качестве катализаторов дедиазотирования диазоэфиров (схема 3).¹⁸

Схема 3



Применение карбоксилатов родия(II) позволяет проводить эти реакции в более мягких условиях, что способствует повышению выходов продуктов и селективности процесса (схема 4).^{19, 20}

Схема 4

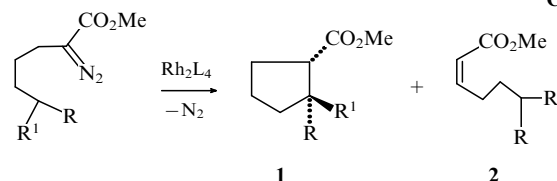


R = Me, *i*-Pr, C₈H₁₇, H₂C=CH, Me₂C=CHCH₂,
R¹ = R² = H, Me

Активность связей C–H в этой реакции падает в ряду: C₇–H > C_{sec}–H > C_n–H, причем все они активнее, чем связи C–H бензильного и аллильного типов.^{21, 22}

При наличии в молекуле длинных неразветвленных углеводородных цепей атаке карбенового центра подвергается исключительно связь C–H при ε-атоме углерода с образованием производных цикlopentана.²³ При этом реакция внедрения осложняется конкурентным процессом элиминирования β-атома водорода с образованием производных акриловой кислоты, а соотношение между этими направлениями зависит от лиганда при атоме Rh (схема 5).

Схема 5

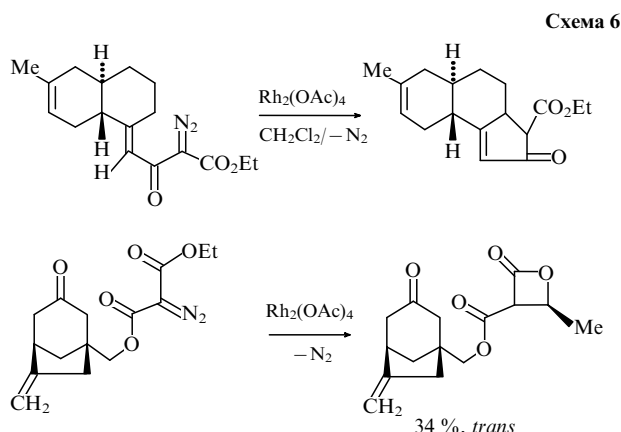


L	R = H, R ¹ = C ₇ H ₁₅		R = Me, R ¹ = C ₆ H ₄ Me-4	
	общий выход, %	соотношение 1:2	общий выход, %	соотношение 1:2
OCOBu- <i>t</i>	97	85:15	89	55:45
OCOCF ₃	93	52:48	99	26:74

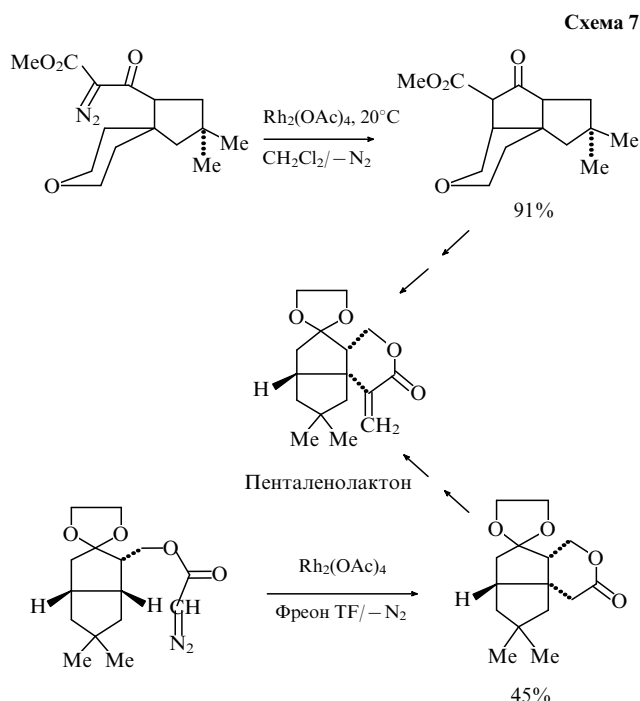
Стерический фактор может оказывать на ход процесса даже более сильное влияние, чем электронный, в результате чего циклизация карбена может протекать с участием не третичного, а вторичного углеродного атома (схема 6).^{24, 25}

Эти примеры, кроме того, демонстрируют способность соединений родия, в отличие от Cu-катализаторов, осуществлять реакции C–H-внедрения даже при наличии двойной связи.

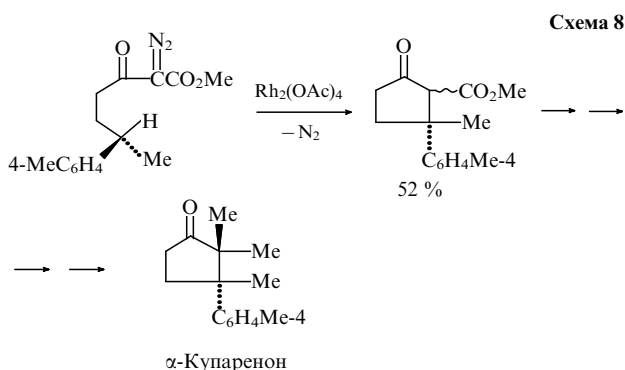
Сильную чувствительность реакций внутримолекулярного внедрения к стерическим факторам необходимо учитывать при выборе стратегии синтеза целевых продуктов. Так, две схемы, предложенные Табером с соавт.²⁶ и Кейном с



соавт.²⁷ для синтеза пенталенолактона, основаны на предпочтительности атаки карбеном стерически наиболее доступных связей, хотя во втором случае это приводит к образованию шести-, а не пятичленного цикла (схема 7).

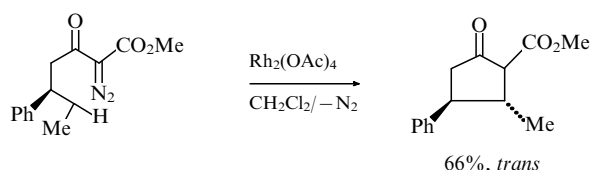


Реакции внутримолекулярного внедрения с участием родиевых комплексов карбенов, генерируемых дediaзотированием β-оксодиазоацетатов, отличаются высокой степенью стереоселективности и протекают с сохранением конфигурации атакуемого атома углерода, что позволило, например, Таберу и соавт.²² использовать эту реакцию для синтеза α-купаренона (схема 8).



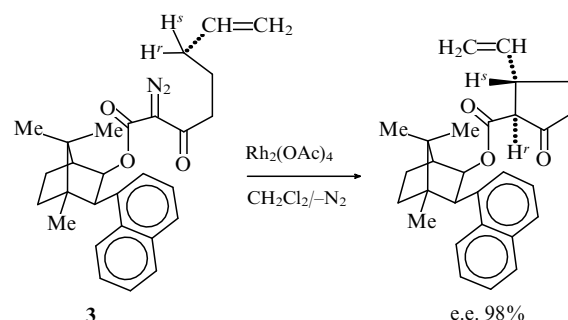
Эта же группа исследователей установила, что заместители в α-ацетилдиазоацетатах повышают *транс*-селективность внутримолекулярного C—H-внедрения (схема 9)²⁸ и энантиоселективность циклизации Rh-карбенового комплекса

Схема 9



из хирального диазооксоэфирного предшественника 3 (схема 10).²⁹ Объемистый α-нафталиновый заместитель в

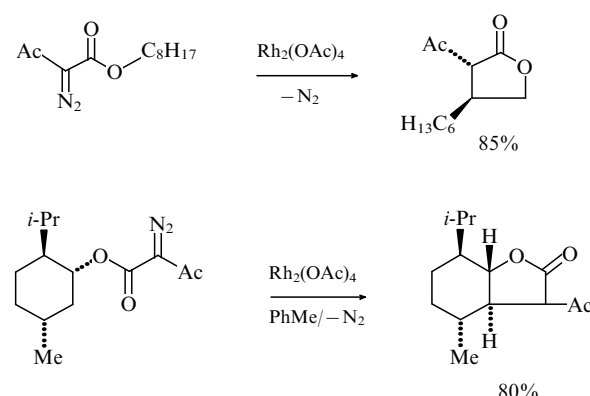
Схема 10



этом диазоэфире эффективно экранирует одну из сторон ацильного заместителя и благоприятствует внедрению карбенового центра в связь C—H^r. Гидролиз и декарбоксилирование получаемых таким путем сложных эфиров позволяют осуществить энантиоселективный синтез циклопентанонов с энантиоселективным избытком (е.е.) до 98%.

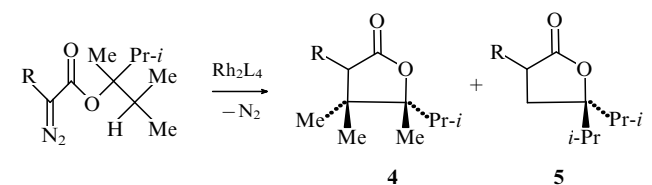
Так же высокоселективно протекают реакции C—H-внедрения по спиртовой части молекул α-диазоацетатов под действием ацетата и ацетамида родия(II). Таким образом удается получать γ-лактоны с высокой регио- и диастереоселективностью при практически полной конверсии диазоэфира (схема 11).³⁰

Схема 11



В последнее время появились данные об асимметрическом синтезе лактонов с высокой энантиоселективностью (энантиомерный избыток до 85%) путем внутримолекулярных реакций C—H-внедрения карбенов, генерируемых из некоторых алкоксиэтилдиазоацетатов под действием хиральных карбоксамидов родия(II), в частности тетракис-(метил-2-пирролидон-5-карбоксилата) диридия([Rh₂(MEPY)₄].³¹ При этом конфигурация получаемого лактона определяется конфигурацией лиганда катализатора и заместителя R (схема 12).

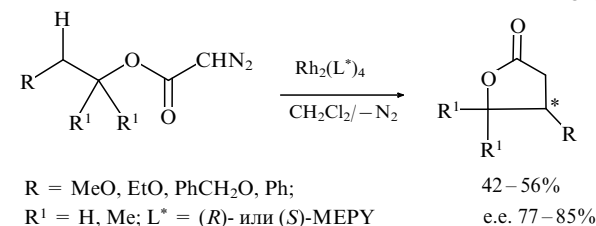
Путем «пришивки» этого катализатора к полиэтилену удается осуществить энантиоселективный синтез лактонов в

Таблица 1. Региоселективность реакций внутримолекулярного С–Н-внесения с участием спиртовой компоненты диазоацетатов


L	R = H		R = Ac	
	общий выход, %	соотношение 4:5	общий выход, %	соотношение 4:5
pfb	56	32:68	45	45:55
OAc	81	53:47	97	90:10
acam	96	> 99:1	89	> 99:1

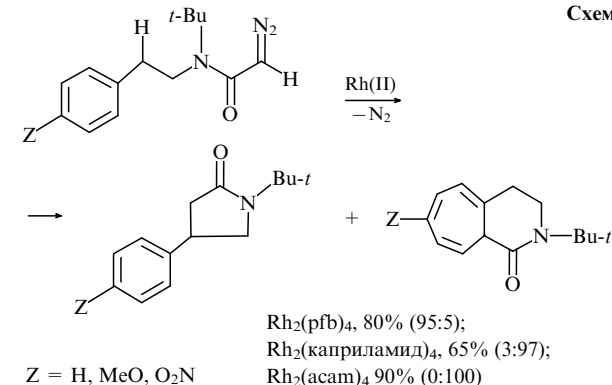
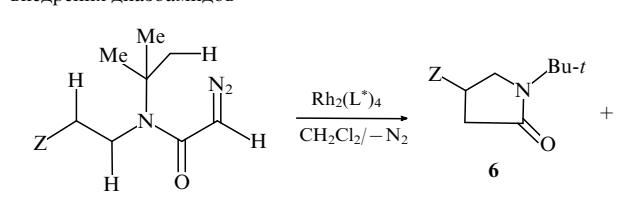
Примечание. pfb – перфторбутират, асам – ацетамид.

гетерогенном варианте, что существенно упрощает процессы рекуперации дорогостоящих родиевых катализаторов.³² К сожалению, эффективность данного катализатора уступает эффективности гомогенного катализатора и резко снижается при многократном его использовании.

Схема 12

Следует отметить, что реакции внутримолекулярного С–Н-внесения с участием спиртовой компоненты диазоэфиров весьма чувствительны к строению диазоэфира и противоиона катализатора. Так, под действием перфторбутирата родия(II) алкилдиазоацетаты (АДА) и алкил- α -ацилдиазоацетаты циклизуются с преимущественным образованием продуктов С–Н-внесения в связь, образованную первичным атомом углерода, причем селективность процесса несколько выше в случае АДА (табл. 1). Напротив, под действием ацетата родия(II) внесение протекает главным образом, а в присутствии ацетамида родия(II) – исключительно по третичным связям С–Н.³⁰

Влияние лиганда на селективность катализируемых комплексами Rh(II) процессов С–Н-внесения продемонстрировано на примере внутримолекулярных превращений диазоамидов. Так, в случае замещенных N-(*tert*-бутил)-N-этилдиазоамидов атака карбенового центра может проте-

Схема 13**Таблица 2.** Селективность реакций внутримолекулярного С–Н-внесения диазоамидов


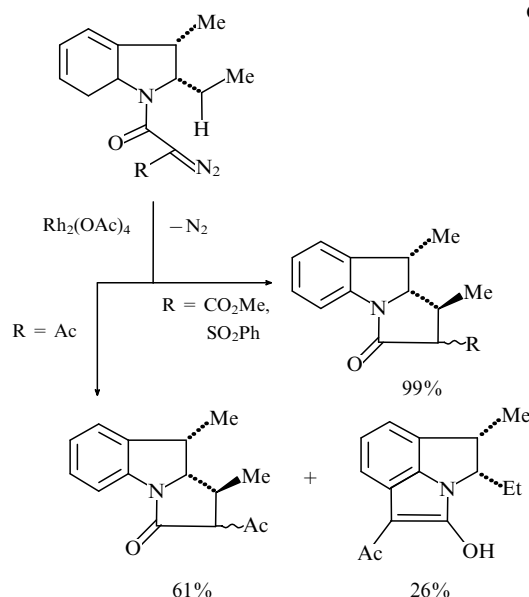
Z	L	Общий выход, %	Мольное соотношение 6:7:8	Энантиомерный избыток, %	6	7
Et	4-(S)-MEOX	82	91:9:0	71	80	—
OEt	4-(S)-MEOX	97	100:0:0	78	—	—
CO ₂ Et	5-(R)-MEPY	64	0:9:91	—	44	—
CO ₂ Et	4-(S)-BNOX	60	0:100:0	—	20	—

Примечание. 4-(S)-MEOX – 2-оксазолидинон-4-(S)-карбоксилат, 4-(S)-BNOX – 4-(S)-бензилоксазолидинон.

кать по всем С–Н-связям этильного и *tert*-бутильного фрагментов. Однако в зависимости от противоиона удается осуществить направленную циклизацию карбена в нужный направлении с заметной энантиоселективностью (табл. 2).³³

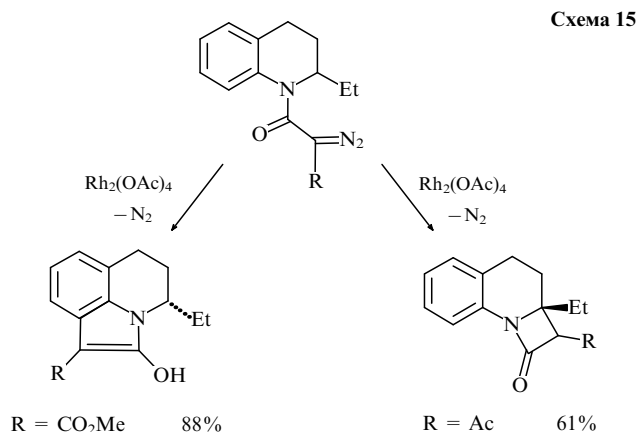
Дедиазотирование диазоамидов, содержащих ароматический фрагмент, протекает в зависимости от лиганда либо путем внесения в С–Н-связь при δ -атоме углерода, либо с участием кратных связей ароматического заместителя (схема 13).³⁴

Заместители при атоме углерода диазогруппы также существенно влияют на региоселективность процесса дедиазотирования арилароматических диазоамидов. Диазоамиды с электроноакцепторными заместителями, например Ac, CO₂R или SO₂Ph, под действием Rh₂(OAc)₄ дедиазотируются

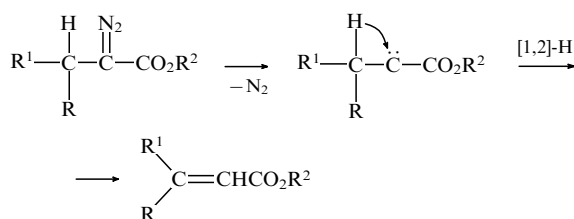
Схема 14

обычно с преимущественным образованием продуктов внесения в алифатические С–Н-связи (схема 14), хотя циклизация некоторых α -ацилдиазоамидов сопровождается образ-

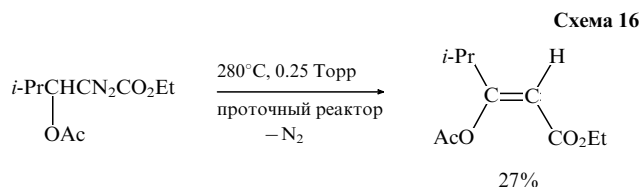
ованием продуктов внедрения в ароматические связи C—H (схема 15).³⁵



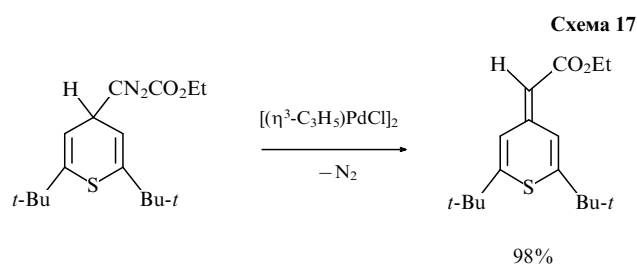
Интересным случаем внутримолекулярных превращений диазоэфиров с участием связей C—H является [1,2]-гидридный сдвиг атома водорода к соседнему карбонному центру с образованием производных акриловой кислоты.



В отсутствие активных акцепторов карбена данная перегруппировка является основным направлением процесса дediaзотирования эфиров диазоуксусной кислоты при нагре-

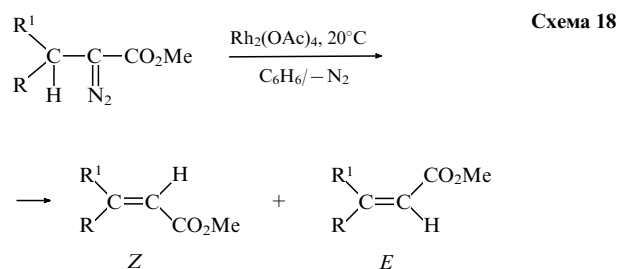


вании (схема 16).³⁶ под действием катализаторов на основе переходных металлов (схемы 17 и 18)^{37, 38} и кислот Льюиса (схема 19).³⁹



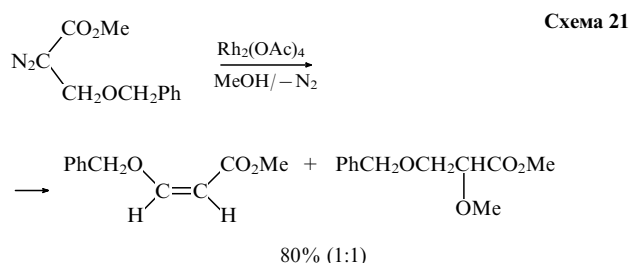
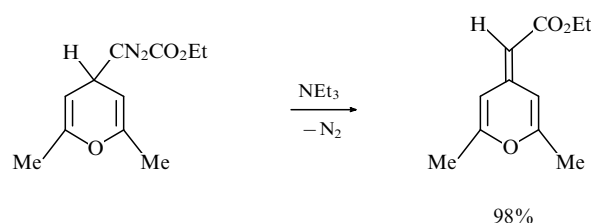
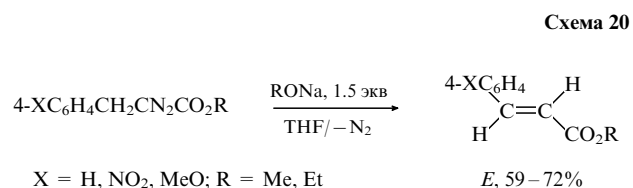
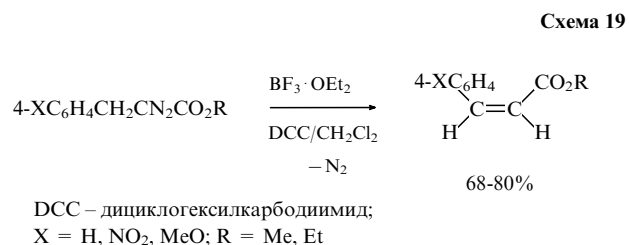
Выходы получаемых таким путем производных акриловой кислоты достигают 98%, причем преимущественным является Z-изомер. Более того, в случае H-сдвига атома водорода метиленового фрагмента реакция приводит только к Z-изомеру. Аналогичные превращения диазоэфиров могут инициироваться и основаниями.^{39, 40} Однако в этом случае реакция приводит к E-изомеру (схема 20).

Миграция водорода при катализируемом Rh(II) дediaзотировании некоторых диазоэфиров с активной метиленовой группой в заметной степени протекает даже в присутствии метанола (схема 21),³⁷ который в этих условиях является активным акцептором карбена (гл. III).



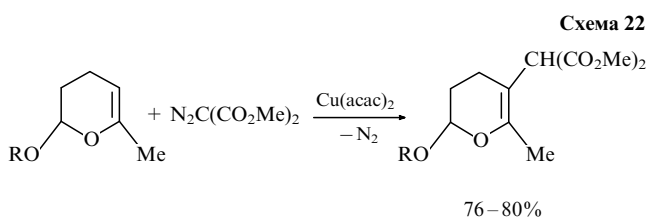
R	R ¹	Доля Z-изомера, %	Общий выход, %
Pr- <i>i</i>	H	~ 100	99
Ph	H	~ 100	~ 100
PhCH ₂ O	H	~ 100	90
Me	Et	57	95
H ₂ C=CH	H	~ 100	39 ^a

^a Другим продуктом является метилбицикло[1.1.0]бутанкарбоксилат (выход 51%)

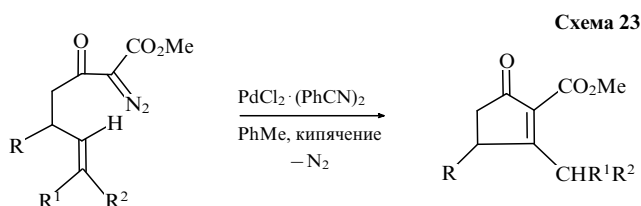


Известны немногочисленные примеры реакций C—H-внедрения карбенов в винильные связи C—H алкенов. Так, хотя АКК, генерированные фотолизом или пиролизом алкилдиазоацетатов, при взаимодействии с олефинами дают преимущественно циклопропановые аддукты, в небольшом количестве (3–5%) образуются⁴¹ и продукты внедрения в винильные связи C—H. Напротив, каталитическое дediaзотирование АДА позволяет получить соответствующие продукты C—H-внедрения с высокой селективностью. В частности, образование продуктов винильного внедрения наблюдалось при реакции диметилдиазомалоната

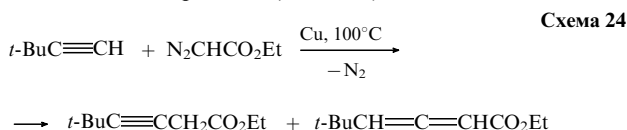
(МДМ) с виниловыми эфирами в присутствии медных катализаторов (схема 22).⁴²



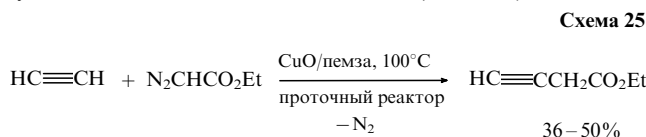
Формально к этому типу превращений относится и внутримолекулярное превращение 3-оксо-2-дiazогепт-6-еноатов под действием Pd(II), приводящее к метил-3-алкилциклопент-2-енкарбоксилат с выходами 34–73% (схема 23).⁴³



Реакция с ЭДА в этих условиях приводит только к циклопропановому аддукту.⁴⁴ Известны также примеры внедрения АКК в связи С–Н при *sp*-гибридизованном атоме углерода алкинов. При этом, как и в случае алкенов, прямое внедрение карбенов в эти связи с образованием эфиров алкин-3-овых кислот едва ли возможно, поскольку фотолиз АДА в присутствии терминальных алкинов приводит наряду с циклопропенами только к продуктам С–Н-внедрения в алкильных заместителях. Образование формальных продуктов внедрения в ацетиленовую связь С–Н терминальных ацетиленов, наблюдаемое⁴⁵ при каталитическом дediaзотировании АДА, скорее всего, происходит из первоначально возникающих 1-пиразолов (схема 24).⁴⁶



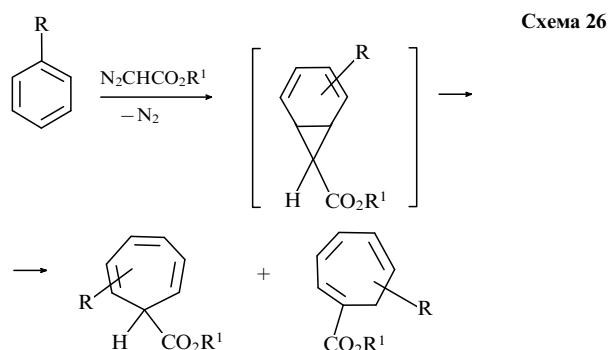
Единственным примером препаративной реакции этого типа является сепиролиз ацетилена с ЭДА над медным контактом в проточном реакторе, приводящий к эфиру бутиновой кислоты с выходом до 50% (схема 25).⁴⁷



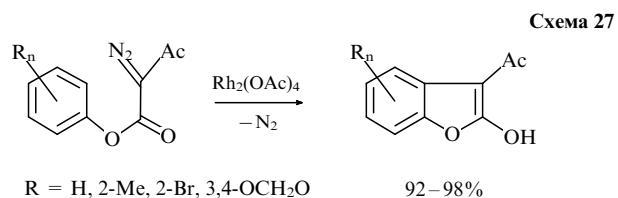
2. Связи С–Н в ароматических соединениях бензонидного ряда

Карбены, генерируемые дediaзотированием диазоэфиров, в отсутствие более активных акцепторов способны присоединяться по кратным связям ароматических соединений (схема 26). Однако бицикло[4.1.0]гептадиены обычно не идентифицируются в продуктах реакции, поскольку легко изомеризуются в 1-Н-циклогепта-2,4,6-триенкарбоксилаты и термодинамически более стабильные 7-Н-циклогепта-1,3,5-триенкарбоксилаты.

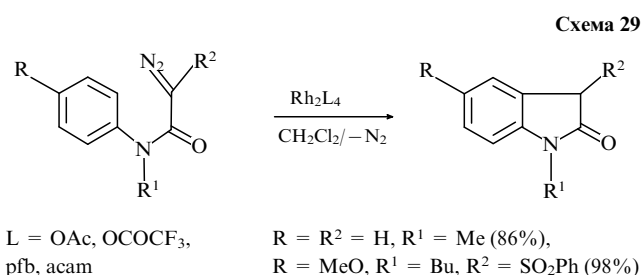
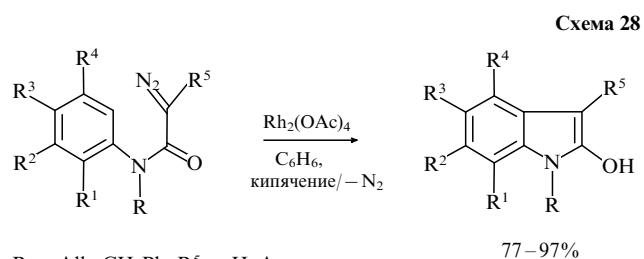
В последние годы большое внимание уделяется исследованию внутримолекулярных реакций циклизации АКК, содержащих ароматические заместители. Однако в результате этих реакций образуются не циклогептатриеновые про-



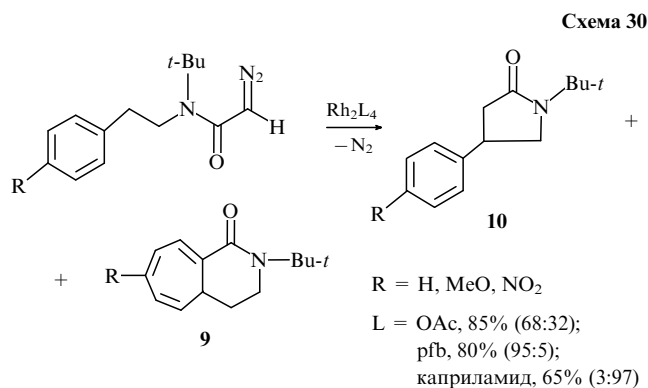
изводные, а продукты формального внедрения карбена в ароматические связи С–Н. Хотя до настоящего времени окончательно не установлено, имеет ли место при этом согласованное внедрение карбена в связь С–Н или изомеризация первоначально образующегося циклопропанового аддукта, эта реакция является удобным методом синтеза полициклических систем.



Например, дediaзотирование фенил-α-ацетилдиазоацетатов (схема 27)⁴⁸ или N-фенилдиазоамидов (схемы 28 и 29),^{35, 49, 50} инициированное Rh(II), сопровождается внутримолекулярной циклизацией соответствующих металлкарбеновых комплексов с образованием с хорошими выходами замещенных енолов бенз[*b*]фуранона или оксииндолов соответственно.

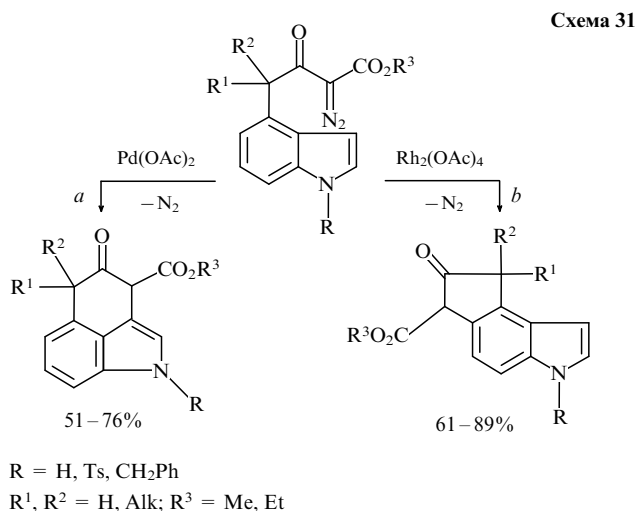


Вместе с тем, циклизация N-(2-арилэтил)диазоамидов под действием соединений Rh(II) протекает по двум другим конкурентным направлениям: с участием кратных связей ароматического кольца с образованием δ-лактамов **9**, содержащих циклогептатриеновый фрагмент, а также с участием α-С–Н-связей алкильной цепи с образованием γ-лактамов **10** (схема 30).⁵¹ При этом селективность данной реакции решающим образом зависит от противоиона катализатора. Так, использование Rh2(OAc)4 приводит к смеси указанных продуктов, в случае перфторбутирата Rh(II) образуются



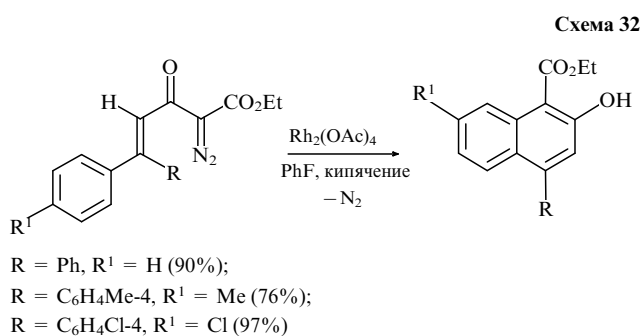
исключительно δ -лактамы, а в случае каприламида Rh(II) – γ -лактамы.

Другим примером влияния природы катализатора дediaзотирования на хемоселективность реакций внутримолекулярной циклизации ароматических диазоэфиров является циклизация α -(индолилacetил)диазоэфиров. В присутствии Pd(OAc)_2 реакция протекает с участием гетероциклического фрагмента (схема 31, путь *a*), а под действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ – с участием бензольного кольца (путь *b*).⁵²

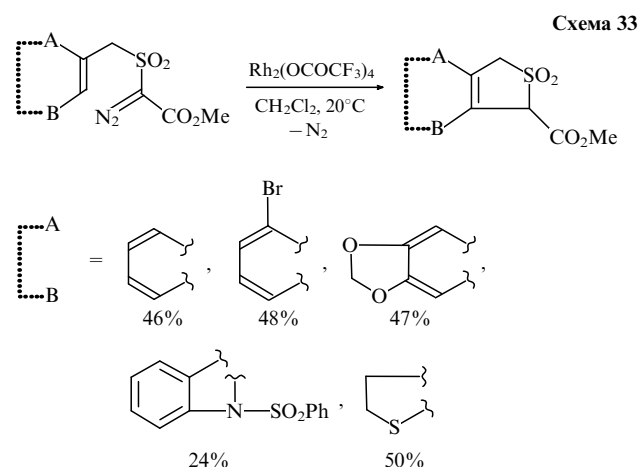


Такой ход процесса обусловлен, по-видимому, различным механизмом каталитического действия соединений Pd и Rh в карбеновых реакциях с участием диазоэфиров, хотя в случае соединений Pd авторы предполагают участие не карбеновых, а карбокатионных интермедиатов.

Внутримолекулярное C-H -внедрение в ароматическом ядре в некоторых случаях является предпочтительным даже при наличии кратной связи в молекуле, как это наблюдается в случае этил- α -(арилвинилкарбонил)диазоэфиров, в которых двойная связь дезактивирована сопряжением с карбонильной группой.⁵³ В результате реакция приводит к производным β -нафтолов с высокими выходами (схема 32).



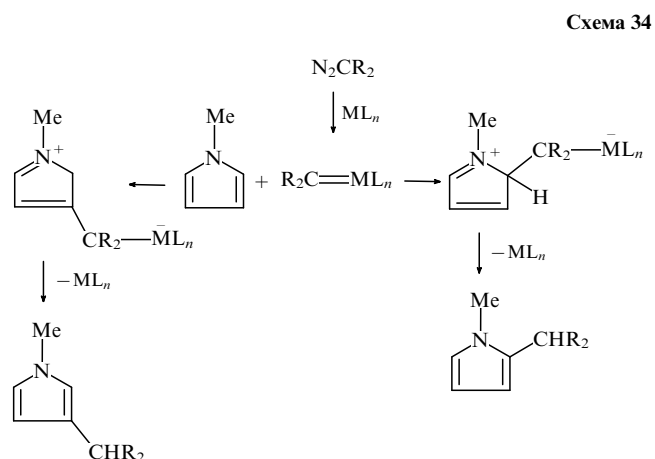
Под действием соединений Rh(II) протекает внутримолекулярная циклизация и в случае α -[арил (или гетерил)метилсульфонил]диазоэфиров, приводящая к соответствующим 1,1-диоксидам бенз[с]тиофенов с умеренными выходами (24–48%) (схема 33).⁵⁴



3. Связи C-H в гетероароматических соединениях

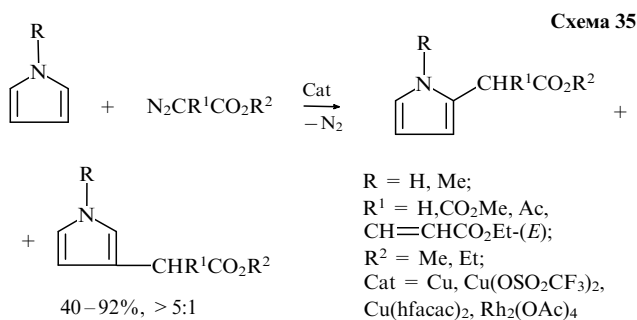
Характер кратных связей в гетероароматических соединениях, занимающих промежуточное положение между ароматическими связями бензоидного типа и сопряженными связями диеновых систем, а также наличие нуклеофильного гетероатома определяют большое разнообразие реакций соединений этого класса с карбенами или их комплексами с переходными металлами. Однако известны селективные реакции диазоэфиров с гетероароматическими соединениями, сопровождающиеся образованием продуктов внедрения в связи C-H .

Наиболее распространены реакции C-H -внедрения в ряду пиррола, что объясняется более высоким ароматическим характером пиррольного ядра.⁵⁵ В результате, образование продуктов внедрения протекает как электрофильное замещение металлкарбеном в гетероароматическом ядре через метастабильный σ -комплекс (схема 34).



Реакции диазоэфиров с самим пирролом и N -алкилпирролами приводят только к продуктам формального внедрения в связи C-H пиррольного ядра, среди которых преобладают продукты внедрения в связи $\alpha\text{-C-H}$; при этом образования продуктов N-H -внедрения вообще не было отмечено (схема 35).^{56–58}

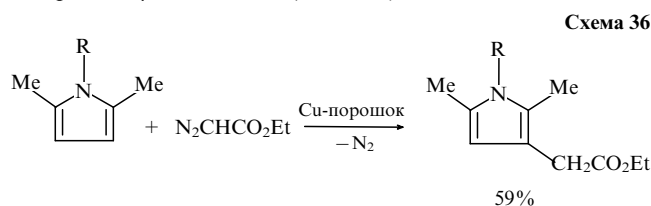
Региоселективность этой реакции зависит от катализатора, диазосоединения и заместителя при атоме N . Наибольшие выходы (до 92%) и селективность реакции



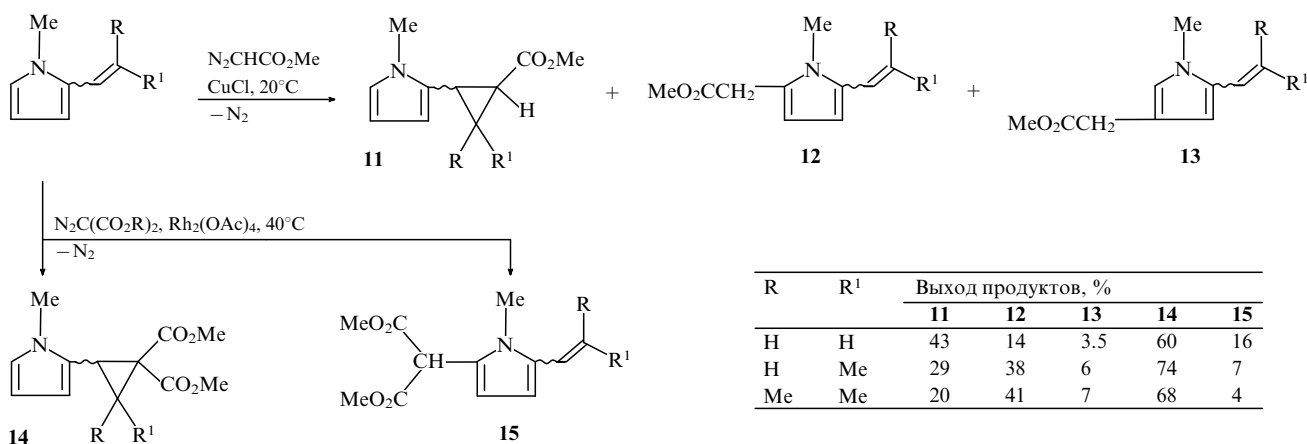
(>90%) в отношении продуктов внедрения в α-C—H-связи достигнуты в реакциях с участием МДМ и гомогенных катализаторов на основе соединений Cu(II) или Rh₂(OAc)₄. Реакции ЭДА и других диазоэфиров с пирролами в общем протекают с более низкими выходами продуктов внедрения и меньшей селективностью; при этом соединения родия при дediaзотировании ЭДА быстро теряют активность и дают сложные смеси продуктов со следовыми количествами продуктов C—H-внедрения.

Влияние N-алкильных заместителей сводится к увеличению доли β-изомера по мере роста стерического влияния этого заместителя в ряду H < Me < *i*-Pr < *t*-Bu с исключительным образованием β-изомера в случае *трет*-бутильной группы.

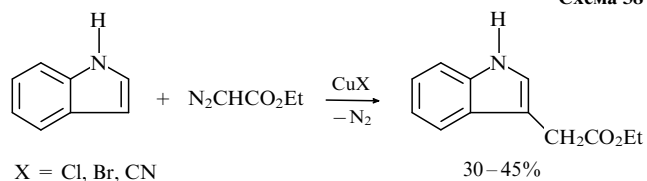
Заместители в других положениях пиррольного ядра независимо от их характера не оказывают существенного влияния на региоселективность реакции, за исключением случая, когда они занимают положения 2 и 5 в цикле. Реакция ЭДА с такими пирролами приводит к продуктам внедрения в β-C—H-связи (схема 36).⁵⁹



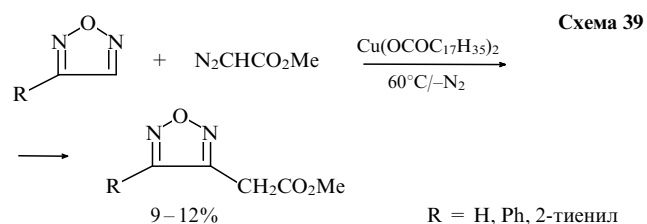
В реакциях с участием 1-метил-2-алкенилпирролов появляется возможность конкуренции атаки карбена между пиррольным ядром и алкенильной группой, в результате чего наряду с продуктами C—H внедрения образуются циклопропановые аддукты по экзоциклической двойной связи (схема 37).⁶⁰ Соотношение между этими направлениями реакции определяется строением диазоэфира и в меньшей степени заместителями при двойной связи. В реакциях с участием МДМ во всех случаях преобладает алкилирование пиррольного ядра в α-положение, а в случае метилдиазоацетата (МДА) этот процесс становится основным лишь при наличии заместителей при двойной связи.



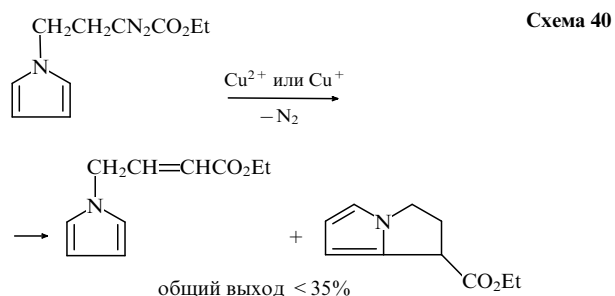
Аналогично пирролам ведут себя в реакциях с диазоэфирами и некоторые другие N-гетероароматические соединения. Так, эфиры соответствующих гетерилуксусных



кислот являются главными продуктами реакций ЭДА с индолами⁶¹ (схема 38) и фуразанами⁶² (схема 39). При этом в продуктах реакции с индолом преобладающим является β-изомер.



Известно несколько примеров внутримолекулярного C—H-внедрения с участием пиррольного кольца. Так, карбены, генерированные дediaзотированием α-(2-пирролилэтил)диазоацетата (схема 40)⁶³ или α-(3-индолилсульфонил)диазоацетатов,⁶⁴ превращаются в соответствующие полигетероциклы, правда, с низкими выходами (см. схему 33).

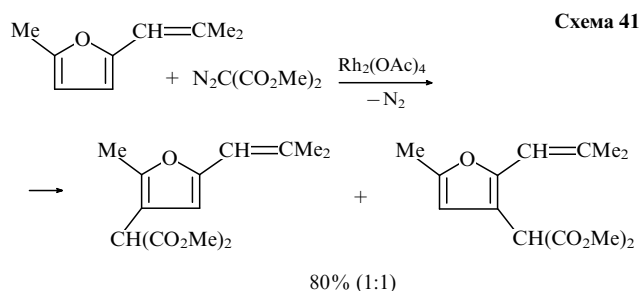


Напротив, комплексы карбенов, образующихся из 4-(4-индолил)-3-оксо-2-диазобутаноатов, циклизуются с участием индольного ядра с выходами до 76% (см. схему 31, путь а).

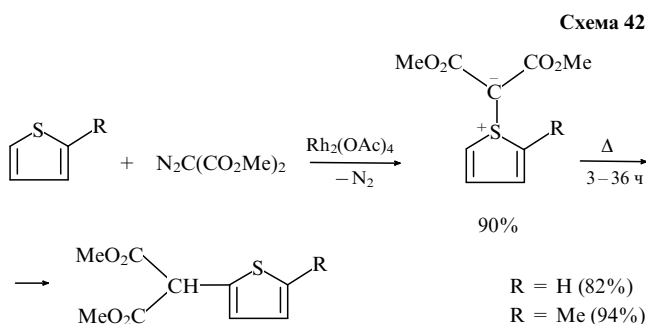
В ряду производных тиафена и фурана известны лишь единичные примеры реакций C—H-внедрения. Причиной этого является меньшая ароматичность тиафена и фурана по сравнению с пирролом и наличие неподеленных пар на атомах O и S, в результате чего основными первичными

продуктами реакции являются соответствующие S- и O-илиды. Дальнейшие превращения этих илидов в некоторых случаях приводят к продуктам C—H-внедрения.

Так, продукты C—H-внедрения, (3-фурил)малонаты, образуются в реакции 5-метил-2-(2-метилпроп-1-енил)-фурана с МДМ (схема 41).⁶⁵



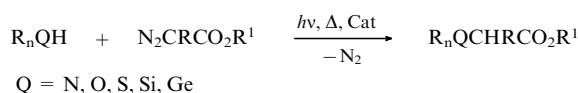
Известно несколько примеров образования продуктов C—H-внедрения в реакциях МДМ с тиофеном. Так, взаимодействие диазомалонатов с тиофенами, катализируемое $Rh_2(OAc)_4$ при 20°C, приводит к соответствующим стабильным илидам с выходами до 90%. Термическая перегруппировка таких илидов приводит с приемлемыми выходами к (2-тиенил)малонатам, являющимися удобными синтонами для получения полусинтетических антибиотиков β -лактамового типа, например цефалотина (схема 42).^{66, 67}



Другие примеры C—H-внедрения в реакциях с тиофенами рассмотрены в гл.V, посвященной реакциям с участием связей C—S.

III. Связи гетероатом — водород

Диазоэфиры при облучении, нагревании или под действием катализаторов реагируют с соединениями, содержащими связи гетероатом — водород, с образованием продуктов внедрения соответствующих карбенов — эфиров производных уксусной кислоты.

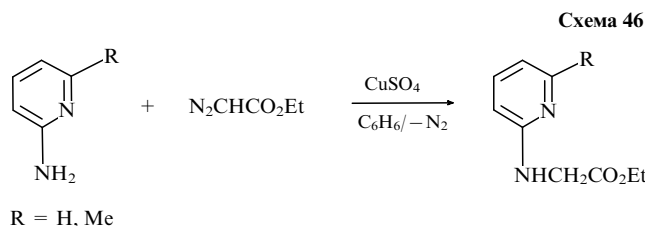
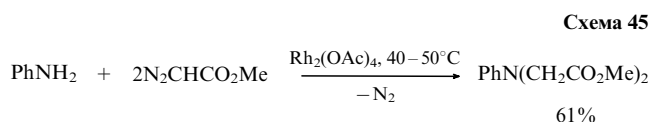
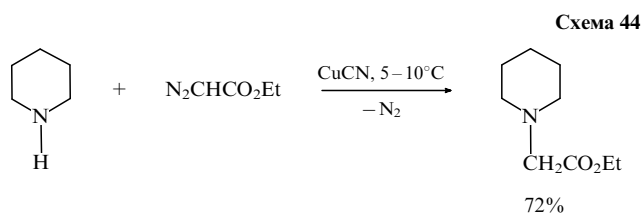
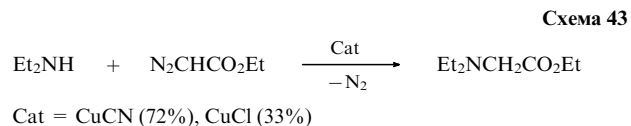


К настоящему времени известны реакции внедрения в связи N—H, O—H, S—H, Si—H, Ge—H и P—H, которые, как правило, протекают селективно и с высокими выходами продуктов внедрения.

1. Связи N—H

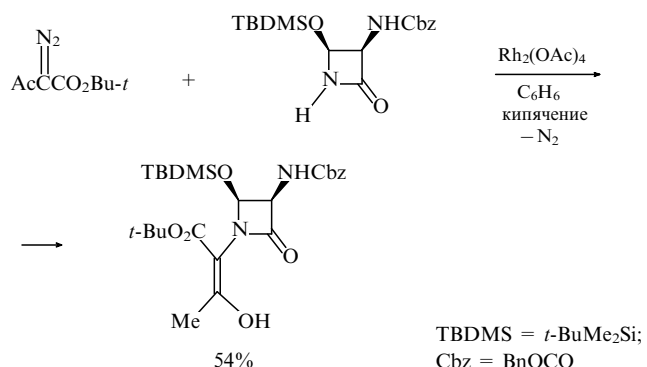
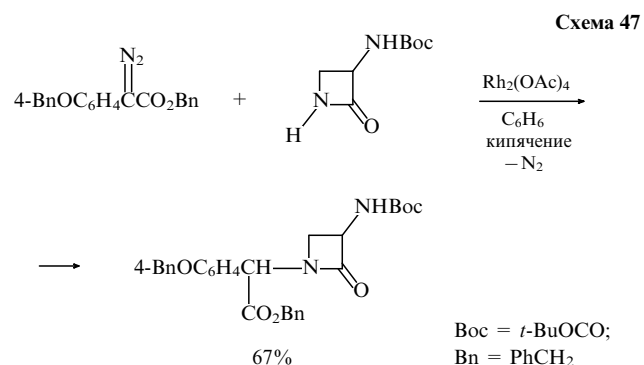
В реакцию с АДА, независимо от способа дediaзотирования, вступают как алифатические (схемы 43 и 44),⁶⁸ так и ароматические первичные и вторичные амины (схемы 45 и 46),^{69, 70} давая с высокими выходами N-алкилированные эфиры глицина.

Межмолекулярное N—H-внедрение протекает настолько легко, что каталитическое дediaзотирование 2-алкиламино-



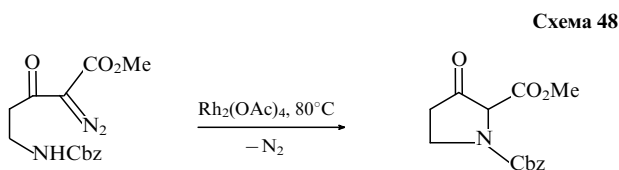
этилдиазоацетатов даже в присутствии олефинов приводит не к циклопропановым аддуктам, а исключительно к олигомерам, образующимся в результате внедрения карбеного центра в связь N—H другой молекулы.⁷¹

Использование ацетата родия(II) в качестве катализатора позволяет осуществлять межмолекулярные реакции N—H-внедрения с такими лабильными продуктами, как азетидиноны. В случае 3-аминоазетидинонов эта реакция протекает исключительно селективно, только по атому азота в цикле, и приводит к N-алкилированным азетидинонам — синтонам для получения β -лактамовых антибиотиков (схема 47).^{72, 73}

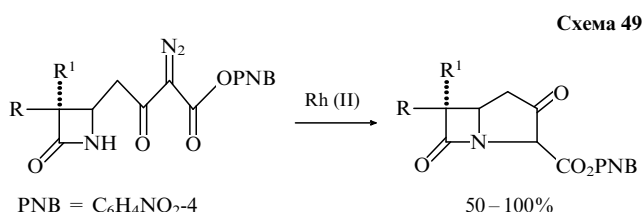


Известны и примеры внутримолекулярного N—H-внедрения карбенов, генерируемых из диазоэфиров в условиях их

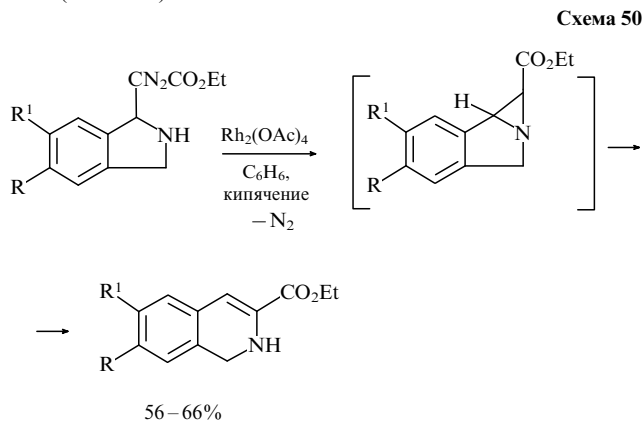
дедиазотирования под действием соединений Rh(II). Однако эти превращения эффективно протекают лишь в случае соединений, содержащих связь N—H при атоме C в δ -положении. Так, циклизация метил-5-амино-3-оксо-2-дiazопентаноата приводит к метил-3-оксопирролидин-2-карбоксилату с выходом 90% (схема 48).⁷⁴



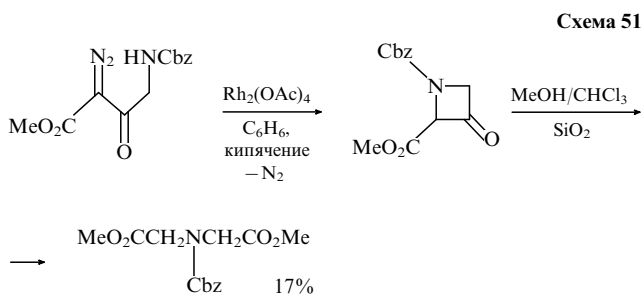
Катализируемая $Rh_2(OAc)_4$ внутримолекулярная реакция N—H-внесения с участием соответствующих металл-карбеновых комплексов из α -ацилдиазоацетатов, содержащих азетидиновый фрагмент, широко используется для синтеза β -лактамовных антибиотиков (схема 49)⁷⁵ (ссылки на работы до 1985 г. см. в 7).



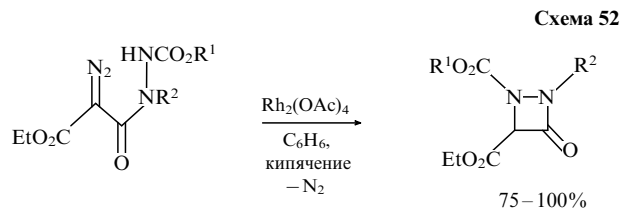
Крайне мало примеров внутримолекулярных циклизаций с участием более или менее удаленной аминогруппы. В частности, недавно описана циклизация для β -аминодiazоэфиров, причем первоначально образующиеся нестабильные азиридины в условиях реакции легко изомеризуются с раскрытием трехчленного цикла в дигидроизохинолинкарбоксилаты (схема 50).⁷⁶



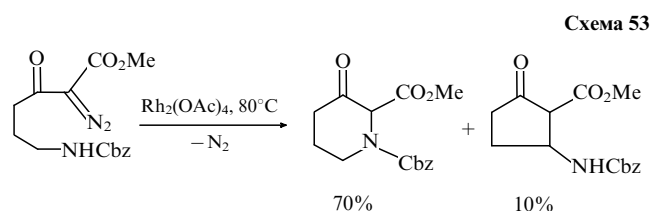
Известны также реакции внутримолекулярного N—H-внесения с участием γ -аминогруппы. Например, катализируемое $Rh_2(OAc)_4$ дediaзотирование N-защищенного метил-4-амино-3-оксо-2-дiazобутаноата приводит, правда, с невысоким выходом, к 3-оксоазетидин-2-карбоксилату, легко изомериствующему при выделении в производное глицина (схема 51).⁷⁴



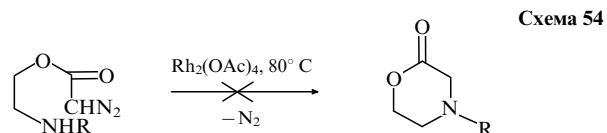
Существенно легче в этих условиях циклизуются монокарбазиды diaзомалонатов, образуя 1,2-дiazетидиноны с высокими выходами (схема 52).⁷⁷



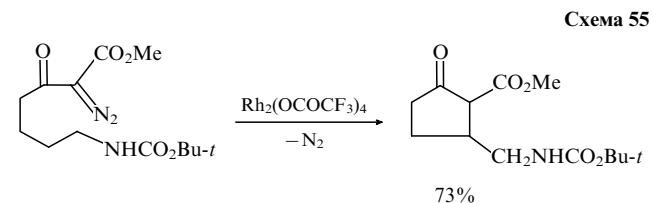
Часто реакция внутримолекулярного N—H-внесения в случае diaзоэфиров с ε -аминогруппой осложняется побочным образованием продуктов C—H-внесения в γ -гидрид; т.е.



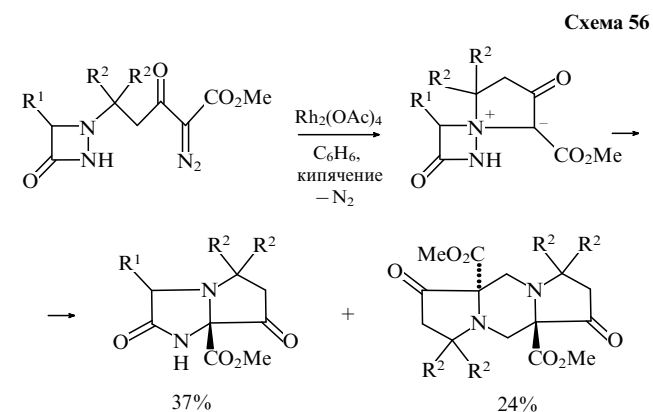
(схема 53)⁷⁴ или вообще не протекает, как это имеет место при превращениях 2-аминоэтиловых эфиров diaзоуксусной кислоты (схема 54).⁷¹



Сведения о возможности протекания N—H-внесения с участием более удаленных аминогрупп противоречивы. Так, циклизация в случае метил-7-(*трет*-бутоксикарбонил-амино)-3-оксо-2-дiazогептаноата приводит исключительно к продуктам C—H-внесения при ε -атоме C (схема 55).⁷⁸

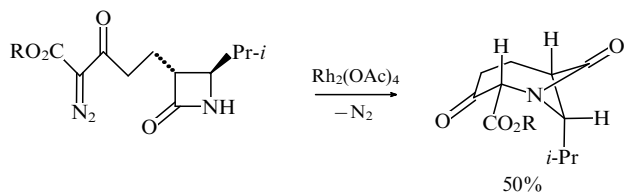


При отсутствии же связей C—H при ε -атоме, как, например, в метил-5-(3-оксо-2H-1,2-дiazетидинил)-3-оксо-2-дiazопентаноате, образуются продукты внесения в циклическую связь C—N diaзетидина, по-видимому, через промежуточное образование илидов (схема 56).⁷⁹



Однако недавно обнаружено внутримолекулярное вхождение карбенового центра в связь N—H, отделенную цепочкой из пяти атомов C (схема 57).⁸⁰

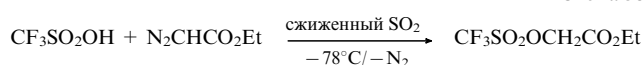
Схема 57



2. Связи О—Н

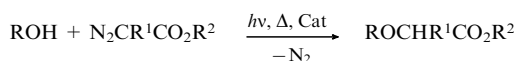
Довольно разнообразны реакции АДА с гидроксилсодержащими соединениями, приводящие к образованию продуктов внедрения соответствующих карбенов в связи О—Н. Так, некоторые органические кислоты, например, трифторметансульфокислота, способны реагировать с ЭДА в среде жидкого SO_2 уже при -78°C с образованием соответствующего сульфоната гликолевой кислоты с выходом 73% (схема 58).⁸¹

Схема 58



Однако другие гидроксилосодержащие соединения (вода, спирты, карбоновые кислоты) дают продукты О—Н-внедрения только при фотолитическом, пиролизическом или каталитическом дediaзотировании АДА^{68, 82} или их α -металлированных производных (схема 59).⁸³

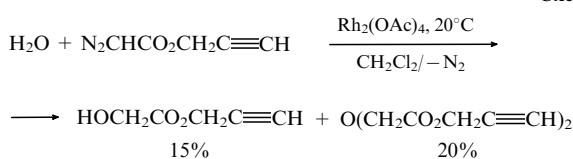
Схема 59


$$R = H, Alk, Ac; R^1 = H, HgMe; R^2 = Alk$$

Препаративное значение эта реакция получила только после открытия катализаторов на основе соединений родия, обеспечивающих препаративные выходы (более 80%) продуктов в случае различных диазоэфиров и широкого круга гидроксилсодержащих соединений.⁷

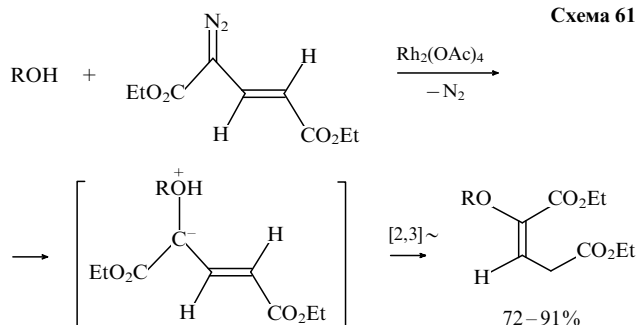
Высокая эффективность этих катализаторов позволяет осуществлять реакции и со сложными по строению эфирами диазоуксусной кислоты (схема 60).⁸⁴

Схема 60



В случае карбенов, содержащих аллильный фрагмент, например металлкарбенового комплекса, образующегося при дediaзотировании этил- α -(2-этоксикарбонилвинил)дизаоацетата под действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, реакция внедрения сопровождается [2,3]-сигматропной перегруппировкой (схема 61).⁸⁵

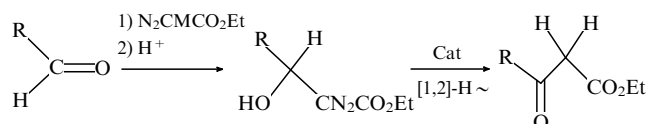
Схема 61



R = Me, Et, Pr-*i*, Bu-*t*

Известны примеры внутримолекулярных превращений диазоэфиров с участием связей O—N, которые, однако, имеют ряд особенностей по сравнению с аналогичными реакциями N—N-внедрения. Так, катализируемое карбоксилатами Rh(II) дедиазотирование β-гидрокси-α-диазоацетатов приводит не к трехчленным гетероциклам (оксиранам в данном случае) подобно наблюдаемому в реакциях с участием β-амино-α-диазоацетатов (схема 50), а к ацилацетатам в результате [1,2]-N-сдвига (схема 62).^{36, 86–89}

Схема 62



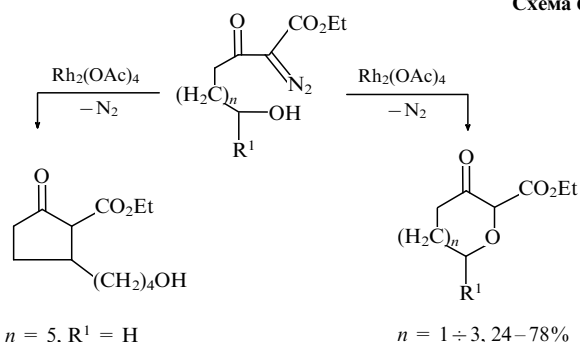
M – металл; Cat = Rh₂L₄: SnX₂;

$$R = H, \text{Alk}, \text{Ph}, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}, \text{trans-PhCH}=\text{CH}$$

71–100%

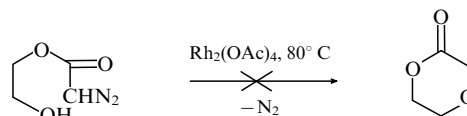
Более того, аналогичные циклизации с участием гидроксилсодержащих диазоэфиров легко приводят к 6-, 7-, и 8-членным циклическим эфирам с высокими выходами,^{90, 91} тогда как с помощью подобных реакций N—N-внедрения, как правило, не удается получить гетероциклы с числом атомов более 6. Однако попытки получить таким путем кислородсодержащие гетероциклы с числом атомов в цикле больше 8 привели к образованию циклопентанов — продуктов конкурентного C—N-внедрения (схема 63).⁹⁰

Схема 63

 $n = 5, R^1 = H$
$$n = 1 \div 3, 24-78\%$$

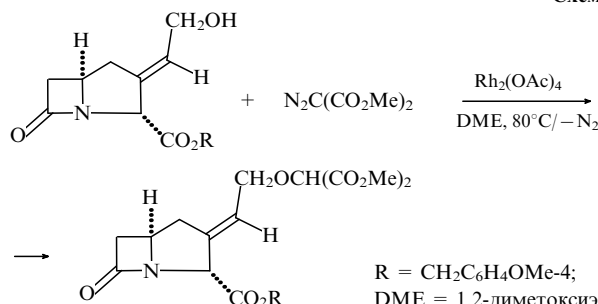
Также неудачной оказалась попытка получить 1,4-диоксанон циклизацией 2-гидроксиэтилдизоацетатов. Дедиазотирование этого диазоацетата привело к образованию олигомеров, по-видимому, в результате межмолекулярного O—N-внедрения (схема 64).⁹²

Схема 64



Особо следует отметить реакции генерируемых из диазоэфиров карбенов с аллиловыми и пропаргиловыми спир-

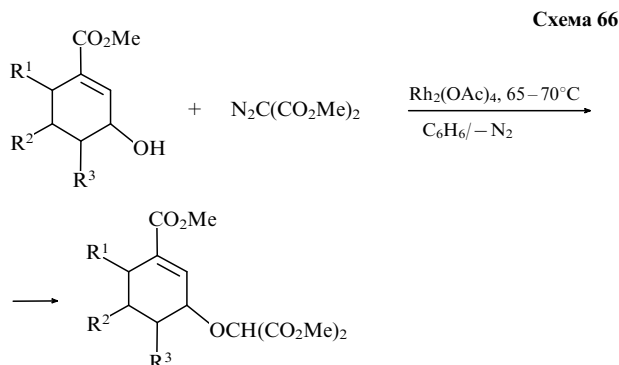
Схема 65



R = CH₂C₆H₄OMe-4;

DME = 1,2-диметоксиэтан

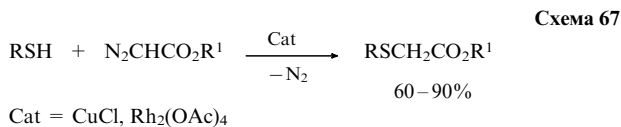
образованием циклопропановых или циклопропеновых аддуктов.^{93, 94} Однако известны примеры, когда взаимодействие с аллиловыми спиртами по схеме О–Н-внедрения протекает с высокой селективностью и высокими выходами соответствующих эфиров (схемы 65, 66).^{95–98}



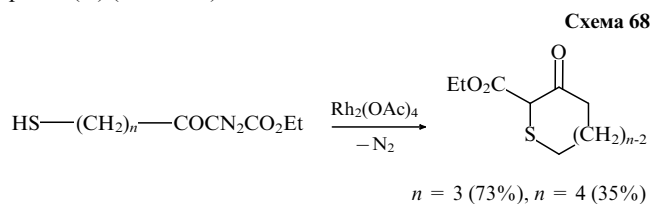
R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Ссылки
H	H	OCH ₂ CH ₂ OMe	75	96
H	H	NHCO ₂ Bu- <i>t</i>	94	97
H	–O–		82	98

3. Связи S–H, Si–H, Ge–H и P–H

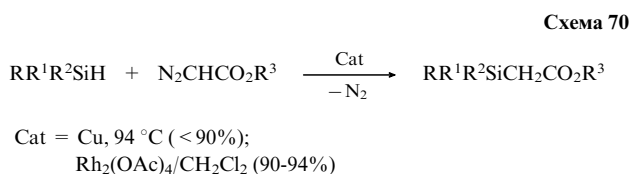
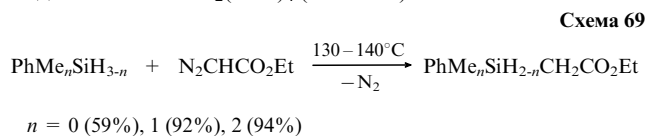
В литературе описаны единичные примеры реакции диазоэфиров со связью S–H, приводящей к образованию эфиров производных тиогликолевой кислоты. При этом в реакциях с меркаптанами в качестве катализаторов дediaзотирования АДА используют как CuCl (см.⁶⁷), так и Rh₂(OAc)₄ (схема 67).⁹⁹



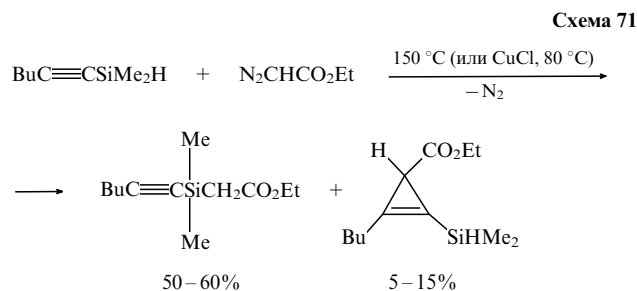
Однако для внутримолекулярных превращений меркапто-содержащих диазоэфиров обычно применяют соединения родия(II) (схема 68).^{73, 77}



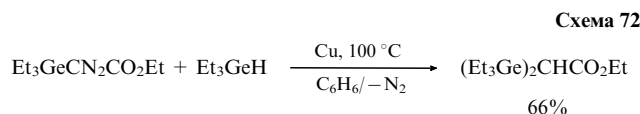
Препаративное значение имеют реакции диазоэфиров с моно-, ди- и тризамещенными гидросиланами, приводящие к эфирам силанзамещенных уксусных кислот. Реакции протекают с высокими выходами как в условиях термораспада АДА (схема 69), так и под действием катализаторов – соединений Cu и Rh₂(OAc)₄ (схема 70).^{100–102}



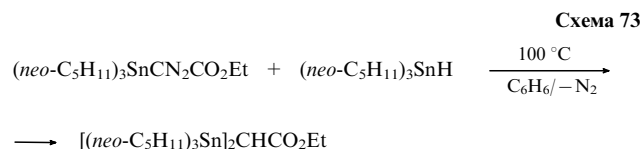
При этом присоединение по тройной связи в гидросилил-замещенных ацетиленах лишь в малой степени конкурирует с реакциями Si–H-внедрения (схема 71).¹⁰³



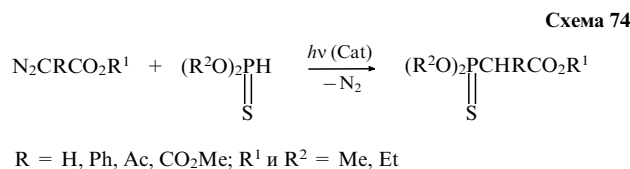
Имеются сведения о возможности внедрения карбенов, генерированных дediaзотированием α-триэтилгермилдiazо-ацетатов, в связь Ge–H триэтилгермана и в связь Sn–H



три(неопентил)станнана (схема 72).¹⁰⁴ В случае станнана эта реакция протекает в отсутствие катализаторов (схема 73).



В последнее время установлено, что в условиях сенсibilизированного бензофеноном фотолиза некоторых диазоэфиров в присутствии диметилтиофосфита возможно образование продуктов P–H-внедрения с выходами 16–39% (схема 74).^{105, 106}



Более селективно эта реакция протекает в условиях каталитического дediaзотирования диазоэфиров под действием Cu(asac)₂; выходы соответствующих продуктов P–H-внедрения достигают 83%.¹⁰⁷

IV. Связи углерод–углерод

Дediaзотирование некоторых α-диазокарбоксилатов может сопровождаться не только [1,2]-H-сдвигом (гл. II.1), но и [1,2]-сдвигом углеродного атома к возникающему карбенному центру с образованием продуктов формального внедрения карбена в связь C–C. Чаще всего перегруппировки этого типа имеют место при каталитическом и фотолитическом разложении диазоацетатов, содержащих циклический заместитель в α-положении. Дediaзотирование таких диазоэфиров приводит к расширению цикла на один атом углерода и может служить удобным методом гомологизации алициклов. Данные, посвященные [1,2]-углеродному сдвигу в ряду α-циклдизаоацетатов, помещены в табл. 3.

Реакции [1,2]-углеродного сдвига часто сопровождаются другими превращениями, например, [1,2]-гидридным сдвигом (табл. 4, пример 1). Совокупность [1,2]-H- и [1,2]-C-сдвигов при катализируемом переходными металлами дediaзотировании некоторых β-гидрокси-α-диазокарбоксилатов, не содержащих атома водорода в α-положении,

Таблица 3. Гомологизация циклических соединений путем [1,2]-углеродного сдвига в алкоксикарбонилкарбенах

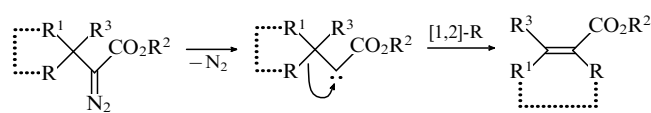
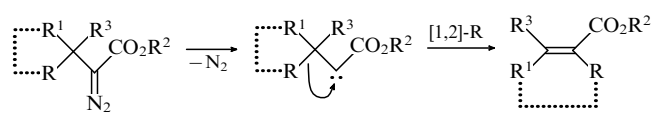
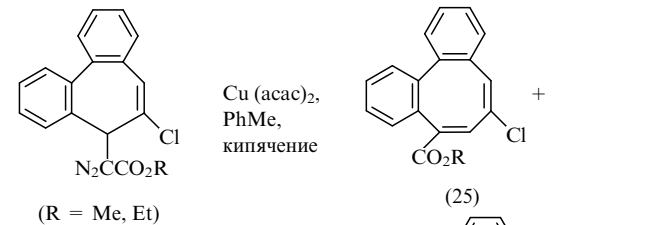
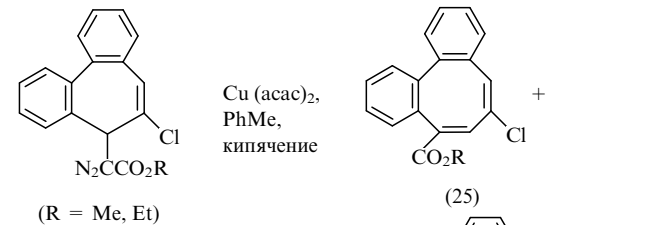
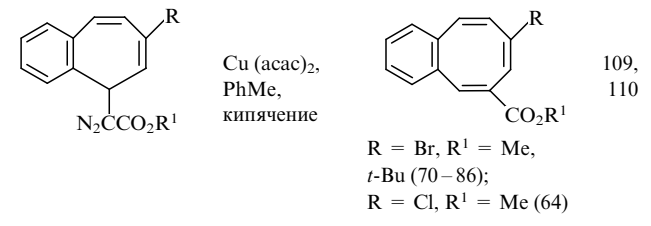
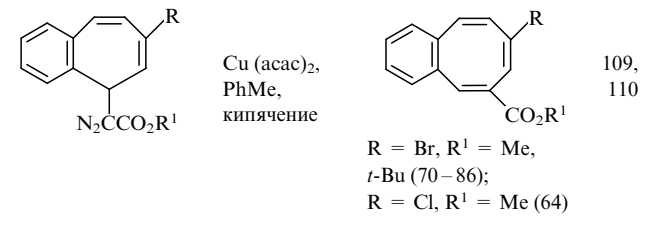
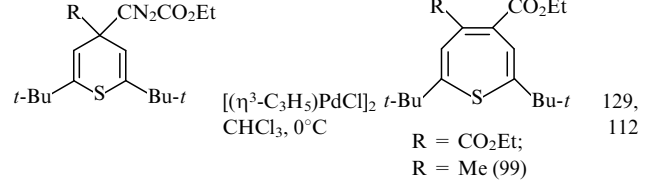
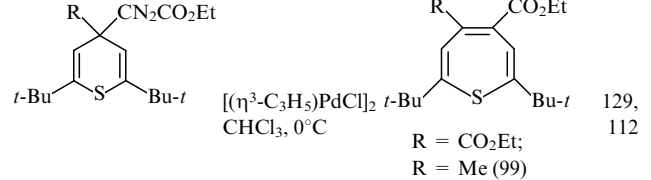
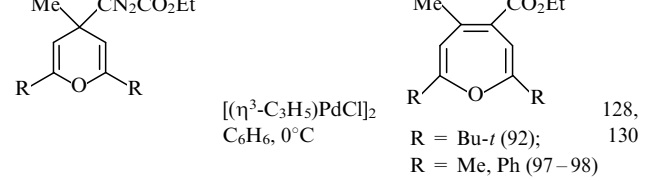
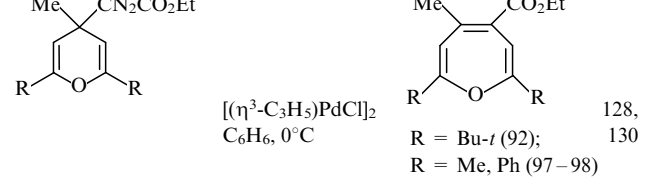
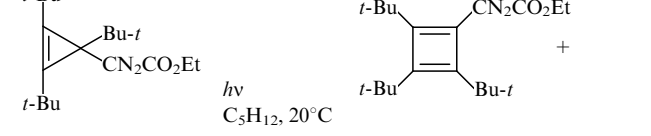
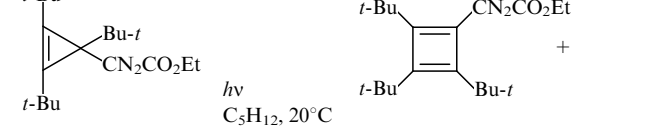
Диазоэфир	Условия дediaзотирования	Продукты (выход, %)	Ссылки
			
 (R = Me, Et)	Cu (асас) ₂ , PhMe, кипячение	 (25)	120
	Cu (асас) ₂ , PhMe, кипячение	 R = Br, R ¹ = Me, <i>t</i> -Bu (70–86); R = Cl, R ¹ = Me (64)	109, 110
	[(η ³ -C ₃ H ₅)PdCl] ₂ , CHCl ₃ , 0°C	 R = CO ₂ Et; R = Me (99)	129, 112
	[(η ³ -C ₃ H ₅)PdCl] ₂ , C ₆ H ₆ , 0°C	 R = Bu- <i>t</i> (92); R = Me, Ph (97–98)	128, 130
	<i>hν</i> , C ₅ H ₁₂ , 20°C	 +	98

Таблица 4. Гомологизация кетонов путем последовательных [1,2]-H- и [1,2]-C-сдвигов в алкоксикарбонилкарбенах

$$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^1 \xrightarrow{\text{N}_2\text{CLiCO}_2\text{Et}} \text{R}-\text{C}(\text{HO})(\text{R}^1)-\text{C}(=\text{N}_2)-\text{CO}_2\text{Et} \xrightarrow[\text{или}]{\text{Cat}/-\text{N}_2} \begin{cases} [1,2]\text{-H} \sim + [1,2]\text{-R} \sim \\ [1,2]\text{-H} \sim + [1,2]\text{-R}^1 \sim \end{cases}$$

$$\longrightarrow \begin{matrix} \text{H} & \text{R}^1 \\ | & | \\ \text{R}-\text{C} & -\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} \\ || & \\ \text{O} & \end{matrix} + \begin{matrix} \text{H} & \text{R} \\ | & | \\ \text{R}^1-\text{C} & -\text{C}-\text{CO}_2\text{Et} \\ || & \\ \text{O} & \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} \text{16} \\ \downarrow \\ \downarrow \\ \text{R} & & \text{R}^1 \\ | & & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ || & & \\ \text{O} & & \end{matrix} \quad \begin{matrix} \text{17} \\ \downarrow \\ \downarrow \\ \text{R}^1 & & \text{R} \\ | & & | \\ \text{C} & - & \text{C} \\ || & & \\ \text{O} & & \end{matrix}$$

R	R ¹	Ката- лиза- тор ^a	Выход, % (соотношение 16:17)	Ссылки
Et	Me	A	87 (6:5)	87
Bu	Me	B	86 (7:5)	87
Bu- <i>t</i>	Me	B	59 (1:0)	87
PhCH ₂	Me	C	73 (5:8)	87
Ph	Ph	C	70 (см. ^b)	87
-(CH ₂) ₄ CHMe-		B	82 (1:0)	87
-(CH ₂) ₄ -		A	~100 (см. ^b)	116

C

~100 (1:0)

87

A

55 (см.^b)

117

^a A = Rh₂(OAc)₄, B = PdCl₂, C = RhCl·(PPh)₃.^b Изомеры отсутствуют.

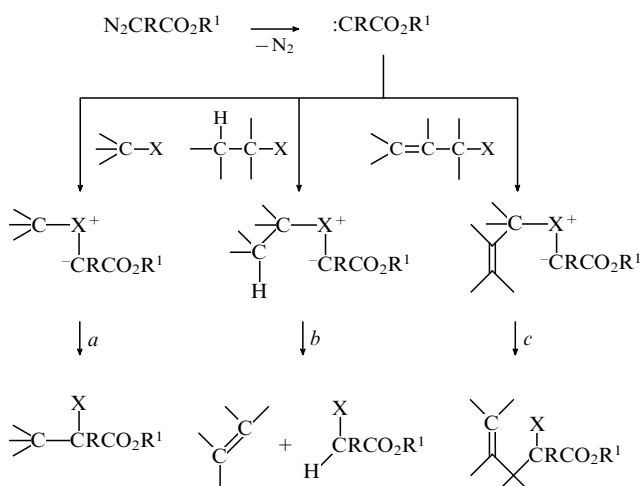
приводит к смеси α-алкил-α-ацетилов (табл. 4). В случае циклических β-гидрокси-α-диазокарбоксилатов (табл. 4, примеры 1–5) аналогичные превращения сопровождаются неожиданной миграцией менее замещенного атома углерода и приводят к образованию 2-оксоциклокарбоксилатов.

Высокие, а в некоторых случаях количественные выходы целевых продуктов, а также доступность исходных β-гидрокси-α-диазокарбоксилатов, получаемых взаимодействием карбонильных соединений с АДА, делают данную реакцию удобным препаративным методом гомологизации карбонильных соединений.

V. Связи углерод–гетероатом

Диазоэфиры в условиях их дediaзотирования реагируют с разнообразными соединениями, содержащими связи углерод–гетероатом. Общим для всей этой большой группы реакций является механизм первичного акта, заключающийся в атаке карбеном неподеленной пары гетероатома с образованием илида. Дальнейшие превращения этих илидов, определяемые строением субстрата, довольно многообразны. Наиболее часто происходит [1,2]-сдвиг карбенового фрагмента от гетероатома к соседнему атому углерода (перегруппировка Стивенса) с образованием продукта формаль-

Схема 75



ного внедрения карбена в связь C—X (схема 75, путь *a*), который иногда осложняется элиминированием атома Н при β-атоме С с переносом фрагмента НХ от субстрата к карбену (путь *b*). В случае аллильных производных эффективно протекает [2,3]-сигматропная перегруппировка ильда, которая приводит к продукту внедрения (путь *c*).

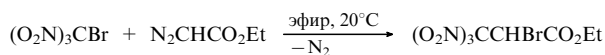
Все эти процессы, приводящие к существенным изменениям углеродного скелета исходной молекулы, во многих случаях протекают селективно и представляют собой эффективный путь функционализации ациклических гетероатомных соединений и построения карбофункциональных гетероциклов. Многочисленные работы, посвященные механистическим аспектам реакций внедрения данного типа, подробно освещены в ряде обзоров.^{3, 7, 118–120} Мы же остановимся на синтетических возможностях этих реакций.

В настоящее время установлена способность диазоэфиров взаимодействовать со связями C—Hal, C—N, C—O, C—S; известны отдельные примеры реакций с участием C—Se, которые в соответствии с принятой логикой изложения приведены в разделе, посвященном C—S-внедрению (раздел V.4).

1. Связи углерод—галоген

Взаимодействие с моногалогеналканами приводит к эфирам монохлоруксусной и ω-галогеналкановых кислот в результате β-элиминирования и C—H-внедрения соответственно, и протекает обычно неселективно, в силу чего эта реакция препаративного значения не имеет. Исключением является реакция ЭДА с тринитробромметаном, приводящая к продукту C—Br-внедрения с выходом 67% (схема 76).¹²¹

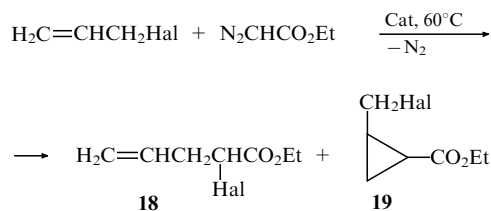
Схема 76



Довольно интенсивно изучались реакции диазоэфиров с аллилгалогенидами, которые содержат два реакционных центра в молекуле — двойную связь и связь C—Hal. Как было установлено, карбены в синглетном состоянии в равной степени присоединяются по двойной связи с образованием циклопропановых аддуктов и реагируют по связи C—Hal с образованием илидов, претерпевающих [2,3]-перегруппировку в продукты C—Hal-внедрения; напротив, триплетные карбены преимущественно присоединяются по кратной связи.³ Данное обстоятельство позволило Андо¹¹⁹ предложить аллилгалогениды в качестве тест-реагентов спинового состояния карбенов, генерируемых дediaзотированием АДА.

Реакция АДА с аллилгалогенидами приобрела препаративное значение после появления катализаторов на основе карбоксилатов Rh(II), позволяющих существенно повысить селективность процессов внедрения карбенов в связь C—Hal. Использование Rh₂(OAc)₄ для дediaзотирования ЭДА в реакции с иодистым аллилом позволяет получить эфир 2-иодбутен-3-овой кислоты практически с количественным выходом (схема 77).¹²² Однако в случае бромистого и хлористого аллила основной является реакция циклопропанирования; при этом снижение доли продуктов C—Hal-внедрения в пользу циклопропановых аддуктов симбатно понижению нуклеофильности в ряду I > Br > Cl, что подтверждает илидный механизм реакции. Так, хлористый аллил в реакции с ЭДА в присутствии Rh₂(OAc)₄ дает эфир 2-хлорметилциклопропанкарбоновой кислоты с выходом более 95%. Тем не менее в реакции с бромистым аллилом при использовании того же катализатора процесс протекает неселективно, приводя к образованию почти равных количеств циклопропановых аддуктов и α-бромбутеноатов, причем использование медной бронзы позволяет несколько повысить селективность процесса в отношении продукта внедрения.

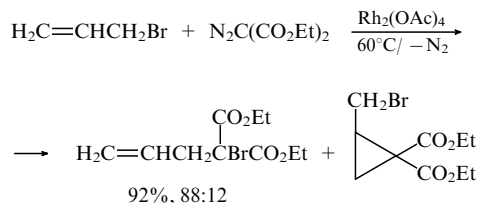
Схема 77



Cat	Hal	Выход, %	
		18	19
Rh ₂ (OAc) ₄	I	98%	—
Rh ₂ (OAc) ₄	Cl	< 2%	95%
Rh ₂ (OAc) ₄	Br	30%	46%
Cu-бронза	Br	50%	6%

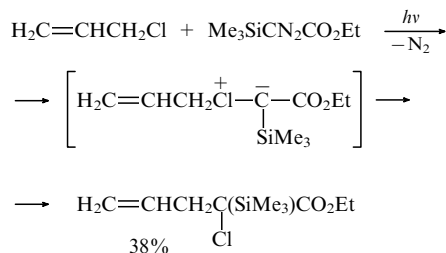
Еще более склонны к образованию илидов с аллилгалогенидами металлкарбеновые комплексы, генерированные из МДМ действием родиевых катализаторов,¹²² и карбены, образующиеся при фотолизе этил-α-триметилсилилдиазоацетата.¹²³ В первом случае (схема 78) продукт внедрения в

Схема 78



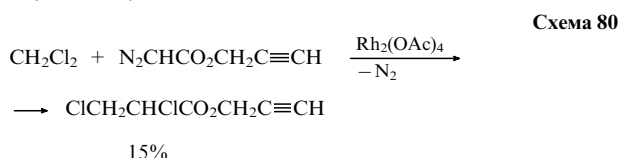
связь C—Br бромистого аллила является преобладающим даже при использовании Rh₂(OAc)₄, во втором (схема 79) — соответствующий циклопропановый аддукт вообще не образуется.

Схема 79



Реакции фотолитического разложения диазоэфиров в присутствии полигалогеналканов, интенсивно изучавшиеся

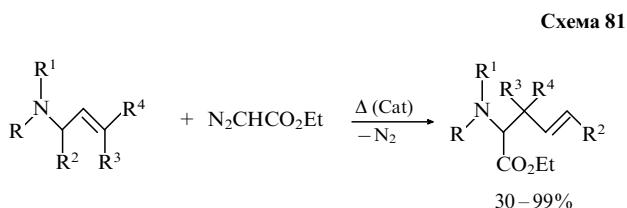
в 50-х годах,³ препаративного использования не нашли вследствие их низкой селективности. Синтетические возможности каталитических процессов практически не изучены, хотя появившиеся в последнее время примеры дают обнадеживающие результаты. Так, недавно установлена способность пропаргилдiazоацетата в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ давать продукт внедрения в связь C—Cl хлористого метилена (схема 80).⁸⁴



С МДА аналогичная реакция не протекает.

2. Связи C—N

Число примеров препаративных синтезов на основе реакций АДА с аминами, приводящих к продуктам внедрения АКК в связь C—N, ограничено. Взаимодействие ЭДА с третичными аллиламинами при нагревании до 144–175°C или под действием катализаторов на основе соединений $\text{Rh}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ или $\text{Zr}(\text{IV})$ при 60°C приводит в результате [2,3]-перегруппировки к эфирам ненасыщенных N,N'-диалкиламиноацетатов с высокими выходами (схема 81).¹²⁴

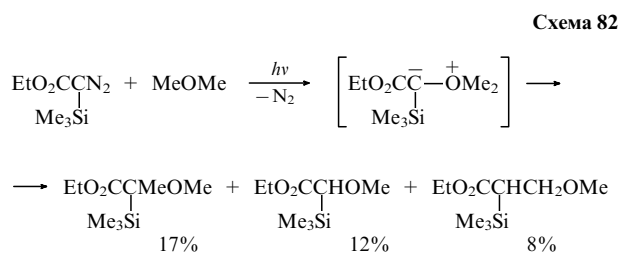


R, R¹ – Alk или R + R¹ = (CH₂)_n (n = 5 ÷ 6) или CH₂OCH₂CH₂;
R² – Alk; R³, R⁴ – Alk или R³ + R⁴ – α,ω-алкенил

Реакция весьма чувствительна к концентрации катализатора. Наибольшие выходы достигнуты при мольном соотношении катализатор:амин, равном 1:800; при повышении концентрации катализатора заметно возрастает доля конкурентного присоединения карбена по двойной связи.¹²⁵

3. Связи C—O

Реакции диазоэфиров с простыми ациклическими эфирами, инициируемые облучением (схема 82),¹²³ нагреванием (схема 83)¹²⁶ или действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (схема 84),¹²⁴ обычно протекают неселективно, приводя к эфирам алкоксиусных кислот в результате реакции β-элиминирования первоначально возникающих О-илидов. При этом образование продуктов C—O-внедрения наблюдается как исключение.



Реакция ЭДА с аллилэтиловыми эфирами в присутствии $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, хотя и приводит к продуктам C—O-внедрения в результате [2,3]-перегруппировки илida, но также осложня-

Схема 83

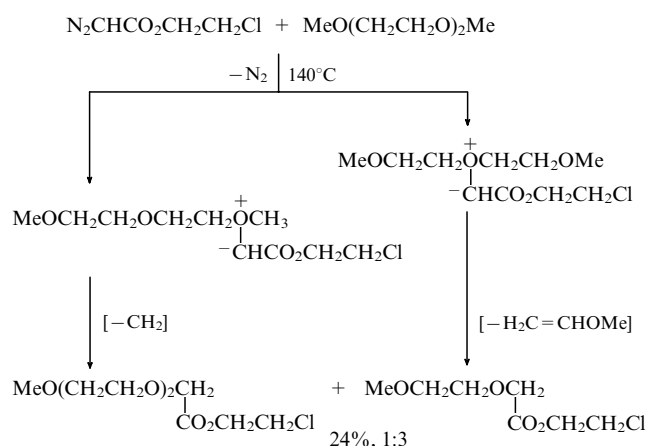
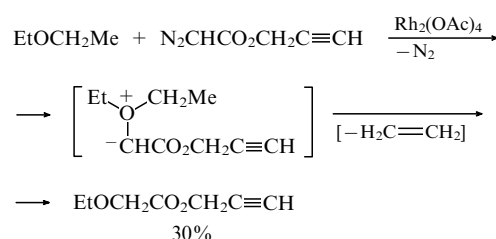
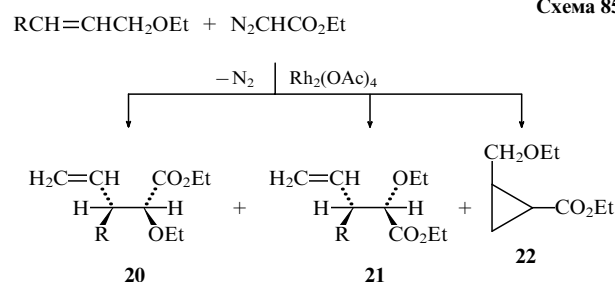


Схема 84



ется конкурентным образованием циклопропановых аддуктов, доля которых может достигать 30% (схема 85).¹²⁷ При этом сама [2,3]-перегруппировка протекает с высокой степенью диастереоселективности.

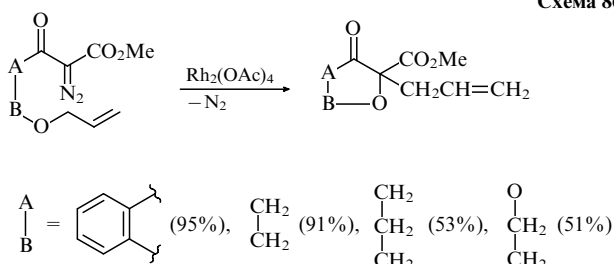
Схема 85

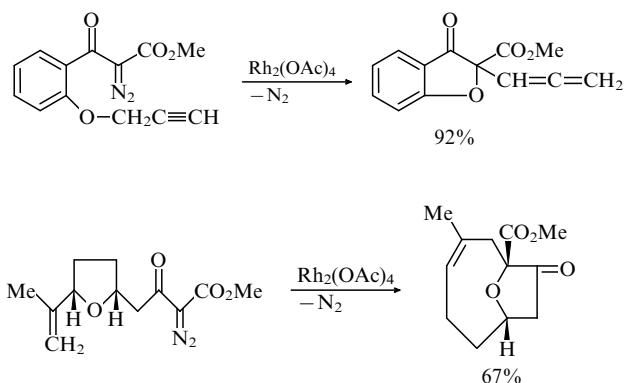


R	Конфигурация двойной связи	Общий выход, %	Соотношение продуктов		
			20	21	22/(20+21)
Ph	E	95	83	17	27
Ph	Z	95	6	94	26
Me	E	86	79	21	8
Me ₃ Si	E	68	97	3	6

С высокой селективностью осуществляется инициируемая $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ внутримолекулярная циклизация α-ацилдиазоэфиров, содержащих аллилоксильный и пропаргилоксильный фрагмент (схема 86).¹²⁸ Эти реакции приводят к 5- и 6-членным оксацикланонам в результате C—O-внедрения и [2,3]-перегруппировки.

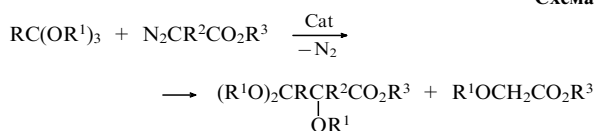
Схема 86





Образование продуктов формального С—О-внедрения отмечено и в реакциях ЭДА с ацетальми и ортоэфирами, причем под действием эфира BF_3 реакции диазоэфиров с ортоэфирами приводят исключительно к продуктам С—О-внедрения. Катализируемые металлами процессы менее селективны и сопровождаются β -элиминированием (схема 87).¹²⁹

Схема 87

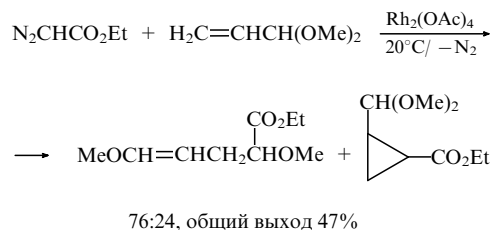


$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2 (\text{Cat})$, 25°C	45–85%	< 5%
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, 60°C	3–20%	11–27%
$\text{Cu}(\text{OTf})_2$, 20°C	38–46%	6–20%

$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}; \text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et};$
 $\text{R}^2 = \text{H}, \text{CO}_2\text{Me}; \text{R}^3 = \text{Me}, \text{Et}$

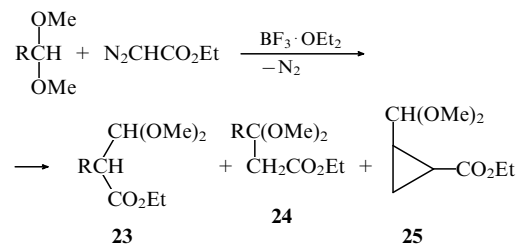
Под действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ЭДА реагирует с диметилацеталем акролеина с образованием продукта [2,3]-перегруппировки О-илида наряду с циклопропановым аддуктом (схема 88).¹³⁰

Схема 88



Однако при инициировании этой реакции эфиром BF_3 главными, а иногда и единственными, являются продукты формального С—С-внедрения — диацетали производных

Схема 89

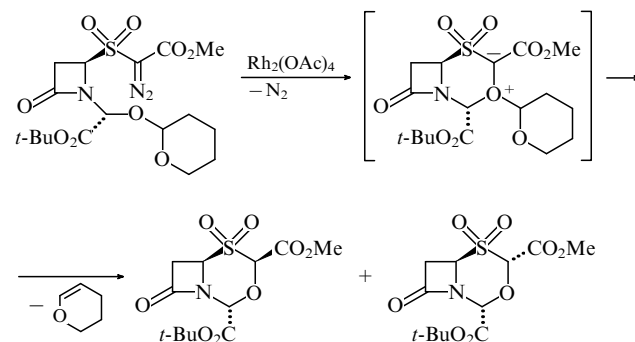


R	T, °C	общий выход, %	соотношение продуктов		
			23	24	25
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$	-15	70	75	10	15
(E)-PhCH=CH	0	70	~100	<1	<1
Ph	25	85	~97	3	—
PhC≡C	25	22	~100	<1	—

формилуксусной кислоты (наряду с небольшими количествами циклопропановых аддуктов) (схема 89).¹³¹

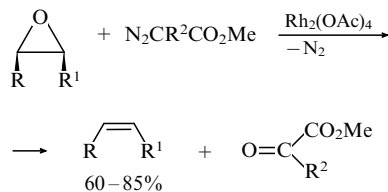
Недавно процесс β -элиминирования внутрициклического О-илида был использован для препаративного синтеза антибиотиков 3-оксацефамового ряда (схема 90).¹³²

Схема 90



Ряд особенностей имеет реакция диазоэфиров с циклическими оксасоединениями, причем определяющим фактором является размер цикла. МДМ и метил- α -триметилсилилдиазоацетат под действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ вызывает дезоксагенирование оксиранов, которое протекает с сохранением конфигурации исходных оксиранов в образующихся олефинах и высокими выходами последних (схема 91).¹³³

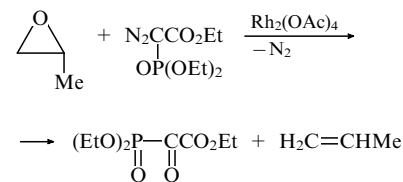
Схема 91



$\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Me}, \text{SiMe}_3$

Аналогичная реакция α -фосфорилдиазоацетата с метилоксираном была использована для получения оксофосфонатов (схема 92).¹³⁴

Схема 92

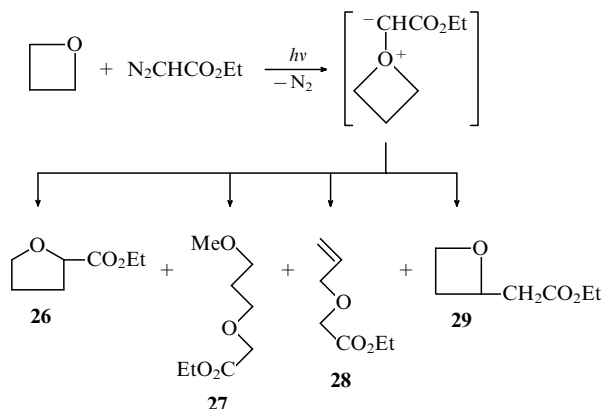


При фотолизе ЭДА в среде оксетана образующийся илид в результате перегруппировки Стивенса превращается в эфир тетрагидрофуран-2-карбоновой кислоты в качестве главного продукта (схема 93).¹³⁵ Однако в среде метанола основным процессом становится сольволиз илида, приводящий к раскрытию цикла и образованию эфира алкоксиуксусной кислоты.

Взаимодействие ЭДА с 1,3-диоксоланами приводит к 1,4-диоксанкарбоксилатам продуктам формального С—О-внедрения этоксикарбонилкарбена, по-видимому, в результате перегруппировки Стивенса соответствующих О-илидов (схема 94).¹³⁴

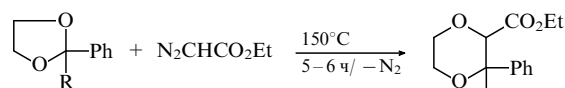
Невысокие выходы образующихся продуктов (менее 50%) обусловлены довольно жесткими условиями проведения реакции (150°C), однако данные относительно возможности использования более мягких условий, например дediaзотирования под действием $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, в литературе отсутствуют.

Схема 93



Растворитель	Общий выход, %	Соотношение продуктов			
		26	27	28	29
Оксетан	54	70.3	—	12.2	17.5
MeOH	54	23.6	51.9	6.3	18.2

Схема 94



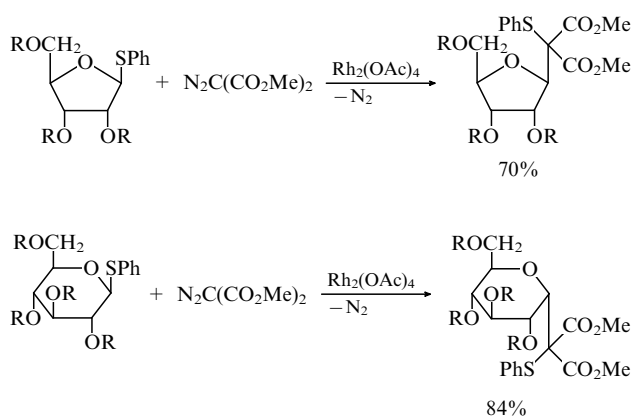
R = H (48.5%); Me (6.5%)

4. Связи C—S и C—Se

Повышенная нуклеофильность атома серы по сравнению с атомами азота или кислорода обуславливает высокую реакционную способность серосодержащих соединений, а тем самым и большее разнообразие синтетических возможностей их реакций с карбенами. Этим объясняется особый интерес к изучению реакций диазоэфиров с соединениями, содержащими связи C—S, что находит отражение в большом числе описанных в литературе исследований. Кроме того, в реакциях диазоэфиров с S-содержащими соединениями удалось выделить стабильные S-илиды, изучить превращения последних и тем самым получить прямые доказательства их участия в образовании конечных продуктов.

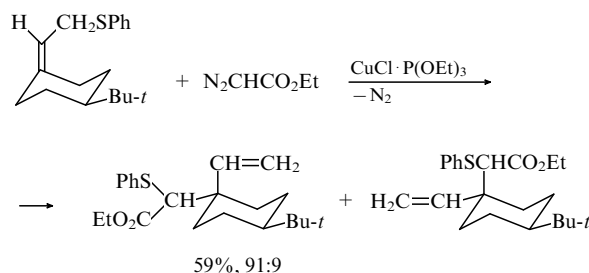
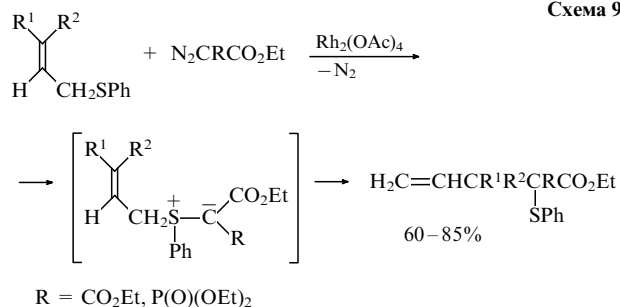
Диазоэфиры реагируют практически с любыми ациклическими сульфидами с образованием продуктов C—S-внедрения в результате [1,2]-сдвига карбенового фрагмента в первоначально образующемся S-илиде (схема 95).¹³⁷ При этом аллилсульфиды реагируют с [2,3]-перегруппировкой (схема 96).^{138, 139}

Схема 95



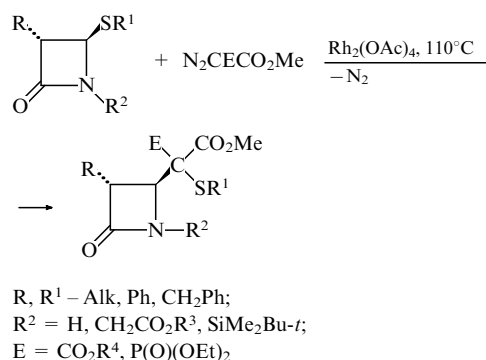
Атака по атому серы генерируемых из диазоэфиров карбенов является предпочтительной даже при наличии в

Схема 96



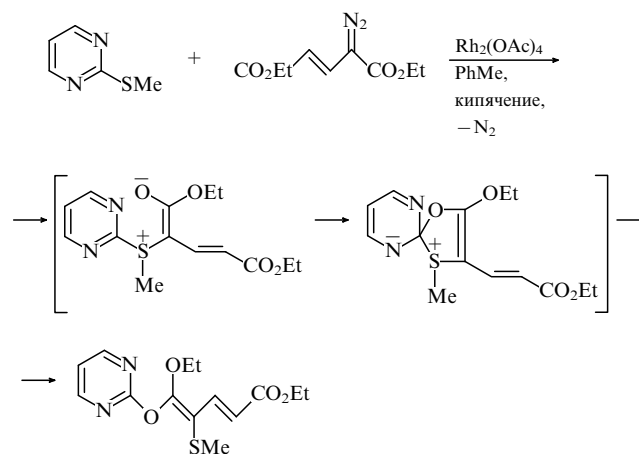
молекуле субстрата других гетероатомов, например кислорода или азота (схема 97).¹⁴⁰

Схема 97

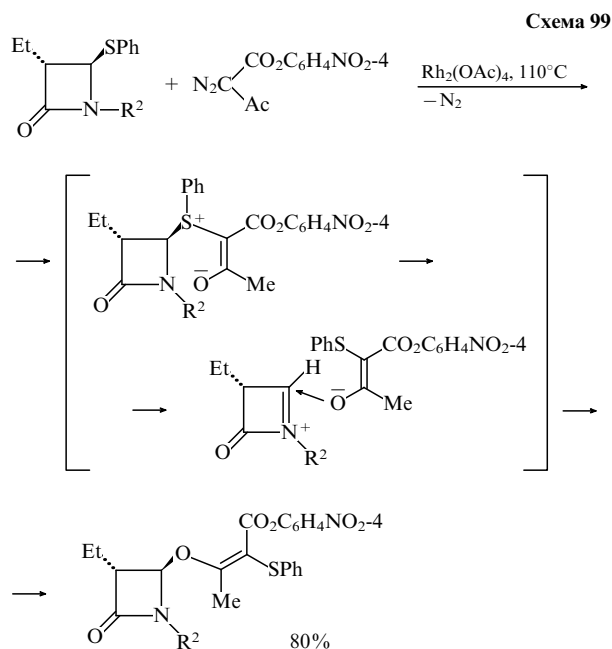


Более того, при взаимодействии таких полигетероатомных молекул с некоторыми диазоэфирами, например с этил-α-(2-этоксикарбонилвинил)диазоацетатом (схема 98)¹⁴¹ или

Схема 98

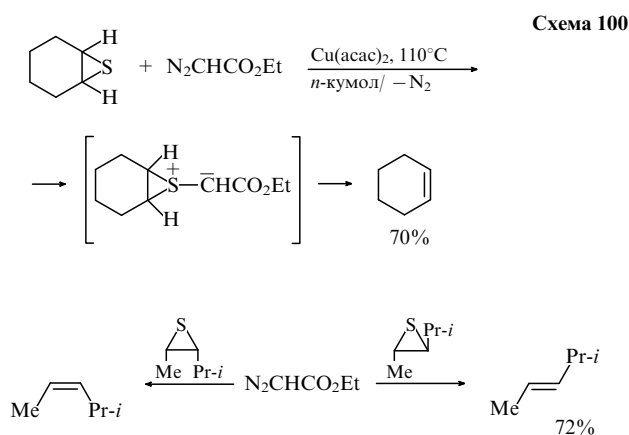


4-нитрофенил-α-ацетилдиазоацетатом (схема 99),¹⁴² могут создаваться возможности дополнительной стабилизации катионного и анионного центров в возникающем S-илиде, что способствует его [1,4]-перегруппировке с образованием

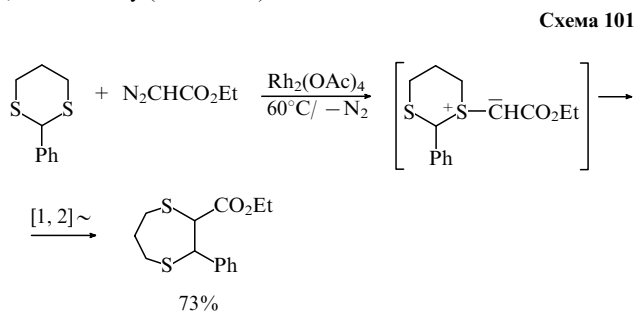


О-алкилированного продукта.

Карбеное разложение АДА в присутствии циклических тиоэфиров также приводит к образованию S-илидов, дальнейшие превращения которых обычно сопровождаются изменением размера цикла. Например, как и в случае реакций с оксиранами, взаимодействие ЭДА с тиранами сопровождается селективным дезэтилированием с образованием олефинов, сохраняющих исходную конфигурацию трехчленного гетероцикла (схема 100).¹⁴³

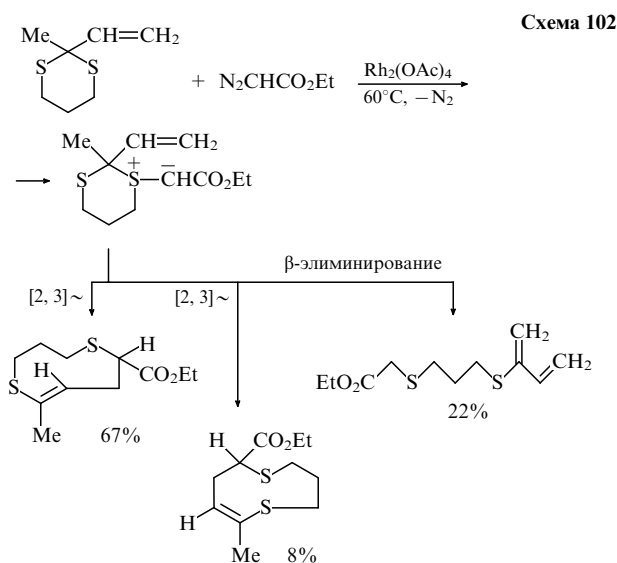


В то же время катализируемое $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ взаимодействие ЭДА с 2-фенил-1,3-дитианом сопровождается внедрением этоксикарбонилметиленового фрагмента в 6-членный цикл в результате перегруппировки Стивенса первоначально образующегося S-илида и приводит к соответствующему 1,4-дитиепану (схема 101).¹²⁹

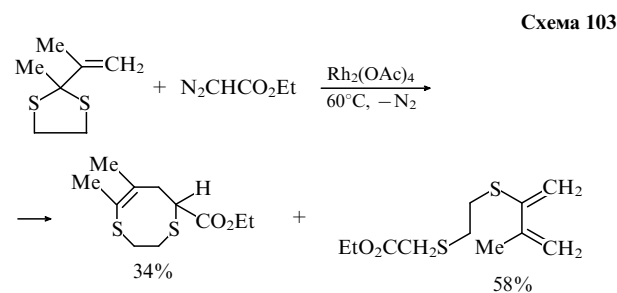


При взаимодействии АДА с тиацкланами, содержащими ненасыщенный фрагмент, в зависимости от того,

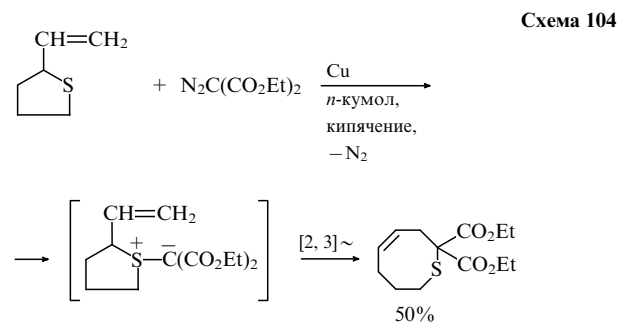
находится ли двойная связь в боковой цепи или в цикле, имеет место расширение или, наоборот, сужение цикла



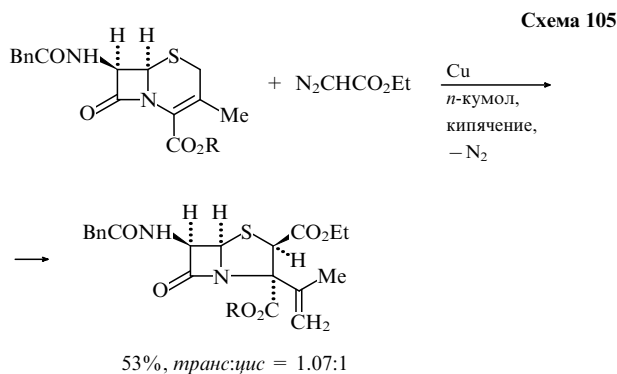
субстрата соответственно. Так, катализируемое $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ взаимодействие диазоэфиров с 2-винил-1,3-дитианом



(схема 102),¹²⁹ 2-метил-2-изопропенил-1,3-дитиолоном (схема 103)¹²⁹ и 2-винилтетрагидротииофеном (схема 104)¹⁴⁴

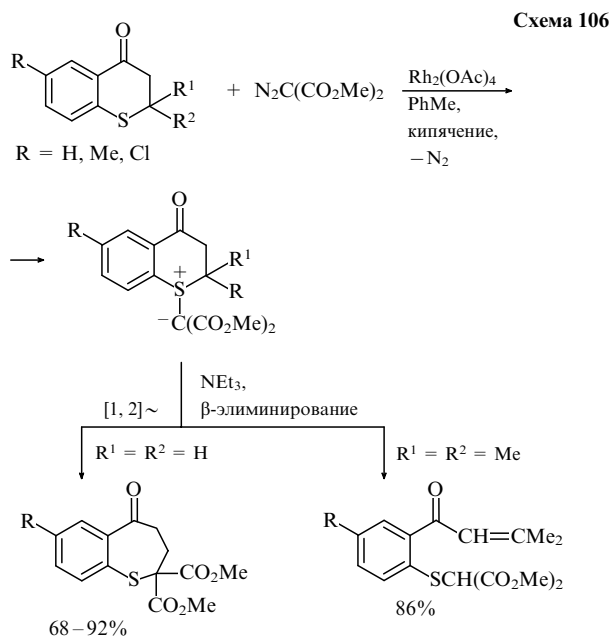


приводит в результате [2,3]-сигматропной перегруппировки S-илидов наряду с ациклическими продуктами β-кбжбы-рования к 9- и 8-членным тиацкланам.

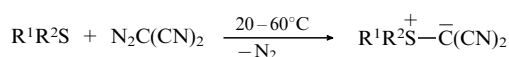
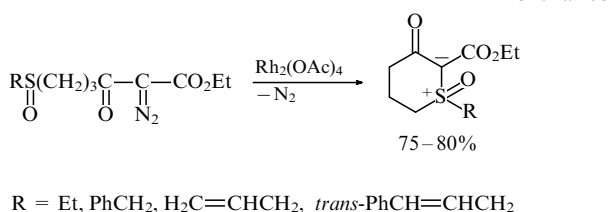
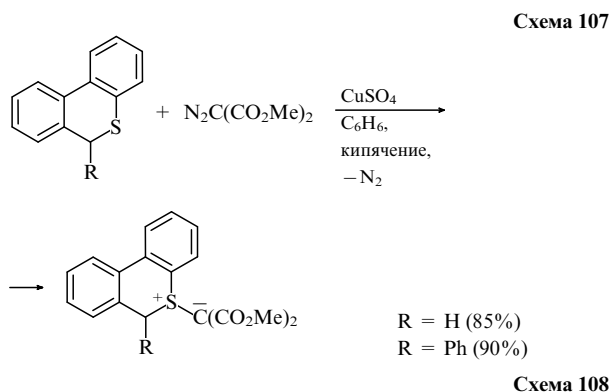


Напротив, реакция ЭДА с эфирами цефалоспориновой кислоты, содержащей двойную связь в гетероцикле, сопровождается сужением цикла с образованием эфиров 3-изопропенилпенициллановой кислоты (схема 105).¹⁴⁵

В отличие от АДА, диазомалонаты и диазомалонитрилы образуют в реакциях с тиацикланами достаточно стабильные S-илиды, которые могут быть выделены в индивидуальном виде в качестве главных или даже единственных продуктов реакции, что позволяет изучить их последующие превращения. Например, катализируемое $Rh_2(OAc)_4$ разложение МДМ в присутствии тиахромонов приводит к стабильным S-илидам, распад которых протекает только под действием триэтиламина и приводит к гомотиахромонам или тиобензофенонам в результате [1,2]-сдвига и β -элиминирования, соответственно (схема 106).¹⁴⁶



Иногда образующиеся S-илиды настолько стабильны, что перегруппировкам не подвергаются даже при плавлении при температурах выше 100°C (схемы 107–109).^{147–149}



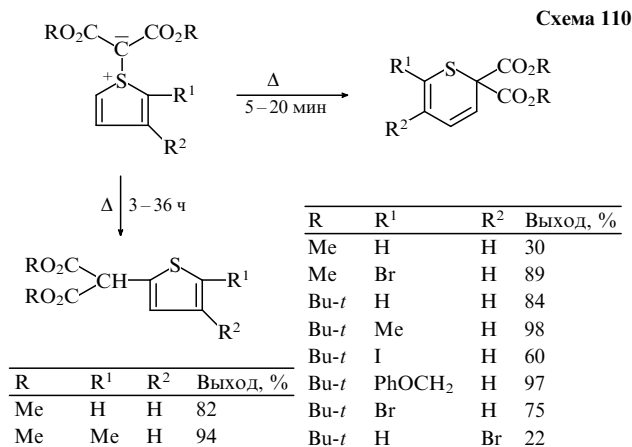
$R^1, R^2 = Alk, Ar$ или $R^1 + R^2 = алкилен$

Таблица 5. Образование илидов в реакциях диазоэфиров с тиофенами

$ \begin{array}{c} \text{R} \quad \text{S} \quad \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^1 \quad \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array} + \text{N}_2\text{CR}^4\text{CO}_2\text{R}^5 \xrightarrow[\text{-N}_2]{\text{Rh}_2(\text{OAc})_4} \begin{array}{c} \text{R}^4 \quad \text{CO}_2\text{R}^5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}^+ \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{S} \quad \text{R}^3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{R}^1 \quad \text{C} = \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}^2 \end{array} $						Выход	Ссылки
R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	илида, %	
H	H	H	H	CO ₂ Me	Me	95	150
Cl	H	H	Cl	CO ₂ Me	Me	~ 100	151
HOCH ₂	H	H	H	CO ₂ Me	Me	92	151
Br	Me	H	H	CO ₂ Me	Me	86	151
Me	H	H	H	CO ₂ Me	Me	90	151
Br	H	H	H	CO ₂ Me	Me	95	151
Cl	Cl	Cl	Cl	SO ₂ CH ₂ Ph	Et	53	151
Cl	Cl	Cl	Cl	CONHTs	Et	88	72
CH=CHCH=CH	H	H	H	CO ₂ Me	Me	97	72
CH=CHCH=CH	Br	Br	Ac	Et	71	152	
CH=CHCH=CH	H	H	Ac	Et	58	152	
CH=CHCH=CH	H	H	Ac	Bu- <i>t</i>	88	152	
CH=CHCH=CH	Cl	Cl	Ac	Et	84	152	
CH=CHCH=CH	Br	Br	Ac	Bu- <i>t</i>	41	152	
CH=CHCH=CH	Br	Br	CO ₂ Me	Me	65	152	
CH=CMe ₂	H	H	H	CO ₂ Me	Me	40	153

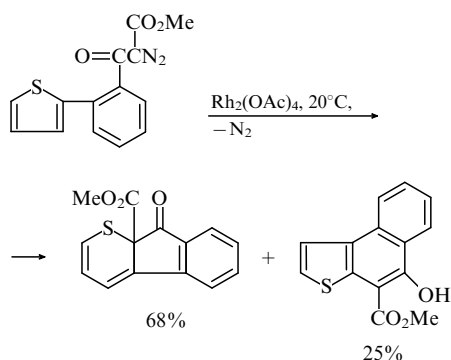
Как уже отмечалось выше, в реакциях диазомалонатов с тиофенами, катализируемых $Rh_2(OAc)_4$ при 20°C, также образуются стабильные илиды с выходами до 98% (табл. 5).

Термическая перегруппировка таких илидов приводит с приемлемыми выходами к продуктам C–S-внедрения – 2Н-тиопиранам, претерпевающим дальнейшее превращение в термодинамически более стабильные (2-тиенил)малонаты (гл. II.2).^{154, 155} Конечный состав продуктов термической изомеризации S-илидов определяется характером заместителей, температурой и продолжительностью нагревания (схема 110). Так, кратковременное нагревание (менее 20 мин) тиофений бис-(*трет*-бутоксикарбонил)метилов приводит к соответствующим 2Н-тиопиранам с выходами до 98%. При более продолжительном нагревании илидов образуются 2-замещенные тиофены.

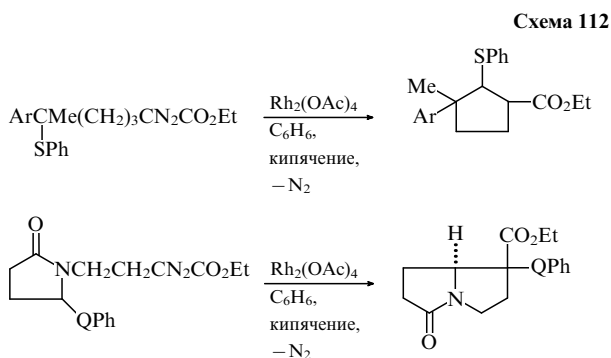


Легкость, с которой илиды перегруппировываются в 2Н-тиопираны, зависит от характера заместителей. Так, 2-феноксиметилзамещенный илид превращается в соответствующий 2Н-тиопиран в ходе кристаллизации из метилциклогексана, а 3-бромзамещенный – *in situ*.

Образование 2Н-тиопиранов наряду с продуктами 2-замещения наблюдали и при изомеризации циклических S-илидов, образующихся в ходе катализируемого $Rh(II)$ дediaзотирования тиенилзамещенного α -ацилдиазоэфира (схема 111).¹⁵⁶



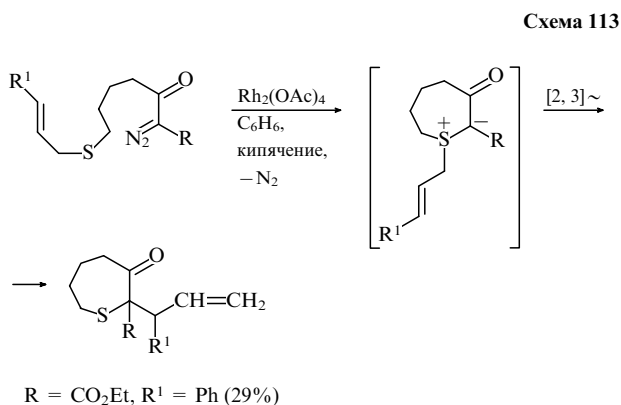
Подобные внутримолекулярные реакции серо- и селенсодержащих диазоэфиров представляют собой эффективный синтетический метод построения циклических и конденсированных систем. Например, достаточно легко происходит циклизация в 5-членные циклы металлкарбеновых комплексов, генерированных дediaзотированием 6-тиодиазоалканов под действием $Rh_2(OAc)_4$ (схема 112).^{157, 158}



Q = S (55%), Se (36%)

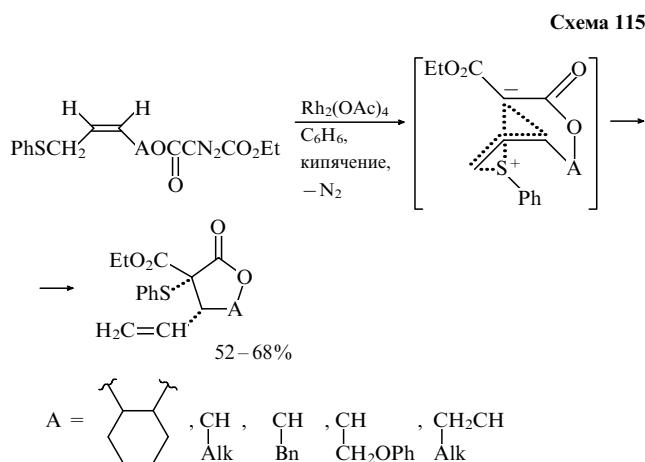
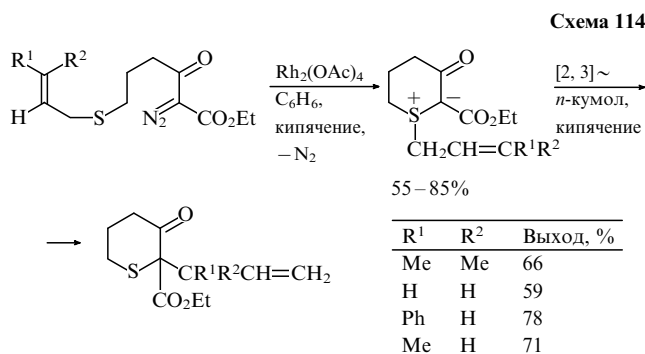
К сожалению, получить таким образом циклические соединения, содержащие шесть и более атомов в цикле, не удается вследствие активной конкуренции со стороны C—H-внедрения.¹⁵⁰

Образование гетероциклов с числом атомов в цикле, большим, чем пять, наблюдается при внутримолекулярных превращениях карбенов, генерируемых из диазоэфиров, содержащих аллильный фрагмент. Так, при катализируемом $Rh_2(OAc)_4$ дediaзотировании 7-(аллилтио)-3-оксо-2-диазогексаноатов образуются тианоны-3 и тиепаноны-3 с высокими выходами (схемы 113 и 114);¹⁴⁹ при этом продукты C—H-внедрения не обнаружены.

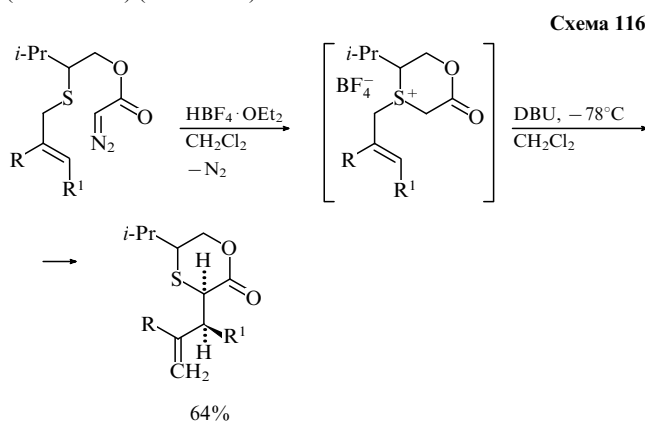


Наличие аллильного фрагмента в спиртовой части молекулы моноэтилдизаомалоната позволяет также синтезировать винилзамещенные 5- и 6-членные циклические лактоны в

результате стереоселективной [2,3]-перегруппировки S-ида, возникающего при циклизации стабилизированных на Rh(II) карбенов (схема 115).^{149, 160}



Диастереоселективность этой реакции удается существенно повысить использованием $HBF_4 \cdot Et_2O$ в качестве промотора гетероциклизации диазоэфиров и последующей обработкой образующейся тиооксониевой соли 1,8-дизабикло[5.4.0]ундецен-7 (DBU). Таким образом из аллилтиоалкилдизаоацетатов были получены тиооксаноны с хорошими выходами и высокой диастереоселективностью (более 93%) (схема 116).¹⁶¹



Примеры реакций внедрения в связи C—Se единичны. Так, взаимодействие циклического диазоамида с аллилфенилселенидом в присутствии $Cu(acac)_2$ приводит к смеси равных количеств соответствующих изомерных продуктов C—Se-внедрения с общим выходом 64% (схема 117).¹⁶²

Аналогичная реакция этого диазоамида с аллилсульфидами протекает более селективно с преобладанием (R)-изомера, доля которого может достигать 87%.

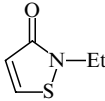
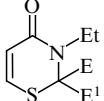
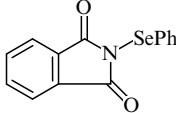
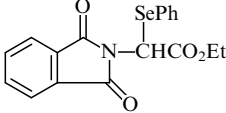
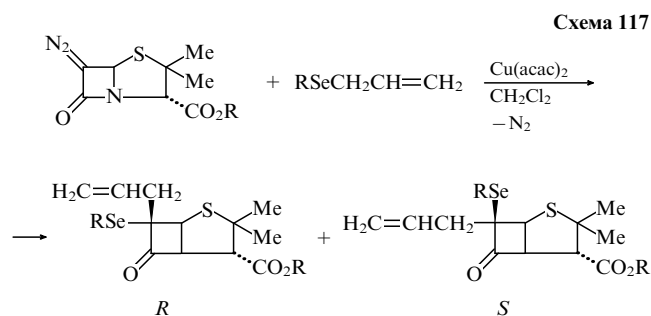
№	Связь	Субстрат	Диазоэфир	Условия реакции	Продукты (выход, %)	Ссылки
1	O—Cl	<i>t</i> -BuOCl	ЭДА	–10°C, CH ₂ Cl ₂	<i>t</i> -BuOCHClCO ₂ Et (36)	163
2	O—Cl	<i>t</i> -BuOCl	ЭДА	–10°C, CH ₂ Cl ₂ /ROH	(RO) ₂ CHCO ₂ Et (см. ^а) R = Bu- <i>t</i> (36), Et (57)	163
3	O—Cl	ROR ¹ + SO ₂ Cl ₂	ЭДА	0°C, темнота, CH ₂ Cl ₂	ROCHClCO ₂ Et R = R ¹ = Et (75), R = Me, R ¹ = CH(OMe) ₂ (64) R = Me, R ¹ = CH ₂ CH ₂ OMe (76)	164
4	O—Cl	$\text{H}_2\text{C}-\text{O} + \text{SO}_2\text{Cl}_2$ $\quad\quad\quad (\text{CH}_2)_n$	ЭДА	0°C, темнота, CH ₂ Cl ₂	Cl(CH ₂) _n OCHClCO ₂ Et <i>n</i> = 1 ÷ 4 (67.5–73)	164
5	Si—O	Me ₃ SiOEt	ЭДА	<i>hν</i> , MeCN	Me ₃ SiCHOEt (31) CO ₂ Et EtOCH ₂ CO ₂ Et (14) Me ₂ SiOEt (14) CH ₂ CH ₂ CO ₂ Et	165
6	Si—S	Me ₃ SiSEt	ЭДА	<i>hν</i> , MeCN	Me ₃ SiCHSEt (28) CO ₂ Et EtSCH ₂ CO ₂ Et (8)	165
7	Si—Cl	Me ₃ SiCl	ЭДА	Cu/NEt ₃ , 80°C	Me ₃ SiCHCl (20) CO ₂ Et ClCH ₂ CO ₂ Et (25)	166
8	N—S		N ₂ CEE ¹	Rh ₂ (OAc) ₄ , C ₆ H ₆ , кипячение	 E = E ¹ = CO ₂ Et (70); E = Ac, E ¹ = CO ₂ Et (74); E + E ¹ = COCMe ₂ OC(O) (74)	167
9	N—Se		ЭДА	20°C, CH ₂ Cl ₂	 (58%)	168
10	S—Se	PhSeSCN	ЭДА	20°C, CH ₂ Cl ₂	PhSeCHNCS (82) CO ₂ Et PhSeCHSCN (18) CO ₂ Et	169
11	Se—Se	PhSeSePh	ЭДА	Сu-бронза, <i>n</i> -кумол, 100°C	(PhSe) ₂ CHCO ₂ Et (46)	169
12	Se—Se	PhSeSePh	МДМ	100°C	(PhSe) ₂ C(CO ₂ Me) ₂ (32) PhSeCH(CO ₂ Me) ₂ (12)	169
13	Se—F	PhSeF	N ₂ CR CO ₂ R ¹	CH ₂ Cl ₂ , 20°C	PhSeCRCO ₂ R ¹ (58–85) F R = Me, <i>i</i> -Pr, Pr, Ph; R ¹ = Me, Et	170
14	S—S	[R ₂ P(S)S] ₂	ЭДА	Cu, 80°C	EtO ₂ CCH(SPR ₂) ₂ S R = OAlk, Ph (73–97)	171
15	S—S	[(RO) ₂ P] ₂ S _{<i>n</i>} S	ЭДА	Cu, 80°C	(RO) ₂ P(S)SCHCO ₂ Et (86) S (RO) ₂ P(S)S	172

Таблица 6. (окончание)

№	Связь	Субстрат	Диазоэфир	Условия реакции	Продукты (выход, %)	Ссылки
16	S—S	$[(RO)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}]_2$	ЭДА	Cu, 80°C	$(RO)_2P(O)SCHCO_2Et$ (67) $(RO)_2P(O)S$ $[(RO)_2P(O)CHS]_2$ (< 7) CO_2Et	173
17	S—P	$[(RO)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}]_2$	ЭДА	80°C, C ₆ H ₆	$[(RO)_2P(O)CHS]_2$ CO_2Et R = Alk (11)	174
18	S—P	$[(RO)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}]_2$	ЭДА	120°C	$(RO)_2POCHSP(O)(OR)_2$ (см. ^b) S CO_2Et	174
19	S—P	$[(RO)_2\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{P}}}]_2S_n$	ЭДА	70–100°C	$(RO)_2P(O)SCHCO_2Et$ (> 80) $(RO)_2P(O)S_n$	172
20	Hg—Si Hg—Ge	Hg(MEt ₃) ₂	$N_2C\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}CO_2Et$ $SiEt_3$	Cu, 100°C, C ₆ H ₁₄	$Et_3Si\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}C\equiv O$ Et_3M M = Si (58), Ge (92)	175
21	Hg—Ge	Hg(GeEt ₃) ₂	$N_2C\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}CO_2Et$ $SnEt_3$	Cu, 100°C, C ₆ H ₁₄	$Et_3Sn\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}C\equiv O$ (73) Et_3Ge	175
22	Hg—Ge	Hg(GeEt ₃) ₂	$N_2C\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}CO_2Et$ $GeEt_3$	Cu, 100°C, C ₆ H ₁₄	$Et_3Ge\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}C\equiv O$ (72) Et_3Ge	176

^a Образуется в результате сольволиза продукта O—Cl-внедрения.^b Выход не указан.

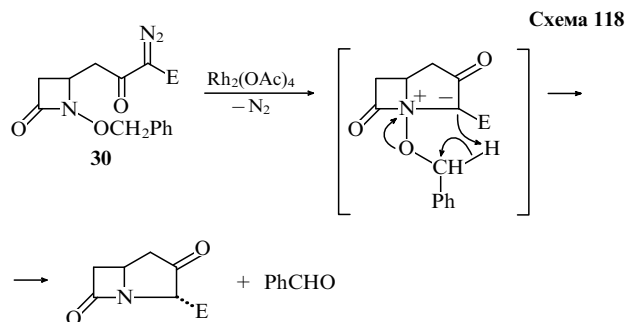
VI. Связи гетероатом—гетероатом

Реакции диазоэфиров, протекающие с внедрением карбенового фрагмента в связи гетероатом—гетероатом, представлены в табл. 6.

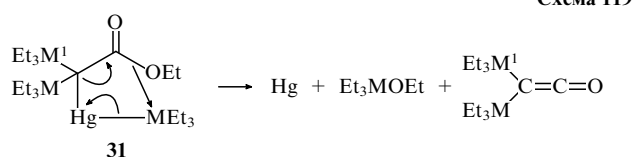
Эти реакции также протекают с промежуточным образованием илидов. При этом в карбённых реакциях диазоэфиров с кремнийорганическими соединениями (примеры 5–7, табл. 6) в образующихся илидах помимо [1,2]-сдвига протекают процессы β-элиминирования и C—H-внедрения, что снижает препаративное значение данных превращений.

Не всегда превращения илидов приводят к продуктам внедрения карбена в атакуемую связь. Так, внутримолекулярная атака карбённого центра на связь N—O в диазолактаме (**30**, E = CO₂Me) приводит к N-илиду, перегруппировка которого сопровождается разрывом связи N—O и образованием связи N—C (схема 118).¹⁷⁸

Полагают, что и образование элементоорганических кетенов в результате взаимодействия α-металлированных

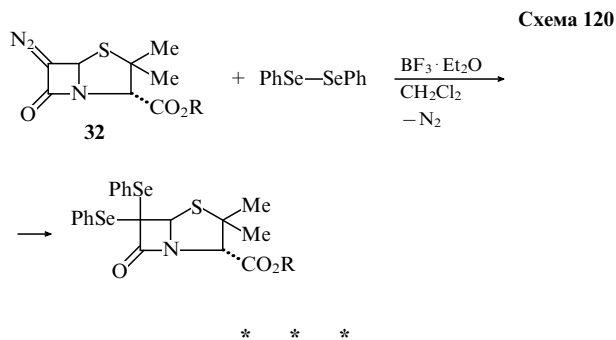


диазоэфиров с бис-(триэтилсилил) или бис-(триэтилгермил)-ртутью (примеры 20–22) происходит в результате распада первоначально образующегося нестабильного продукта внедрения карбена в связь Hg—Si или Hg—Ge **31** (схема 119).



Следует отметить, что образование продуктов формального внедрения не всегда связано с превращениями диазоэфиров по карбённому пути. Так, например, хотя взаимодействие ЭДА с *трет*-бутилгипохлоридом и приводит к продукту внедрения карбённого фрагмента CHCO₂Et в

связь O—Cl (примеры 1, 2, табл. 6), попытки перехвата в этих условиях карбена олефином не увенчались успехом. Образование продуктов O—Cl-внедрения наблюдали и при реакции ЭДА с простыми эфирами в присутствии SO_2Cl_2 (примеры 3, 4, табл. 6). Еще одним примером реакций этого типа является катализируемое $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ взаимодействие циклического диазоамида **32** с дифенилдиселеном, которое приводит к 6,6-ди(фенилселенил)пеницилланату с хорошим выходом (схема 120).¹⁷⁸



Материалы данного обзора на примере реакций внедрения наглядно демонстрируют большие потенциальные возможности использования химии диазоэфиров в органическом синтезе. Еще совсем недавно основным направлением использования диазоэфиров являлись реакции циклопропанирования олефинов. В настоящее время прогресс в области гомогенного катализа позволил включить в практику препаративного органического синтеза и такие казавшиеся ранее экзотическими реакции, как реакции внедрения АКК в связи углерод—углерод или углерод—гетероатом. При этом изучение литературы показывает, что развитие данного раздела химии диазоэфиров протекает в двух направлениях, имеющих ключевое значение для расширения применения этих реагентов в органическом синтезе.

Первое из них связано с повышением селективности реакций с участием диазоэфиров. В основном это исследования по энантио- и стереоселективному синтезу циклических соединений с использованием каталитического дediaзотирования диазоэфиров. Второе имеет целью расширение сферы применения реакций внедрения с участием диазоэфиров в органическом синтезе и, в свою очередь, развивается как в плане поиска новых превращений диазоэфиров и вовлечения их в реакции с соединениями новых классов, так и синтеза новых диазоэфиров для конструирования заданных структур, в частности природных соединений.

Успешное развитие работ в этих направлениях, по нашему мнению, будет определяться прогрессом в развитии синтетических методов введения диазофункции в молекулы эфиров органических кислот, а также поиском новых эффективных и селективных катализаторов дediaзотирования диазоэфиров и успехах выяснения механизма каталитических реакций с целью управления ими.

Литература

1. Е.А.Шапиро, А.Б.Дяткин, О.М.Нефедов. *Диазоэфиры*. Наука, Москва, 1992
2. V.Dave, E.Warnhoff. In *Organic Reactions*. V.18. (Ed. W.G.Dauben). John Wiley and Sons, New York, 1970. P.217
3. A.P.Marchand, N.McBrockway. *Chem. Rev.*, **74**, 431 (1974)
4. S.D.Burke, P.A.Grieco. In *Organic Reactions*. V.26. (Ed. W.G.Dauben). John Wiley and Sons, New York, 1979. P.361
5. D.S.Wulffmann, G.Linstrumelle, C.F.Cooper. *The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups*. V.2. (Ed. S.Patai). John Wiley and Sons, New York, 1978
6. M.P.Doyle. *Chem. Rev.*, **86**, 919 (1986)

7. G.Maas. In *Topics in Current Chemistry*. V.137. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1987. P.77
8. J.Adams, D.M.Spero. *Tetrahedron*, **47**, 1765 (1991)
9. A.J.Hubert, A.F.Noel, A.J.Anciaux, P.Teyssié. *Synthesis*, **9**, 600 (1976)
10. О.Г.Куликович. *Успехи химии*, **58**, 1233 (1989)
11. A.Demonceau, A.F.Noels, A.J.Hubert, P.Teyssié. *Tetrahedron*, **14**, 688 (1981)
12. A.Demonceau, A.F.Noels, A.J.Hubert, P.Teyssié. *Bull. Soc. chim. belg.*, **93**, 945 (1984); A.Demonceau, A.F.Noels, P.Teyssié, A.J.Hubert. *J. Mol. Catal.*, **49**, L13 (1988); A.Demonceau, A.F.Noels, A.J.Hubert. *J. Mol. Catal.*, **57**, 149 (1989); A.Demonceau, A.F.Noels, J.-L.Costa, A.J.Hubert. *J. Mol. Catal.*, **58**, 21 (1990)
13. M.E.Alonso, M. del C.Garcia. *Tetrahedron*, **45**, 69 (1989)
14. M.Aglietto, R.Alterio, R.Bertani, F.Galleschi, G.Ruggeri. *Polymer*, **30**, 1133 (1989)
15. G.Lowe, J.Parker. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 577 (1971)
16. E.Buchner, M.Fritsch, A.Papendieck, H.Witter. *J. Lieb. Ann. Chem.*, **278**, 214 (1893)
17. И.Е.Долгий, Е.А.Шапиро, Г.В.Лунькова, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **7**, 1652 (1979)
18. H.Ledon, G.Linstrumelle, S.Julia. *Tetrahedron Lett.*, 25 (1973)
19. D.F.Taber, R.E.Ruckle. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7686 (1986)
20. D.F.Taber, E.H.Petty. *J. Org. Chem.*, **47**, 4808 (1982)
21. D.F.Taber, K.J.Raman. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5935 (1983)
22. D.F.Taber, E.H.Petty, K.J.Raman. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 196 (1985)
23. D.F.Taber, M.J.Hennessy, J.P.Louey. *J. Org. Chem.*, **57**, 436 (1992)
24. P.Ceccherelli, M.Curini, M.C.Marcotullio, O.Rosati, E.Wenkert. *J. Org. Chem.*, **55**, 311 (1990)
25. V.G.S.Box, N.Marinovic, G.P.Yiannikouros. *Heterocycles*, **32**, 245 (1991)
26. D.F.Taber, J.L.Schuchardt. *Tetrahedron*, **43**, 5677 (1987)
27. D.E.Cane, P.J.Thomas. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5295 (1984)
28. D.F.Taber, R.E.Ruckle. *Tetrahedron Lett.*, 3059 (1985)
29. D.F.Taber, K.J.Raman, M.D.Gaul. *J. Org. Chem.*, **52**, 28 (1987)
30. M.P.Doyle, V.Bagheri, M.M.Pearson, J.D.Edwards. *Tetrahedron Lett.*, 7001 (1989)
31. M.P.Doyle, A. van Oeveren, L.J.Westrum, M.N.Protopopova, T.W.Clayton, Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8982 (1991)
32. M.P.Doyle, M.Y.Eismont, D.E.Bergbreiter, B.Chen. *J. Am. Chem. Soc.*, in press, (1993)
33. M.P.Doyle, M.N.Protopopova, W.R.Winchester, K.L.Daniel. *J. Am. Chem. Soc.*, in press, (1993)
34. A.Padwa, D.J.Austin, S.F.Hornbuckle, M.A.Semones, M.P.Doyle, M.N.Protopopova. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1874 (1992)
35. A.G.We, B.Liu, L.Zhang. *J. Org. Chem.*, **57**, 4404 (1992)
36. E.Wenkert, P.Ceccherelli, R.A.Fugiel. *J. Org. Chem.*, **43**, 3982 (1978)
37. N.Ikota, N.Takamura, S.D.Young, B.Canem. *Tetrahedron Lett.*, 4163 (1981)
38. W.Ando, S.Kondo, K.Nakayama, K.Ichibori, H.Kohoda, H.Yamato, I.Imai, S.Nakaido, T.Migita. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3870 (1972)
39. N.Takamura, T.Mizoguchi, S.Yamada. *Tetrahedron Lett.*, 4267 (1973)
40. M.Regitz, S.G.Khbeis. *Chem. Ber.*, **117**, 2233 (1984)
41. M.Jones, Jr., W.Ando, A.Kulczycki, Jr. *Tetrahedron Lett.*, 1391 (1967); W.von Doering, T.Mole. *Tetrahedron*, **10**, 65 (1960)
42. D.F.Taber, J.C.Amedeo, Jr., R.G.Sherrill. *J. Org. Chem.*, **51**, 3382 (1986)
43. M.E.Alonso, R.Fernandez. *Tetrahedron*, **45**, 3313 (1989)
44. M.E.Alonso, M. del C.Garcia. *J. Org. Chem.*, **50**, 988 (1985)
45. M.Vidal, F.Massot, P.Arnaud. *C. R. Acad. Sci.*, **268C**, 423 (1969)
46. M.Vidal, M.Vincens, P.Arnaud. *Bull. Soc. chim. France*, **2**, 657 (1972)
47. Е.А.Шапиро, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, **9**, 2096 (1980)
48. M.Hrytsak, T.Durst. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1150 (1987)
49. N.Etkin, S.D.Babu, C.J.Fooks, T.Durst. *J. Org. Chem.*, **55**, 1093 (1990)
50. M.P.Doyle, M.S.Shanklin, H.Q.Pho, S.N.Mahapatro. *J. Org. Chem.*, **53**, 1017 (1988)

51. A.Padwa, D.J.Austin, S.F.Hornbuckle, M.A.Semones, M.P.Doyle, M.N.Protopopova. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1874 (1992)
52. M.Matsumoto, N.Watanabe, H.Kobayashi. *Heterocycles*, **26**, 1479 (1987)
53. E.C.Taylor, H.M.L.Davies. *Tetrahedron Lett.*, 5453
54. S.D.Babu, M.D.Hrytsak, T.Durst. *Can. J. Chem.*, **67**, 1071 (1989)
55. D.S.Wulfmann, B.Poling. In *Reactive Intermediates V.1.* (Ed. R.A.Abramovitch). Plenum, New York, 1980. P.321
56. B.E.Marianoff. *J. Org. Chem.*, **44**, 4410 (1979)
57. B.E.Marianoff. *J. Org. Chem.*, **47**, 3000 (1982)
58. H.M.L.Davies, W.B.Joung, H.D.Smith. *Tetrahedron Lett.*, 4653 (1989)
59. W.Herz, R.L.Settine. *J. Org. Chem.*, **24**, 201 (1959)
60. В.М.Шостаковский, А.У.Мусаев, А.Е.Васильвичский, А.М.Гумилев, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 715 (1989); V.M.Shostakovsky, A.E.Vasilvitsky, A.U.Musaev, O.M.Nefedov. *VI International Conference on Organic Synthesis, Moscow: Abstracts*. Izd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Moskva, 1986. P.176
61. Пат. 2079416 США. *Chem. Abstr.*, **91**, 4343 (1937); J.R.Piper, F.J.Stevens. *J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 95 (1966); C.A.Payne, F.J.Stevens. *J. Chem. Ind. Data*, **10**, 71 (1975)
62. А.Е.Васильвичский, А.Б.Шереметьев, Т.С.Новикова, Л.И.Хмельницкий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2876 (1989)
63. E.Galeazzi, A.Gurzmann, A.Pinedo, A.Saldana, D.Torre, J.M.Muchowski. *Can. J. Chem.*, **61**, 454 (1983)
64. R.A.Franich, G.Lowe, J.Parker. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **16**, 2034 (1972)
65. А.Е.Васильвичский, О.М.Нефедов. In *Chemistry of Carbenes and Small-sized Cyclic Compounds*. (Ed. О.М.Нефедов). Mir, Moscow, 1989. P.142
66. R.J.Gillespie, A.E.A.Porter, W.E.Willmott. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1**, 85 (1978)
67. T.Bowles, R.Gillespie, A.E.A.Porter, J.A.Rechka, H.S.Rzepa. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 803 (1988)
68. T.Saegusa, Y.Ito, S.Kobayashi, K.Hirota, T.Shimizu. *Tetrahedron Lett.*, 6131 (1966); *J. Org. Chem.*, **33**, 544 (1968)
69. R.J.Chorvat, K.J.Rorig. *J. Org. Chem.*, **53**, 5779 (1988)
70. B.Doma, B.Vercek, B.Stanovnik, M.Tisler. *Chimia*, **28**, 235 (1974)
71. Е.А.Шапиро, Т.Н.Романова, Т.А.Бункина, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1344 (1987)
72. R.J.Gillespie, A.E.A.Porter. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **11**, 2624 (1979)
73. M.Hrytsak, T.Durst. *Heterocycles*, **26**, 2393 (1987)
74. M.P.Moyer, P.L.Feldman, H.Rapoport. *J. Org. Chem.*, **50**, 5223 (1985)
75. T.J.Sowin, A.I.Meyers. *J. Org. Chem.*, **53**, 4155 (1988); D.Häbich, H.Hartwig. *Tetrahedron Lett.*, 781 (1987); J.Fetter, K.Lempert, T.Gizur, J.Nyitrai, M.Kajtar-Peredy, G.Simig, G.Hornyak, G.Doleschall. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **2**, 221 (1986); J.D.Buynak, M.N.Pao, H.Pajouhesh, R.Y.Chandrasekaran, K.Finn. *J. Org. Chem.*, **50**, 4245 (1985); M.Aratani, H.Hirai, K.Sawada, A.Yamada, M.Hashimoto. *Tetrahedron Lett.*, 223 (1985)
76. J.-M.Liu, J.-J.Yong, Y.-J.Li, Ch.-K.Sha. *J. Org. Chem.*, **51**, 1120 (1986)
77. C.J.Moody, C.J.Pearson, G.Lawton. *Tetrahedron Lett.*, 3171 (1985); *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 899 (1987)
78. C.J.Moody, R.J.Taylor. *Tetrahedron Lett.*, 5351 (1987)
79. E.C.Taylor, H.M.L.Davies. *J. Org. Chem.*, **49**, 113 (1984)
80. R.M.Williams, B.H.Lee, M.M.Miller, O.P.Anderson. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 1073 (1989)
81. E.Vedejs, D.A.Engler, M.J.Mullins. *J. Org. Chem.*, **42**, 3109 (1977)
82. H.Chaimovich, R.J.Vaughan, F.H.Westheimer. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4088 (1968); O.P.Strausz, T.DoMinh, H.E.Gunning. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1660 (1968); Е.А.Шапиро, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2096 (1980)
83. S.J.Valenty, P.S.Skell. *J. Org. Chem.*, **38**, 3937 (1973)
84. Е.А.Шапиро, А.Б.Дяткин, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1051 (1991)
85. H.M.L.Davies, H.D.Smith, O.Korkov. *Tetrahedron Lett.*, 1853 (1987)
86. R.Pellicciari, R.Fringuelli, E.Sisani, M.Curini. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 959 (1979)
87. K.Nagao, M.Chiba, S.-W.Kim. *Synthesis*, **3**, 197 (1983); C.R.Holmquist, E.J.Roskamp. *J. Org. Chem.*, **54**, 3258 (1989)
88. A.Padwa, J.S.Kulkarni, Z.Zhang. *J. Org. Chem.*, **55**, 4144 (1990)
89. R.Pellicciari, B.Natalini, S.Cecchetti, R.Fringuelli. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 493 (1985)
90. C.J.Moody, R.J.Taylor. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 721 (1989)
91. J.C.Heslin, C.J.Moody. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **6**, 1417 (1988)
92. J.P.Greenstein, M.Winitz. In *Chemistry of the Amino Acids. V.2*. John Wiley and Sons, New York, 1961. P.925
93. A.F.Noels, A.Demonceau, N.Petiniot, A.J.Hubert, P.Teyssié. *Tetrahedron*, **38**, 2733 (1982)
94. W.Ando, I.Imai, T.Migita. *J. Org. Chem.*, **37**, 3596 (1972)
95. Пат. 1572259 Великобритания. *Chem. Abstr.*, **94**, 103343j (1981)
96. B.Ganem, N.Ikota, V.B.Muralidharan, W.S.Wade, S.D.Young, Y.Yukimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6787 (1982)
97. C.-Y.Teng, B.Ganem, S.Z.Doktor, B.P.Nichols, R.K.Bhatnagar, L.C.Vining. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5008 (1985)
98. J.H.Hoare, P.P.Policastro, G.A.Berchthold. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6264 (1983)
99. R.Paulissen, H.Reimlinger, E.Hayez, A.J.Hubert, P.Teyssié. *Tetrahedron Lett.*, 2233 (1973)
100. V.Bagheri, M.P.Doyle, J.Taunton, E.E.Claxton. *J. Org. Chem.*, **53**, 6158 (1988)
101. H.Watanabe, T.Nakano, Y.Araki, H.Matsumoto, Y.Nagai. *J. Organometal. Chem.*, **69**, 389 (1974)
102. Л.П.Данилкина, О.В.Дорохова, Я.М.Слободин. *Журн. общ. химии*, **45**, 2677 (1975)
103. В.Е.Байков, Л.П.Данилкина, К.А.Оглоблин. *Журн. общ. химии*, **51**, 2156 (1981)
104. О.А.Круглая, И.Б.Федотьева, Б.Ф.Федотьев, И.Д.Калихман, Э.И.Бродская, Н.С.Вязанкин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1887 (1976)
105. А.М.Полозов, Н.А.Полежаева, Б.А.Арбузов. *Журн. общ. химии*, **57**, 2200 (1987)
106. А.М.Полозов, А.Я.Левин, Э.И.Голдфарб, Н.А.Полежаева, А.Х.Мустафин. *Журн. общ. химии*, **59**, 1262 (1989)
107. А.М.Полозов, Н.А.Полезаева, А.Н.Мустафин, А.В.Кhotinen, В.А.Арбузов. *Synthesis*, **6**, 515 (1990)
108. S.Arenz, M.Böhshar, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **119**, 1755 (1986)
109. M.Böhshar, H.Heydt, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **117**, 3093 (1984)
110. M.Böhshar, G.Maas, H.Heydt, M.Regitz. *Tetrahedron*, **40**, 5171 (1984)
111. K.Yamamoto, A.Matsukawa, I.Murata. *Chem. Lett.*, **8**, 1119 (1985)
112. K.Nishino, S.Yano, Y.Kohashi, K.Yamamoto, I.Murata. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5059 (1979)
113. K.-L.Hoffmann, G.Maas, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **118**, 3700 (1985)
114. K.-L.Hoffmann, G.Maas, M.Regitz. *J. Org. Chem.*, **52**, 3851 (1987)
115. P.Eisenbarth, M.Regitz. *Chem. Ber.*, **115**, 3796 (1982)
116. S.Padwa, G.S.Kulkarni, Z.Zhang. *J. Org. Chem.*, **55**, 4144 (1990)
117. R.Baudouy, J.Gore, L.Ruest. *Tetrahedron*, **43**, 1099 (1987)
118. W.Ando. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 179 (1977)
119. W.Ando. In *The Chemistry of Diazonium and Diazo Group*. (Ed. S.Patai). John Wiley and Sons, New York, 1978. P.341
120. A.Padwa, S.F.Hornbuckle. *Chem. Rev.*, **91**, 263 (1991)
121. А.Л.Фридман, Ф.А.Габитов, А.Д.Николаева. *Журн. орган. химии*, **7**, 1126 (1971)
122. M.P.Doyle, W.H.Tamblyn, V.Bagheri. *J. Org. Chem.*, **46**, 5094 (1981)
123. A.Sekiguchi, W.Ando. *J. Synth. Org. Chem. Japan*, **35**, 897 (1977)
124. У.М.Джемелев, Р.Н.Фахретдинов, Р.М.Марванов, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 588 (1984); Р.М.Марванов, Р.Н.Фахретдинов, У.М.Джемелев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1680 (1985); Т.В.Мандельштам, А.В.Балычева. *Журн. орган. химии*, **19**, 232 (1983)
125. Р.М.Марванов. *Дис. канд. хим. наук*. Ин-т химии, Уфа, 1988
126. Е.А.Шапиро, Г.В.Лунькова, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2529 (1984)
127. M.P.Doyle, V.Bagheri, N.K.Harn. *Tetrahedron Lett.*, 5119 (1988)
128. M.C.Pirrung, J.A.Werner. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6060 (1986)
129. M.P.Doyle, M.L.Trudell. *J. Org. Chem.*, **49**, 1196 (1984); A.Schönberg, K.Praefcke. *Tetrahedron Lett.*, 2043 (1964)
130. M.P.Doyle, J.H.Griffin, M.S.Chinn, D. van Leusen. *J. Org. Chem.*, **49**, 1917 (1984)

131. M.P.Doyle, M.L.Trudell, J.W.Terpstra. *J. Org. Chem.*, **48**, 5146 (1983)
132. P.H.Crackett, P.Sayer, R.J.Stoodley, C.W.Greengrass. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **5**, 1235 (1991)
133. M.G.Martin, B.Ganem. *Tetrahedron Lett.*, 251 (1984)
134. C.E.McKenna, J.N.Levi. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 246 (1989)
135. K.Friedrich, U.Jansen, W.Kirmse. *Tetrahedron Lett.*, 193 (1985)
136. C.D.Gutsche, M.Hillman. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2236 (1954)
137. T.Kametani, K.Kawamura, T.Honda. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 3010 (1987)
138. S.Takano, S.Tomita, M.Takahashi, K.Ogasawara. *Chem. Lett.*, **8**, 1569 (1987)
139. G.Andrews, D.A.Evans. *Tetrahedron Lett.*, 5121 (1972)
140. K.Prasad, P.Kneussel, G.Shulz, P.Stütz. *Tetrahedron Lett.*, 1247 (1982)
141. T.Kametani, K.Kawamura, T.Akaji, C.Fujita, T.Honda. *Heterocycles*, **27**, 2531 (1988)
142. T.Kametani, N.Kanaya, T.Mochizuki, T.Honda. *Heterocycles*, **19**, 1023 (1982); *Tetrahedron Lett.*, 221 (1983)
143. Y.Hata, M.Watanabe, S.Inoue, S.Oae. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2553 (1975)
144. E.Vedejs, J.P.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6878 (1975)
145. M.Yoshimoto, S.Ishihara, E.Nakayama, N.Soma. *Tetrahedron Lett.*, 2923 (1972)
146. Y.Tamura, Y.Takebe, C.Mukai, M.Ikeda. *Heterocycles*, **15**, 875 (1981)
147. L.Benati, P.C.Montevicchi, P.Spagnolo. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 917 (1982)
148. C.J.Moody, R.J.Taylor. *Tetrahedron*, **46**, 6524 (1990)
149. K.Friedrich, J.Rieser. *J. Lieb. Ann. Chem.*, **4**, 641 (1976)
150. R.J.Gillespie, J.Murray-Rust, P.Murray-Rust, A.Porter. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 83 (1978)
151. O.Meth-Cohn, E.Vuorinen, T.A.Modro. *J. Org. Chem.*, **54**, 4822 (1989)
152. E.Vuorinen, A.A.Chalmers, J.L.M.Dillen, T.A.Modro. *Tetrahedron*, **47**, 8611 (1991)
153. В.М.Шостаковский, А.Е.Васильевичкий, В.Л.Златкина, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2180 (1980)
154. R.J.Gillespie, A.E.A.Porter, W.E.Willmott. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 85 (1978)
155. T.Bowles, R.J.Gillespie, A.E.A.Porter, J.A.Rechka, H.S.Rzepa. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 803 (1988)
156. H.Storflor, J.Skramstrad, S.Nordenson. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 208 (1984)
157. T.Kametani, K.Kawamura, M.Tsubuki, T.Honda. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1324 (1985)
158. T.Kametani, H.Yukawa, T.Honda. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **4**, 833 (1988)
159. H.M.Davies, L. van T.Crisco. *Tetrahedron Lett.*, 371 (1987)
160. F.Kido, S.C.Sinha, T.Abiko, M.Watanabe, A.Yoshikoshi. *Tetrahedron*, **46**, 4887 (1990)
161. M.J.Kurth, S.H.Tahir, M.M.Olmstead. *J. Org. Chem.*, **55**, 2286 (1990)
162. P.J.Giddings, D.I.John, E.J.Thomas. *Tetrahedron Lett.*, 395 (1980)
163. B.Zwanenburg, W.Middelbos, G.J.K.Hemke, J.Strating. *Rec. trav. chim.*, **90**, 429 (1971)
164. W.Middelbos, B.Zwanenburg, J.Strating. *Rec. trav. chim.*, **90**, 435 (1971)
165. W.Ando, K.Konishi, T.Hagiwara, T.Migita. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1601 (1974)
166. Е.А.Шапиро, И.Е.Долгий, О.М.Нефедов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1915 (1979)
167. W.D.Grow, I.Gosney, R.A.Ormiston. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 643 (1983)
168. T.G.Back, R.G.Kerr. *J. Organometal. Chem.*, **286**, 171 (1985)
169. N.Furukawa, F.Takahashi, T.Yoshimura, S.Oae. *Tetrahedron Lett.*, 3633 (1977)
170. R.Pellicciari, M.Curini, P.Ceccherelli, R.Fringnelli. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 440 (1979)
171. Y.Usuki, M.Iwaoke, Sh.Tomoda. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1148 (1992)
172. Б.А.Хаскин, О.Д.Шелученко, Н.А.Торгашева. *Журн. общ. химии*, **50**, 1990 (1980)
173. Б.А.Хаскин, Н.А.Толмачева, Т.И.Королева. *Журн. общ. химии*, **53**, 1219 (1983)
174. Б.А.Хаскин, О.Д.Шелученко, Н.А.Торгашева. *Журн. общ. химии*, **53**, 780 (1983)
175. Б.А.Хаскин, О.Д.Шелученко, Н.А.Торгашева. *Журн. общ. химии*, **52**, 597 (1982)
176. О.А.Круглая, И.Б.Федотьева, Б.В.Федотьев, И.Д.Калихман, В.В.Кейко, Н.С.Вязанкин. *Журн. общ. химии*, **46**, 930 (1976)
177. О.А.Kruglaya, I.B.Fedot'eva, B.V.Fedot'ev, I.D.Kalikhmann, E.I.Brodskaya, N.S.Vyazankin. *J. Organometal. Chem.*, **142**, 155 (1977)
178. M.A.Williams, M.J.Miller. *Tetrahedron Lett.*, 1807 (1990)
179. P.J.Giddings, D.I.John, E.J.Thomas. *Tetrahedron Lett.*, 399 (1980)

CARBENIC REACTIONS OF DIAZOESTERS WITH PARTICIPATION OF σ -BONDS AS AN EFFECTIVE METHODS FOR ALCOXYCARBONYLMETHYLENATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

E.A.Shapiro, A.B.Dyatkin, O.M.Nefedov

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
Leninsky prospekt 47, 117913 Moscow, Russian Federation, Fax: +7(095) 135-5228

The carbene reactions of diazoesters with σ -bonds of carbon—hydrogen, heteroatom—hydrogen, carbon—heteroatom and heteroatom—heteroatom in organic molecules are described, which are demonstrated the synthetic possibilities of these reactions as an effective and general method of alkoxy-carbonylmethylenation of organic compounds.

Bibliography – 179 references.

Received January 14, 1993