



Дж. Марч Органическая химия

3

3

Дж. Марч

Органическая химия

ADVANCED ORGANIC
CHEMISTRY

Reactions, Mechanisms,
and Structure

Third Edition

Jerry March

Professor of Chemistry Adelphi University

A Wiley-Interscience Publication

John Wiley & Sons

New York • Chichester • Brisbane • Toronto • Singapore

Дж. Марч

Органическая ХИМИЯ

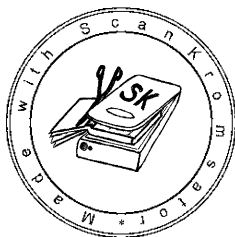
РЕАКЦИИ, МЕХАНИЗМЫ
И СТРУКТУРА

УГЛУБЛЕННЫЙ КУРС
ДЛЯ УНИВЕРСИТЕТОВ
И ХИМИЧЕСКИХ ВУЗОВ

В 4-х томах

3

Перевод с английского
М. А. Родкина и
канд. хим. наук З. Е. Самойловой
под редакцией
чл.-корр. АН СССР И. П. Белецкой



Москва «Мир» 1987

ББК 24.2

М30

УДК 547

Марч Дж.

М30 Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов: В 4-х т. Т. 3. Пер. с англ.— М.: Мир, 1987.— 459 с., ил.

Современное учебное пособие для университетов и химических вузов, написанное известным американским химиком Дж. Марчем, отражает новейшие достижения химии в развитии теории и механизмов органических реакций. Широта охвата всех вопросов и литературы позволяет рассматривать эту книгу как энциклопедическое издание по теоретической органической химии.

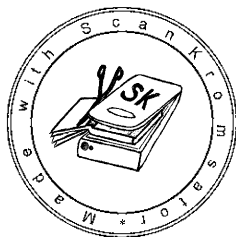
В т. 3 рассматриваются реакции ароматического нуклеофильного и свободно-радикального замещения, а также реакции присоединения к кратным связям углерод—углерод и углерод—гетероатом.

Для научных работников, аспирантов и студентов химических специальностей.

М 1803000000-397 подписное издание
041(01)-87

ББК 24.2

Редакция литературы по химии



© 1985 by John Wiley & Sons, Inc.
All Rights Reserved.
Authorized translation from English language edition published by John Wiley & Sons, Inc.

© перевод на русский язык, «Мир», 1987

Реакции ароматического нуклеофильного замещения

Как отмечалось в разд. 10.11, нуклеофильное замещение при ароматическом атоме углерода идет настолько медленно, что рассмотренные в этой главе реакции маловероятны для ароматических субстратов. Однако известен и целый ряд исключений, которым и посвящена настоящая глава [1]. Реакции, в которые вступают ароматические субстраты, можно разделить на четыре основных типа: 1) реакции, активируемые электроноакцепторными группами в *орто*- и *пара*-положениях к уходящей группе; 2) реакции, катализируемые очень сильными основаниями и протекающие через образование ариновых интермедиатов; 3) реакции, инициируемые донорами электронов; 4) реакции, в которых азот в соли диазония замещается нуклеофилом. Тем не менее не все обсуждаемые в данной главе реакции относятся к перечисленным категориям.

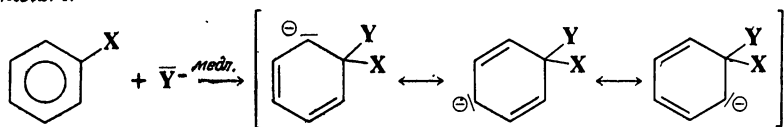
МЕХАНИЗМЫ

Известно четыре главных механизма ароматического нуклеофильного замещения [2]. Три из них аналогичны определенным механизмам реакций алифатического нуклеофильного замещения, рассмотренным в гл. 10. Четвертый механизм включает образование ион-радикалов (механизм $S_{RN}1$).

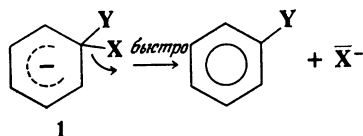
13.1. Механизм S_NAr

Этот наиболее важный механизм нуклеофильного замещения в ароматическом ряду состоит из двух стадий:

Стадия 1:

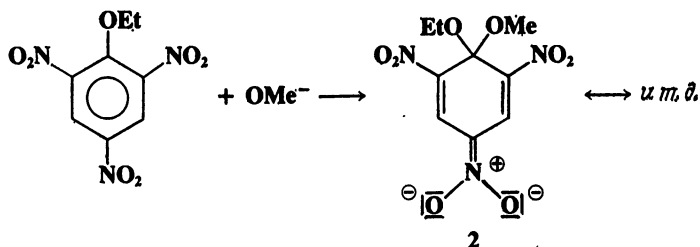


Стадия 2:

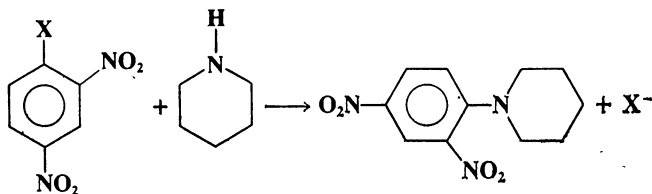


Обычно, хотя и не всегда, лимитирующей является первая стадия. Очевидно, что этот механизм очень сходен с тетраэдрическим механизмом, который обсуждался в т. 2, разд. 10.9, а с другой стороны, с механизмом электрофильного ароматического замещения, включающим образование аренииевого иона (т. 2, разд. 11.1). Во всех трех случаях атакующая частица связывается с субстратом, образуя интермедиат, от которого затем отрывается уходящая группа. Мы будем обозначать этот механизм S_NAr [3].

В пользу этого механизма имеется много доказательств, здесь будут рассмотрены только некоторые из них [2]. Вероятно, наиболее убедительным доказательством явилось осуществленное еще в 1902 г. выделение интермедиата 2 из реакции между этилпикратом и метоксид-ионом [4]. Подобные интерме-

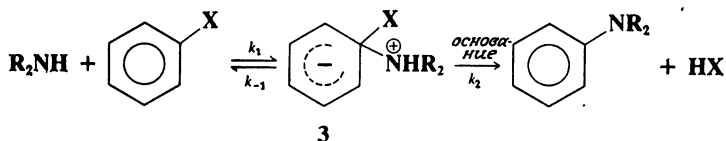


диаты представляют собой устойчивые соли, называемые солями *Мейзенгеймера*; со времени обнаружения в 1902 г. было выделено большое число таких солей [5]. Строение некоторых интермедиатов такого типа было подтверждено данными ЯМР [6] и рентгеноструктурного анализа [7]. Дальнейшее доказательство рассматриваемого механизма получено при изучении влияния природы уходящей группы на реакцию. Если механизм аналогичен описанным в гл. 10 механизмам S_N1 или S_N2 , связь $Ag-X$ должна разрываться в лимитирующей стадии. В механизме S_NAr эта связь рвется после лимитирующей стадии (имеется в виду, что лимитирующей является первая стадия). Поэтому можно предсказать, что, если реакция идет по механизму S_NAr , изменение природы уходящей группы не должно оказывать заметного влияния на скорость реакции. Действительно, в реакции



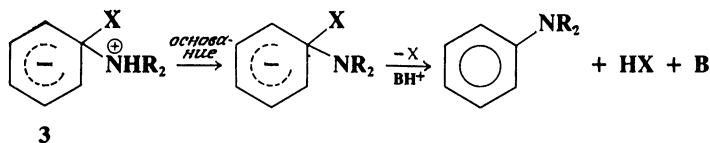
при $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{SOPh}, \text{SO}_2\text{Ph}$ или n -нитрофеноксигруппа, скорость отличается не более чем в 5 раз [8]. Такого незначительного различия в скорости реакции нельзя было ожидать, если бы связь $\text{Ar}-\text{X}$ разрывалась в лимитирующей стадии. Конечно, мы не предполагаем, что скорости реакций в случае разных заместителей должны быть *одинаковы*, поскольку в зависимости от природы X меняется скорость атаки реагентом Y . Повышение электроотрицательности X вызывает уменьшение электронной плотности у реакционного центра, что приводит к ускорению атаки нуклеофилом. Так, в приведенной выше реакции при $\text{X} = \text{F}$ относительная скорость составляла 3300 по сравнению с 1 для $\text{X} = \text{I}$. Тот факт, что в большинстве реакций ароматического нуклеофильного замещения фтор оказывается наилучшей уходящей группой среди галогенов, служит убедительным доказательством того, что механизм реакции отличается от механизмов $\text{S}_{\text{N}}1$ и $\text{S}_{\text{N}}2$, при которых фтор до настоящего времени считался самой плохой уходящей группой среди галогенов. Рассмотренный случай является примером влияния элемента (см. т. 2, разд. 10.10).

Еще одним доказательством механизма являются особенности реакции с такими нуклеофилами, как амины, в условиях катализа основаниями. Реакция катализируется основаниями только при наличии довольно плохой уходящей группы (скажем, OR , а не Cl или Br) и только в тех случаях, когда нуклеофилом служит достаточно объемный амин [9]. Основания не могут катализировать стадию 1, но при реакции с аминами они могут катализировать стадию 2. Показано, что основной



катализ наблюдается в тех случаях, когда аминный фрагмент отщепляется легко, а группа X — с трудом; тогда k_{-1} велика и лимитирующей является стадия 2. Это служит доказательством в пользу механизма $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, предполагающего наличие

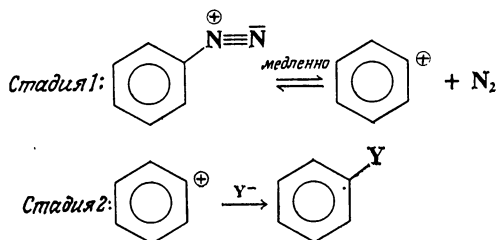
двух стадий. Более того, в тех случаях, когда основания действительно являются катализаторами, их каталитическое действие проявляется только при низких концентрациях: график зависимости скорости от концентрации основания показывает, что скорость быстро растет при добавлении малых порций основания до достижения определенной концентрации, после чего дальнейшее добавление основания не оказывает заметного влияния на скорость. Такая зависимость, в основе которой лежит эффект разделения (см. т. 2, разд. 11.1), также служит доказательством в пользу механизма S_NAg . В условиях низкой концентрации основания каждое добавление небольшой порции основания, повышая скорость стадии 2, увеличивает относительную долю интермедиата, которая превращается в продукт, а не претерпевает обратное превращение в реагенты. При высокой концентрации основания процесс фактически заканчивается: обратное превращение в реагенты очень незначительно и определяющей скоростью становится стадия 1. Предметом исследования был только катализ основаниями стадии 2. В случае протонных растворителей было сделано два предположения. Первое состоит в том, что стадия 2 в действительности представляет собой две стадии: лимитирующее депротонирование молекулы **3** и последующий быстрый отрыв X, при этом катализ основанием заключается в повышении скорости стадии депротонирования [10]:



Согласно другому предположению, определяющей скоростью является потеря X под действием BH^+ [11]. В апротонных растворителях, например в бензоле, ситуация оказывается более сложной [12]. Дополнительные доказательства в пользу механизма S_NAg были получены при изучении изотопных эффектов $^{18}O/^{16}O$ и $^{15}N/^{14}N$ [13].

13.2. Механизм S_N1

Мономолекулярный механизм S_N1 никогда не наблюдался с достаточной степенью определенности для арилгалогенидов и арилсульфонатов, даже в случае активных молекул [14]. Этот механизм характерен для реакций солей диазония [15]:



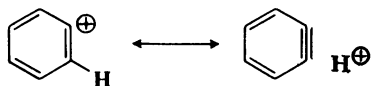
Считается, что механизм S_N1 включает образование арил-катионов в качестве интермедиатов [16]; среди доказательств в пользу этого предположения отметим следующие [17].

1. Скорость реакции диазониевых солей описывается уравнением первого порядка и не зависит от концентрации Y.

2. При добавлении солей галогенидов в больших концентрациях продуктом реакции является арилгалогенид, но скорость не зависит от концентрации добавляемой соли.

3. Влияние заместителей кольца на скорость согласуется с мономолекулярным расщеплением, которое и определяет скорость реакции [18].

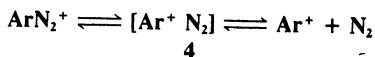
4. При проведении реакции с субстратом, дейтерированным по *орто*-положению, наблюдаются изотопные эффекты порядка 1,22 [19]. Столь высокие вторичные изотопные эффекты трудно объяснить иначе, как тем, что зарождающийся фенил-



катион стабилизирован гиперконъюгацией, которая понижается при замене водорода дейтерием.

5. Тот факт, что первая стадия представляет собой обратимое расщепление [20], подтверждается следующим наблюдением: при проведении реакции с $\text{Ar}^{15}\text{N}^{\oplus}\equiv\text{N}$ возвращенное исходное вещество содержало не только $\text{Ar}^{15}\text{N}^{\oplus}\equiv\text{N}$, но и $\text{Ar}\text{N}^{\oplus}\equiv^{15}\text{N}$ [21]. Это могло произойти, только если бы азот отрывался от кольца, а затем снова присоединялся. Дополнительное подтверждение было получено при обработке $\text{PhN}^{\oplus}\equiv^{15}\text{N}$ немеченым N₂ при различных давлениях. При 300 атм возвращенный продукт потерял около 3 %, меченого азота, это указывает на обмен между PhN_2^+ и атмосферным N₂ [22].

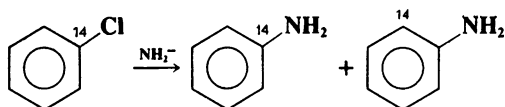
Имеются кинетические и другие доказательства того, что стадия 1 более сложная и включает две стадии, каждая из которых является обратимой [23]:



Структура 4, вероятно, представляет собой своего рода контактную ион-молекулярную пару.

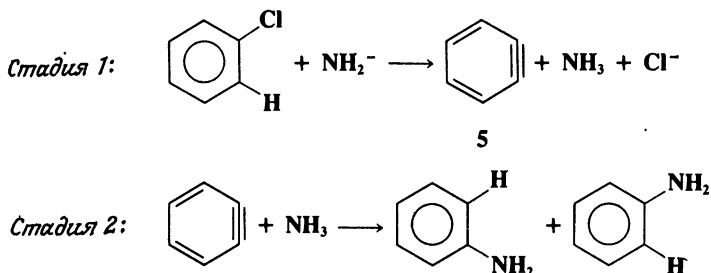
13.3. Механизм с образованием дегидробензола (ариновый механизм) [24]

Некоторые реакции ароматического нуклеофильного замещения явно отличаются по характеру от реакций, происходящих по механизму $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ (или $\text{S}_{\text{N}}1$). Речь идет о реакциях замещения арилгалогенидов, не содержащих активирующих групп. Для их протекания требуется более сильное основание, чем обычно. Самое интересное заключается в том, что входящая группа не всегда занимает положение, освобождаемое уходящей группой. Это было изящно продемонстрировано на примере реакции 1- ^{14}C -хлоробензола с амидом калия:



Продукт состоит из почти равных количеств анилина, меченого по положению 1 и по положению 2 [25].

Все эти факты можно объяснить механизмом, включающим элиминирование и последующее присоединение:

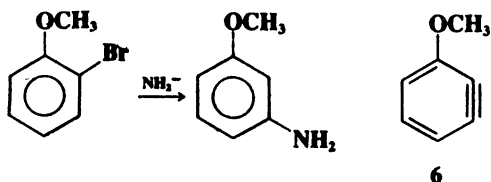


Симметричный интермедиат 5 может быть атакован молекулой NH_3 по любому из двух положений; этим и объясняется, почему около половины анилина, полученного из радиоактивного хлоробензола, было мечено по положению 2. Тот факт, что положения 1 и 2 мечены неодинаково, является результатом не-

большого изотопного эффекта. Имеются и другие доказательства в пользу рассматриваемого механизма:

1. С арилгалогенидами, имеющими два *орто*-заместителя, реакция не должна была бы происходить и действительно не происходит [25].

2. Давно было известно, что в отдельных случаях ароматическое нуклеофильное замещение осуществляется по другому положению. Такие реакции получили название *кине-замещения* [26]. Примером служит превращение *о*-броманизола в *м*-аминоанизол [27], образующийся в качестве единственного изомера.



Причина того, что в реакции не образуется смесь изомеров 1:1, заключается в том, что интермедиат 6 несимметричный и метоксигруппа направляет входящую группу не в *орто*-, а в *мета*-положение (разд. 13.6). Однако не все реакции кинезамещения происходят по такого рода механизму (см. реакцию 13-26).

3. Порядок реакционной способности галогенидов $\text{Br} > \text{I} > \text{Cl} \gg \text{F}$ (при проведении реакции с KNH_2 в жидком аммиаке) указывает на механизм, отличный от механизма $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ [25].

В процессе превращения субстрата в молекулу 6 лимитирующей стадией может быть либо отрыв протона, либо последующая потеря галогенид-иона. Необычная последовательность реакционной способности уходящих групп ($\text{Br} > \text{I} > \text{Cl}$) объясняется тем, что меняется стадия, определяющая скорость. Когда уходящей группой является Br или I, лимитирующей стадией будет отрыв протона, и порядок скорости для этой стадии соответствует последовательности: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Когда же уходящей группой является Cl или F, лимитирующим становится расщепление связи $\text{C}-\text{X}$, и порядок скорости для этой стадии соответствует последовательности: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$. Подтверждение последнему факту было найдено при изучении конкурентных реакций. *мета*-Дигалогенобензолы с двумя различными атомами галогена обрабатывали NH_2^- [29]. В таких соединениях наиболее кислый водород расположен между двумя атомами галогенов; когда он отрывается, остающийся анион может терять любой атом галогена. Поэтому, изучая, какой из атомов галогена отщепляется предпочтительно, можно получить

прямую меру реакционной способности уходящей группы. Таким путем был найден следующий порядок: $I > Br > Cl$ [29].

Молекулы типа **5** и **6** называют *дегидробензолами* (*бензинами*) или в общем виде *аринами*, а рассматриваемый механизм известен как *механизм с образованием дегидробензола (ариновый механизм)*. От частиц, обсуждавшихся в т. 1, гл. 5, дегидробензолы отличаются тем, что каждый атом углерода в них четырехвалентен, однако, подобно упомянутым частицам, они также очень реакционноспособны. До настоящего времени не удалось выделить ни сам дегидробензол, ни какой-либо другой арин при обычных условиях, но в аргонной матрице при 8 К был получен устойчивый дегидробензол и сняты его ИК-спектры. Кроме того, определены спектры промежуточно образующихся дегидробензолов [31]; иногда эти соединения можно уловить, например, с помощью реакции Дильса — Альдера (см. реакцию 15-47). Следует отметить, что дополнительная пара электронов не нарушает ароматичности. Ароматический секстет продолжает функционировать как замкнутое кольцо, а два дополнительных электрона просто локализованы на π -орбитали, которая охватывает только два атома углерода. Дегидробензол не имеет формальной тройной связи, поскольку в резонансный гибрид дают вклад две канонические формы (А и Б). Упомяну-



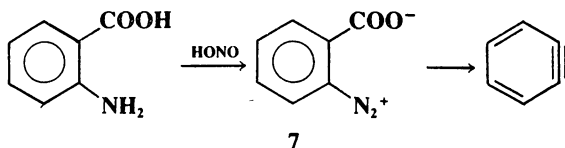
А



Б

тый выше ИК-спектр показывает, что больший вклад дает форма А. Через образование дегидробензольного интермедиата могут реагировать не только бензольные и другие ароматические циклы [32], но даже и неароматические циклы. Конечно, неароматические циклы содержат формальную тройную связь.

Известны и другие методы получения дегидробензольных интермедиатов [33], наиболее удобный из которых заключается в термическом или фотолитическом разложении продукта диазотирования антраниловой кислоты или ее производных [34].

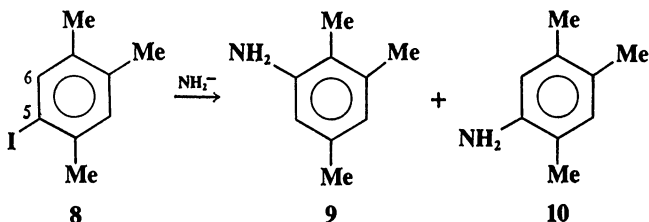


7

Цвиттер-ион **7** разлагается с образованием высокореакционно-способного дегидробензола.

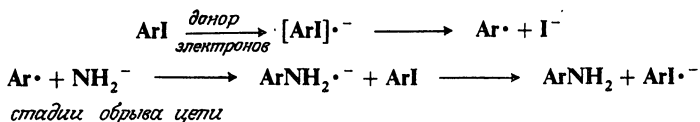
13.4. Механизм $S_{RN}1$

В некоторых случаях имеются веские аргументы, указывающие еще на один возможный механизм. Например, при обработке 5-иодо-1,2,4-триметилбензола (8) амидом калия в NH_3 образуются соединения 9 и 10 в соотношении 0,63:1. Как мы уже видели, наличие неактивированного субстрата, сильного



основания и возможность кин-замещения наряду с обычным замещением должны указывать на ариновый механизм. Если бы это было так, 6-иодо-изомер соединения 8 должен был бы дать соединения 9 и 10 в том же самом соотношении (так как в обоих случаях должен образовываться один и тот же ариновый интермедиат), однако в последнем случае соотношение продуктов 9 и 10 составляло 5,9:1 (хлоро- и бромосодержащие аналоги давали соотношение продуктов 1,46:1, что говорит о возможности механизма с образованием дегидробензола).

Для объяснения результата с изомерами иодосодержащего субстрата был предложен свободнорадикальный механизм:



Этот механизм обозначают $S_{RN}1$ [36]. Найдены некоторые другие примеры реакций замещения, идущих по этому механизму, как среди ароматических (реакции 13-5, 13-7, 13-14), так и среди алифатических соединений (т. 2, реакция 10-96). На последней стадии образуются ион-радикалы $\text{ArI}\cdot^-$, так что процесс носит цепной характер [37] (разд. 14.2). Для того чтобы началась реакция, требуется донор электронов. В приведенном выше примере донорами служат сольватированные электроны из KNH_2 в NH_3 . Было показано, что добавление металлического калия (продуцирующего сольватированные электроны в жидком аммиаке) полностью подавляет кин-замещение. Доказательством в пользу механизма $S_{RN}1$ служит также тот факт, что добавле-

ние веществ, захватывающих радикалы (которые должны подавлять свободнорадикальный процесс), приводит к понижению соотношения продуктов 9:10 до 1,46:1. Описано много других примеров, когда свободнорадикальный процесс, идущий по механизму $S_{RN}1$, стимулируется сольватированными электронами и ингибируется акцепторами радикалов [38]. Дальнейшим доказательством механизма служит то, что в описанном выше случае среди продуктов реакции было найдено некоторое количество 1,2,4-триметилбензола, который может легко образоваться при отрыве протона от молекул растворителя NH_3 радикалом $Ar\cdot$. Помимо сольватированных электронов, реакции типа $S_{RN}1$ инициируются фотохимически [39], электрохимически [40] и даже термически [41].

Реакции $S_{RN}1$ довольно широко распространены. Для них не требуется наличия активирующих групп или добавления сильных оснований. На реакцию не влияет присутствие таких групп, как алкил, алкокси, арил и COO^- , однако группы Me_2N , O^- и NO_2 оказывают влияние. Кине-замещение не обнаружено.

13.5. Прочие механизмы

Не имеется достаточно четких доказательств, что с ароматическими субстратами действительно происходят реакции по одностадийному механизму S_N2 , столь важному для соединений с насыщенным атомом углерода. Предполагалось, что такие реакции имеют место [42] в случаях, когда фтор является плохой уходящей группой, поскольку это должно согласовываться с процессом S_N2 , но не с механизмом S_NAr , как было показано в разд. 13.1. В то же время если в механизме S_NAr лимитирующей является *вторая* стадия, то такой механизм должен быть вполне совместим с реакциями, где фтор оказывается плохой уходящей группой, что и было показано на ряде примеров [43]. Гипотетический процесс типа S_N2 применительно к ароматическим соединениям иногда называют *одностадийным* механизмом в отличие от *двухстадийного* механизма типа S_NAr .

Некоторые реакции, рассматриваемые в данной главе, идут и по другим механизмам, в том числе по механизму присоединения — отщепления (реакция 13-17).

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

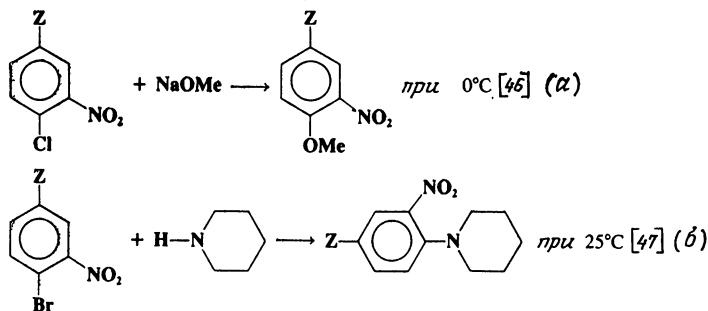
13.6. Влияние строения субстрата

При рассмотрении электрофильного ароматического замещения (т. 2, гл. 11) одинаковое внимание было уделено влиянию строения субстрата на реакционную способность (активация

или дезактивация) и на ориентацию. Вопрос ориентации для этих реакций очень важен, так как обычно имеются четыре или пять атомов водорода, которые могут служить уходящими группами. Однако для реакций ароматического нуклеофильного замещения вопрос ориентации не так важен, поскольку в большинстве случаев имеется только одна потенциальная уходящая группа в молекуле. Поэтому здесь внимание будет сосредоточено главным образом на реакционной способности одной молекулы по сравнению с другой, а не на сравнении реакционной способности различных положений внутри одной молекулы.

Ароматическое нуклеофильное замещение, протекающее по механизму S_NAr , ускоряется в присутствии электроноакцепторных групп, особенно в *орто*- и *пара*-положениях к уходящей группе [44], и тормозится в присутствии электронодонорных групп. Такое влияние, конечно, противоположно влиянию тех же групп на электрофильное замещение, а причины аналогичны обсуждавшимся в т. 2, разд. 11.3. В табл. 13.1 приведен перечень групп, расположенных приблизительно в порядке их активирующей или дезактивирующей способности. Сильное активирующее действие оказывает атом азота в гетероциклических соединениях, особенно в α - и γ -положениях, и еще в большей степени четвертичный атом азота [48]. К примеру, в качестве субстратов часто используют 2- и 4-хлоропиридины. Гетероциклические N-оксиды легко атакуются нуклеофилом по положениям 2 и 4, но кислород обычно теряется в этих реакциях [49]. Группу N_2^+ очень редко намеренно используют для активации реакции, но иногда случается, что при диазотировании таких соединений, как *n*-нитро- или *n*-хлороанилин, группа в *пара*-положении по отношению к диазониевой группе замещается на OH из растворителя или на X из $ArN_2^+X^-$ к удивлению и разочарованию исследователя, пытающегося заместить диазониевую группу, не затрагивая группу в *пара*-положении. В качестве активирующей группы чаще всего используют нитрогруппу, а наиболее распространенные субстраты 2,4-динитро- и 2,4,6-тринитрофенилгалогениды (называемые также пикрилгалогенидами) [50]. Ароматическому нуклеофильному замещению вполне гладко подвергаются также полифторобензолы, например C_6F_6 [51]. В реакциях S_NAr производные бензола, не содержащие активирующих заместителей, как правило, не используются в качестве субстратов, так как два дополнительных электрона в молекуле 1 находятся на разрыхляющей орбитали (т. 1, гл. 2). Активирующие группы, оттягивая электронную плотность, способны стабилизировать интермедиаты.

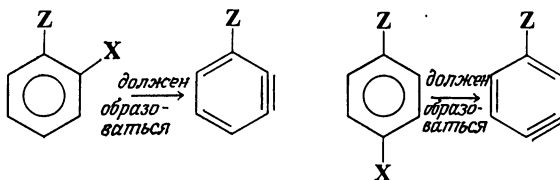
В реакциях, включающих образование ариновых интермедиатов, на положение входящей группы влияют два фактора; первый связан с направлением образования арина [52]. Если

Таблица 13.1. Перечень групп в порядке уменьшения активирующей способности в реакциях S_NAr^a [45]Скорость реакции измерена относительно $H(a)$ или $NH_2(b)$

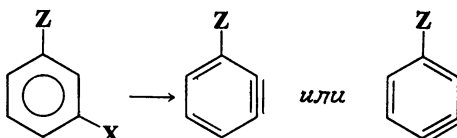
	Группа Z	Относительная скорость реакции	
		(a) $H=1$ [46]	(b) $NH_2=1$ [47]
Активирует обмен галогенов при комнатной температуре	$-N_2^+$		
Активирует реакцию с сильными нуклеофилами при комнатной температуре	$\begin{array}{c} \diagup \\ N^+-R \\ \diagdown \end{array}$ (гетероцикл)		
Активирует реакции с сильными нуклеофилами при 80 — 100°C	NO	$5,22 \cdot 10^6$	Очень быстро
	NO ₂	$6,73 \cdot 10^5$	
	$\begin{array}{c} \diagup \\ N \\ \diagdown \end{array}$ (гетероцикл)		
	SO ₂ Me		
В присутствии нитрогруппы активирует реакции с сильными нуклеофилами при комнатной температуре	NMe ₃ ⁺		
	CF ₃		
	CN	$3,81 \cdot 10^4$	
	CHO	$2,02 \cdot 10^4$	
	COR		
	COOH		
В присутствии нитрогруппы активирует реакции с сильными нуклеофилами при 40 — 60°C	SO ₃ ⁻		
	Br		$6,31 \cdot 10^4$
	Cl		$4,50 \cdot 10^4$
	I		$4,36 \cdot 10^4$
	COO ⁻		$2,02 \cdot 10^4$
	H	1	$8,06 \cdot 10^3$
	F		$2,10 \cdot 10^3$
	CMe ₃		$1,37 \cdot 10^3$
	Me		$1,17 \cdot 10^3$
	OMe		145
	NMe ₂		9,77
	OH		4,70
	NH ₂		1

^a Комментарий в левой части таблицы взят из работы: *Bunnett, Zahler*, [1], p. 308

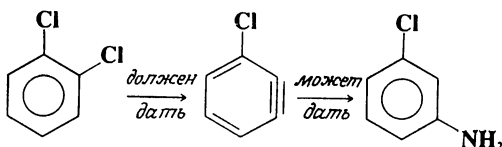
имеются заместители в *орто*- или *пара*-положении к входящей группе, дальнейший результат однозначен:

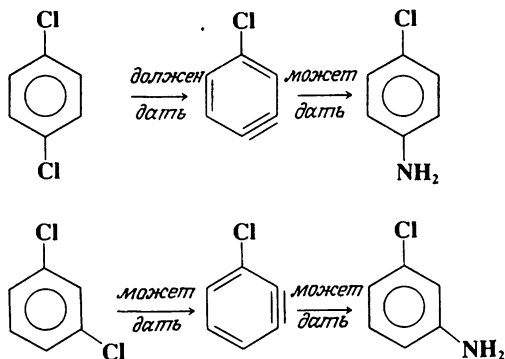


но в присутствии *мета*-заместителя арин может образовываться двумя различными путями:



В таких случаях отщепляется более кислый водород. Поскольку кислотность связана с эффектом поля группы Z, можно заключить, что электроноакцепторные группы Z благоприятствуют отрыву водорода из *орто*-положения, тогда как электронодонорные группы Z способствуют удалению водорода из *пара*-положения. Второй фактор связан с возможностью атаки уже образовавшегося арина по двум положениям. Наиболее выгодное положение нуклеофильной атаки — это положение, обеспечивающее образование более стабильного промежуточного карбаниона, что в свою очередь также зависит от эффекта поля группы Z. В случае —I-групп более устойчивым будет карбанион, в котором отрицательный заряд расположен ближе к заместителю. Изложенные принципы иллюстрируются на примере трех реакций изомерных дихлоробензолов с амидами щелочных металлов:





В каждом случае главным продуктом реакции был предсказанный изомер [53]. С этими прогнозами согласуется получение *m*-анизола, упоминавшееся в разд. 13.3.

Точно так же, как реакции электрофильного ароматического замещения более или менее следуют уравнению Гаммета с константой σ^+ вместо σ (см. т. 2, разд. 11.9), реакции нуклеофильного замещения можно описать этим уравнением с константой σ^- вместо σ для электроноакцепторных групп [54].

Как уже отмечалось в т. 2, разд. 11.8, в случае альтернанных углеводородов направление атаки одинаково для электрофилов, нуклеофилов и свободных радикалов.

13.7. Эффект уходящей группы [55]

Как и в реакциях алифатического нуклеофильного замещения, распространенными уходящими группами при ароматическом нуклеофильном замещении являются галогенид, сульфат, сульфонат, NR_3^+ и т. п., но в отличие от алифатических систем в ароматических соединениях уходящими группами часто *служат* такие заместители, как NO_2 , OR, OAr, SO_2R и SR. Как ни странно, особенно хорошей уходящей группой является NO_2 [56]. Реакционная способность уходящих групп приблизительно соответствует ряду [57]: $\text{F} > \text{NO}_2 > \text{OTs} > \text{SOPh} > \text{Cl}, \text{Br}, \text{I} > \text{N}_3 > \text{NR}_3^+ > \text{OAr}, \text{OR}, \text{SR}, \text{SO}_2\text{R}, \text{NH}_2$. Однако этот порядок сильно зависит от природы нуклеофила; так, при обработке $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OCH}_3$ ионом NH_2^- в качестве главного продукта образуется $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{NH}_2$, т. е. предпочтительно замещается одна метоксигруппа, а не один из пяти атомов хлора [58]. Как обычно, OH может быть уходящей группой, если она превращается в сложноэфирную группу неорганической кислоты. Среди галогенов обычно наиболее сильной уходящей группой является фтор, а остальные близки по реакционной способности. Обычно, хотя и не всегда,

галогены располагаются в ряд $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ [59]. Для реакций $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ порядок реакционной способности уходящих групп совершенно отличен от такого порядка для реакций $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$. Вероятное объяснение этого факта состоит в том, что при механизме $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ лимитирующей обычно является первая стадия, которая прототируется группами с сильным $-I$ -эффектом. Именно этим можно объяснить, почему фтор и нитрогруппа оказываются такими хорошими уходящими группами, когда реализуется механизм $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$. В то же время фтор — наиболее плохая среди галогенов уходящая группа, когда в реакции $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ лимитирующей оказывается вторая стадия (разд. 13.5) или если реакция идет по механизму с образованием дегидробензола. Показано, что в реакциях, происходящих по механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$, уходящими группами могут служить четыре галогена, а также SPh , NMe_3^+ и $\text{OPO}(\text{OEt})_2$ [38]. Единственной уходящей группой в реакциях $\text{S}_{\text{N}}1$ является N_2^+ .

13.8. Эффект атакующего нуклеофила [60]

Поскольку проявление нуклеофильной способности зависит от природы субстрата и условий реакции, невозможно построить некий постоянный ряд реакционной способности нуклеофильных агентов, однако в общем приблизительный порядок соответствует последовательности: $\text{NH}_2^- > \text{Ph}_3\text{C}^- > \text{PhNH}^-$ (в механизме с образованием арина) $> \text{ArS}^- > \text{RO}^- > \text{R}_2\text{NH} > \text{ArO}^- > \text{OH}^- > \text{ArNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{ROH}$ [61]. Как и в реакциях алифатического нуклеофильного замещения, нуклеофильность зависит от силы основания и для атакующего атома возрастает при движении сверху вниз в группе периодической системы. Имеются, однако, и вызывающие удивление исключения: например, OH^- — более сильное основание, чем ArO^- , но в то же время более слабый нуклеофил. В ряду родственных нуклеофилов, например замещенных анилинов [62], нуклеофильность действительно коррелирует с силой оснований. Как ни странно, цианид-ион не является нуклеофилом для ароматических систем; исключения составляют соли сульфокислот (реакция 13-12), а также реакции Рихтера (реакция 13-26) и Розенмунда — Брауна (реакция 13-11), представляющие особые случаи.

РЕАКЦИИ

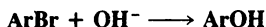
В первой части данного раздела реакции классифицированы по атакующим частицам и все уходящие группы рассматриваются вместе; выделены только водород и N_2^+ . В конце раздела обсуждаются некоторые перегруппировки.

13.9. Все уходящие группы, за исключением водорода и N_2^+

А. Кислород как нуклеофил

13-1. Замещение на ОН-группу.

Гидрокси-де-галогенирование

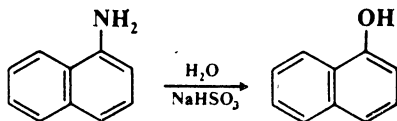


Арилгалогениды можно превратить в фенолы только при наличии в молекуле субстрата активирующих групп или в исключительно жестких условиях [63]. При замещении на гидроксил уходящими группами могут также служить нитрогруппа [64], азид, NR_3^+ и т. п. Если реакцию проводят при высокой температуре, наблюдается кинезамещение, что указывает на ариновый механизм [65]. Из неактивированных арилгалогенидов фенолы удалось получить при обработке бораном и таким металлом, как литий, с последующим окислением щелочным H_2O_2 [66].

OS, I, 455; II, 451; V, 632. См. также: OS, V, 918.

13-2. Замещение аминогруппы на гидроксильную группу.

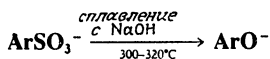
Гидрокси-де-аминирование



Аминогруппу в нафтиламинах можно заместить на гидроксил при обработке водным бисульфитом [67]. Применимость реакции ограничена; за редким исключением, аминогруппа (которой может быть как NH_2 , так и NHR) должна находиться на нафталиновом кольце. Реакция обратима, и прямую и обратную реакцию называют *реакцией Бухерера*. Механизм реакции отличен от какого-либо из механизмов, рассмотренных в первом разделе данной главы, и обсуждается вместе с реакцией 13-7.

13-3. Щелочное сплавление солей сульфокислот.

Окси-де-сульфонато-замещение

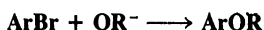


Арилсульфокислоты в виде солей можно превратить в фенолы путем сплавления со щелочами. Несмотря на экстремальные условия, реакция дает вполне хорошие выходы продукта, за исключением тех случаев, когда субстрат содержит другие группы, которые атакуются щелочью при температуре плавления. Если субстрат содержит активирующие группы, реакцию можно провести в более мягких условиях; присутствие дезактивирующих групп тормозит реакцию. Механизм реакции неясен, но образование дегидробензола исключается, поскольку установлено, что кинезамещение не происходит [68].

OS, I, 175; III, 288.

13-4. Замещение на группы OR или OAr.

Алкокси-дегалогенирование



Реакция аналогична реакции 13-1 и точно так же требует обычно активированных субстратов [63]. При использовании неактивированных субстратов преобладают побочные реакции, правда, из неактивированных хлоридов при обработке MeO^- в гексаметилфосфортриамиде были получены арилметилловые эфиры [69]. Реакция 13-4 дает большие выходы и используется чаще, чем реакция 13-1. Помимо галогенидов, уходящими группами могут быть нитрогруппа, NR_3^+ , различные OR и даже OH [70]. Такие субстраты, как Ar_2Br^+ , превращаются в ArOR с очень высокими выходами [71]. В качестве нуклеофилов иногда используют соли кислот RCOO^- . При обработке арилгалогенидов бензоатом меди(I) в диглиме или ксилоле при температуре от 140 до 160°C можно получить арилбензоаты с хорошими выходами [72]. В условиях окисления неактивированные субстраты превращаются в сложные эфиры с выходами от низких до умеренных [73]. Для этой реакции предложен механизм, аналогичный механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$.

В случае ароксидных нуклеофилов реакция промотируется солями меди [73a], в присутствии которых нет необходимости в наличии активирующих групп. Эта реакция служит методом получения диарилловых эфиров и носит название *синтез эфиров по Ульману* [74]; ее не следует путать с более важной реакцией сочетания Ульмана (реакция 13-16). Несмотря на присутствие солей меди, порядок реакционной способности типичен для нуклеофильного замещения [75]. Поскольку арилоксимедные(I) реагенты ArOSu взаимодействуют с арилгалогенидами с образованием простых эфиров, было высказано предположение, что они являются интермедиатами в синтезе эфиров по Ульману

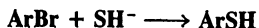
[76]. Действительно, реакцией ROCu или AgOCu с арилгалогенидами можно получить эфиры с высоким выходом [77]. Из активированных арилгалогенидов при обработке триарилфосфатом $(\text{ArO})_3\text{PO}$ можно получить диарилловые эфиры [78].

OS, I, 219; II, 445; III, 293, 566; V, 926; 51, 82.

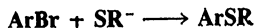
Б. Сера как нуклеофил

13-5. Замещение на группы OH или SR.

Меркапто-де-галогенирование



Алкилтио-де-галогенирование

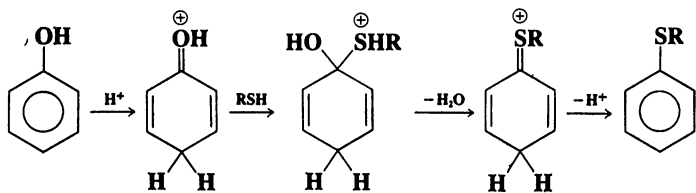


С помощью реакций, аналогичных реакциям 13-1 и 13-4, можно получить арилтиолы и тиоэфиры [79]. Активированные арилгалогениды обычно дают хорошие выходы, но побочные реакции могут оказаться существенными. Под действием SAr^- можно получить диарилсульфиды. В реакцию с SAr^- вступают даже неактивированные галогениды, если при этом используются такие полярные апротонные растворители, как диметилформамид [80], диметилсульфоксид [81] или гексаметилфосфортриамид [82], хотя по своему механизму процесс остается нуклеофильным замещением. Сульфиды можно также получить с хорошими выходами при обработке неактивированных арилгалогенидов SAr^- или SR^- в присутствии каталитических количеств $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ [83]. Диарилсульфиды получают с высокими выходами при обработке неактивированных арилиодидов ArS^- в жидком аммиаке при облучении [84]. По-видимому, в этом случае реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$.

В реакцию с активированными арилгалогенидами вступают также и другие серосодержащие нуклеофилы:



Гидроксильные группы можно заместить на группы SR в растворах кислот [85]. В этом случае реакция по своему механизму напоминает реакцию Бухерера (13-7):



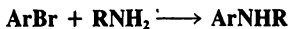
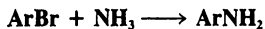
Как и при реакции Бухерера, наиболее высокие выходы получаются с нафтолами (от 50 до 60 %), хотя в данном случае фенолы тоже вступают в реакцию (выходы продуктов от 20 до 40 %).

OS, I, 220; III, 86, 239, 667; V, 107, 474; 50, 75; 51, 139. См. также: OS, V, 977.

В. Азот как нуклеофил

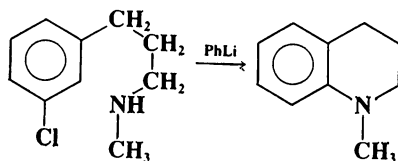
13-6. Замещение на группы NH_2 , NHR или NR_2 .

Амино-де-галогенирование



Активированные арилгалогениды вполне гладко реагируют с аммиаком, с первичными и вторичными аминами, давая соответствующие ариламины. С первичными и вторичными аминами результаты обычно получаются лучше, чем с аммиаком; высокой реакционной способностью отличается пиперидин. Для получения производных аминов часто используют пикрилхлорид (2,4,6-тринитрохлоробензол). Для метки NH_2 -концов пептидов или белков используют 2,4-динитрофторобензол. Уходящими группами в этой реакции также могут быть NO_2 , N_3 , OSO_2R , SR и $\text{N}=\text{NAr}$ (если Ar содержит электроноакцепторную группу) [86]. При обработке гексаметилфосфортриамидом активированные галогениды можно превратить в диэтиламинопроизводные: $\text{ArX} \rightarrow \text{ArNMe}_2$ [87].

С помощью NaNH_2 , NaNHR или NaNR_2 неактивированные арилгалогениды можно превратить в амины [88]. Как правило, в этих случаях реакции идут по механизму с образованием де-гидробензола и часто наблюдается кинезамещение. По такого типа реакции было осуществлено замыкание кольца [89], например:



Таким способом можно построить и циклы больших размеров, восьми- и даже двенадцатичленные. Аналогичным образом были получены триариламины, исходя из ArI и $\text{Ar}_2'\text{NLi}$, причем использовался даже неактивированный ArI [90]. Сплавлением солей сульфокислот с амидами щелочных металлов получают ароматические амины; этот процесс аналогичен реакции 13-3. В реакции Гольдберга арилбромид взаимодействует с ацетанилидом в присутствии K_2CO_3 и CuI , давая N-ацетилдиариламин, который можно гидролизовать до диариламина: $\text{ArBr} + \text{Ar}'\text{NHAc} \rightarrow \text{ArAr}'\text{NAc}$ [91].

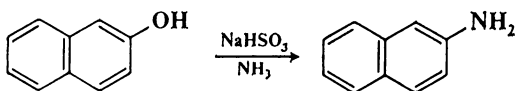
Реакция с аммиаком или аминами, которая несомненно происходит по механизму $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$, катализируется солями меди [73a] и никеля [92], хотя обычно эти соли используют только в реакциях с довольно нереакционноспособными галогенидами. Действие катализатора здесь неясно [93]. Катализ ионами меди, особенно оксидом или иодидом меди(I), позволяет также провести синтез Габриэля (т. 2, реакция 10-60) применительно к ароматическим субстратам. При кипячении арилбромидов или арилиодидов с фталимидом калия и Cu_2O или CuI в диметилацетамиде образуются N-арилфталимиды, которые можно гидролизовать до первичных ариламинов [94]. Катализ медью позволяет также применить реакцию к амидам и имидам [95].

Найдено, что в некоторых случаях реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$ (разд. 13.4). Было показано, что в случае азотсодержащих гетероциклических субстратов ароматического характера реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{N}}(\text{ANRORC})$, включающему раскрытие и последующее замыкание ароматического цикла [96].

OS, I, 544; II, 15, 221, 228; III, 53, 307, 573; IV, 336, 364; V, 816, 1067.

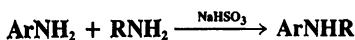
13-7. Замещение гидроксила на аминогруппу.

Амино-де-гидроксилирование

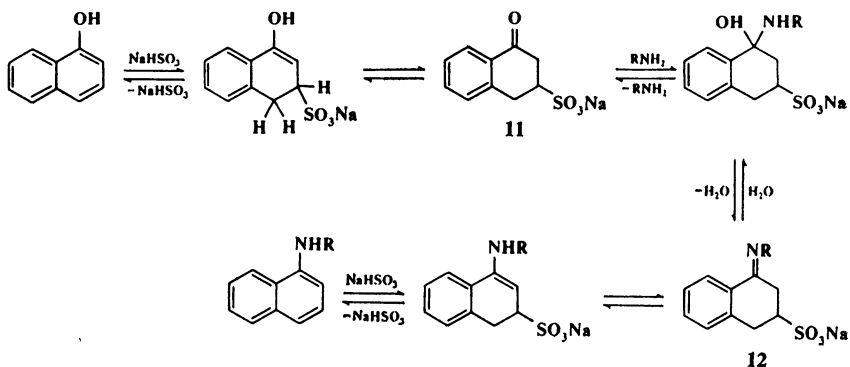


Реакция нафтолов с аммиаком и бисульфитом натрия представляет собой процесс, обратный реакции 13-2; он характе-

ризуется аналогичной областью применения [67] и также носит название реакции Бухерера. Если вместо аммиака в реакцию ввести первичный амин, в результате получится N-замещенный нафтиламин. Первичные нафтиламины можно превратить во вторичные с помощью реакции переаминирования:



Считается, что реакция Бухерера происходит по механизму присоединения — отщепления [97]:



Как в прямой, так и в обратной реакции первая стадия заключается в присоединении NaHSO_3 к одной из двойных связей кольца; при этом образуется енол (или енамин), который таутомеризуется в кето (или имино)-форму. Превращение соединения 11 в 12 (или обратный процесс) служит примером реакции 16-14 (или реакции 16-2). Одним из доказательств в пользу этого механизма явилось выделение соединения 11 [98]. Кроме того, было показано, что аммиак не участвует в лимитирующей стадии, так как при обработке β -нафтола аммиаком и HSO_3^- скорость реакции зависит только от концентрации субстрата и HSO_3^- [99]. При проведении реакции с β -нафтолом интермедиатом является соль 2-кето-4-сульфокислоты, так что в любом случае атом серы бисульфита атакует *мета*-положение по отношению к группам OH или NH_2 [100].

Гидроксильную группу в бензольном кольце можно заместить на аминогруппу путем превращения исходного соединения в арилдиэтилфосфат и последующей обработки амидом калия и металлическим калием в жидком аммиаке; в результате получается соответствующий первичный ароматический амин [101]. Вторая стадия процесса происходит по механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$ [102].



OS, III, 78.

Г. Галоген как нуклеофил

13-8. Введение галогена.

Галогено-де-галогенирование и т. п.



Галоген в ароматическом цикле можно заместить на другой галоген, если цикл активирован. В результате реакции устанавливается равновесие, которое обычно можно сдвинуть в желаемом направлении, добавляя избыток галогенид-иона [103]. Помимо галогена уходящей группой может служить нитрогруппа, которую можно заместить хлором под действием NH_4Cl , PCl_5 , SOCl_2 , HCl , Cl_2 или CCl_4 . Некоторые из этих реагентов действуют только при повышенных температурах, и реакция не всегда идет по механизму нуклеофильного замещения. В активированных ароматических соединениях нитрогруппу можно заместить на фтор под действием F^- [104].

Гидроксильную группу в фенолах можно заместить на хлор под действием PCl_5 или POCl_3 , но только при условии, что цикл активирован. Неактивированные фенолы при обработке POCl_3 дают фосфаты: $3\text{ArOH} + \text{POCl}_3 \rightarrow (\text{ArO})_3\text{PO}$. Под действием Ph_3PBBr_2 даже неактивированные фенолы можно превратить в арилбромиды [105] (см. т. 2, реакцию 10-67). Однако в случае *о*-*трет*-бутилзамещенных фенолов *трет*-бутильная группа может отщепляться [106].

Обмен галогена особенно привлекателен как метод введения фтора в ароматическое кольцо, поскольку другими способами этого достигнуть труднее по сравнению с остальными галогенами [107]. Так, из активированных хлоридов можно получить фториды при обработке KF в диметилформамиде, диметилсульфоксиде или диметилсульфоне [108]. Все шесть атомов хлора в гексахлоробензоле можно заместить на фтор при нагревании субстрата с KF при температуре от 450 до 500°C в отсутствие растворителя [109]. Использование краун-эфира позволяет снизить температуру реакции [110]. Обмен галогенидов осуществляется также под действием галогенидов меди. В этом случае реакционная способность уходящих групп

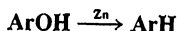
уменьшается в ряду: $I > Br > Cl \gg F$, так что, по-видимому, механизм реакции отличается от механизма S_NAr [111].

OS, III, 194, 272, 475; V, 142, 478.

Д. Водород как нуклеофил

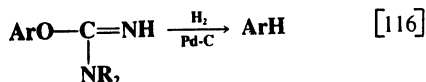
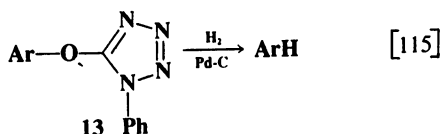
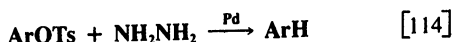
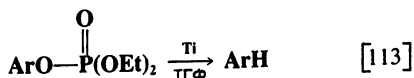
13-9. Восстановление фенолов и фенольных эфиров (простых и сложных).

Гидро-де-гидроксилирование или дегидроксилирование и т. п.



Фенолы можно восстановить путем перегонки над цинковой пылью или под действием HI и красного фосфора, но из-за низких выходов эти методы редко применяются. Используется также каталитическое гидрирование, но при этом в качестве побочного продукта получается соответствующий циклогексанол (реакция 15-13) [112].

Гораздо лучшие результаты были достигнуты при превращении фенолов в простые или сложные эфиры и восстановлении последних:



Соединение 13 было получено при обработке фенолов 1-фенил-5-хлоротетразолом в ацетоне, содержащем K_2CO_3 .

OS, 51, 82.

13-10. Восстановление галогенидов и нитросоединений.

Реакция $ArX \rightarrow ArH$ рассматривалась в т. 2, гл. 11 (реакция 11-45), однако в зависимости от реагента и от условий она может представлять собой нуклеофильное [117], свободнорадикальное [118] или электрофильное замещение.

В ароматических нитросоединениях нитрогруппу можно отщепить под действием боргидрида натрия [119]. Реакция происходит по механизму присоединения — отщепления.

Е. Углерод как нуклеофил

13-11. Реакция Розенмунда — Брауна.

Циано-де-галогенирование

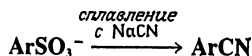


Взаимодействие арилгалогенидов с цианидом меди (I) носит название *реакции Розенмунда — Брауна* [120]. Механизм реакции может включать превращение арилгалогенида в арилмедный интермедиат [72]. Другие цианиды, например KCN и NaCN, не реагируют даже с активированными арилгалогенидами. Однако арилгалогениды можно превратить в нитрилы под действием цианидов щелочных металлов в диметилформамиде или гексаметилфосфортриамиде в присутствии солей Pd(II) [121] или в условиях межфазного катализа комплексами никеля [122]. Простые ароматические эфиры ArOR [123] и некоторые нитросоединения ArNO₂ [124] были превращены в ArCN фотохимически.

OS, III, 212, 631.

13-12. Сплавление сульфонатов с цианидами [125].

Циано-де-сульфонато-замещение



Эта реакция аналогична реакции 13-3. Выходы обычно низкие.

13-13. Сочетание металлоорганических соединений с арилгалогенидами, простыми и сложными эфирами.

Алкил-де-галогенирование и т. п.



Арилиодиды, которые нет необходимости активировать, вступают в реакцию сочетания с диалкилкупратами лития; эта реакция обсуждалась в т. 2 (реакция 10-88). С реактивами Гринь-

яра арилгалогениды, даже активированные, обычно не взаимодействуют, однако эту реакцию можно осуществить в присутствии некоторых переходных металлов в качестве катализаторов, выходы при этом колеблются [126]. Результаты улучшаются, когда уходящей группой является OR, при условии, что в ароматическом кольце имеются активирующие группы.

При взаимодействии с ацетилами меди неактивированные арилгалогениды дают арилацетилены с хорошими выходами (*сочетание Стефенса — Кастро*) [127]:



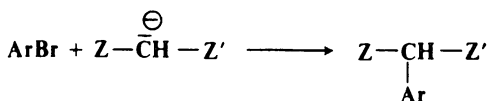
Здесь R может быть как алкилом, так и арилом. В реакцию вступают самые разнообразные арилиодиды, и она представляет значительный интерес с точки зрения применения в синтезе.

Неактивированные арилгалогениды взаимодействуют с алкиллитиевыми реагентами, давая алкиларены с выходами от умеренных до хороших [128]. Неактивированные арилтрифлаты $\text{ArOSO}_2\text{CF}_3$ реагируют с $\text{R}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Li}_2$, давая ArR с хорошими выходами [129].

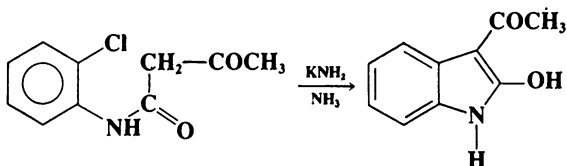
OS, 52, 128.

13-14. Арилирование при атоме углерода, содержащем активный водород.

Бис(этоксикарбонил)метил-де-галогенирование и т. п.



Арилирование соединений типа $\text{ZCH}_2\text{Z}'$ аналогично реакции 10-96, рассмотренной в т. 2, где дано определение группы Z. Активированные арилгалогениды, как правило, дают хорошие результаты [130]. В присутствии избытка амида натрия в реакцию можно вводить даже неактивированные арилгалогениды [131]. Подобным образом можно арилировать также простые кетоны [132] и сложные эфиры. Реакция с неактивированными галогенидами происходит по ариновому механизму и представляет собой метод расширения синтезов на основе малонового эфира (или сходных соединений) с использованием ароматических молекул. Основание здесь выполняет две функции: оно отрывает протон от молекулы $\text{ZCH}_2\text{Z}'$ и катализирует реакцию с образованием дегидробензола. Реакция была использована для осуществления процесса замыкания цикла [133]:



При катализе галогенидами меди в реакцию вступают также неактивированные арилгалогениды [73а] (*реакция Хартли*) [134].

Соединения типа CH_3Z можно арилировать при обработке арилгалогенидом в жидком аммиаке, содержащем Na или K, например [135]:

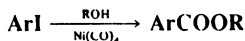


В отсутствие натрия или калия, но при облучении раствора близким ультрафиолетовым светом получают те же самые продукты, только в других соотношениях [136]. В любом случае, кроме галогенов, уходящими группами могут служить NR_3^+ , SAr и др. и реакция идет по механизму $\text{S}_{\text{RN}}1$. С помощью этой реакции также было проведено замыкание цикла [137]. На некоторых примерах межмолекулярной реакции показано, что уходящая группа влияет на соотношение продуктов, даже если она уходит в момент образования продуктов [138]. Малоновый эфир и сложные β -кетозфиры можно арилировать с высокими выходами при обработке арилсвинцтрикарбоксилатами: $\text{RCOCHR}'\text{COOEt} + \text{ArPb}(\text{OAc})_3 \rightarrow \text{RCOCArR}'\text{COOEt}$ [139]. Для арилирования соединений типа $\text{ZCH}_2\text{Z}'$ были использованы также диарилиодониевые соли, в этом случае реакция, по-видимому, идет по свободнорадикальному механизму [140].

OS, V, 12, 263; 51, 128; 57, 80; 58, 52.

13-15. Карбалкокислирование, карбоксилрование и ацилирование [141].

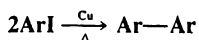
Алкоксихарбонил-де-галогенирование и т. п.



Арилиодиды можно прямо превратить в сложные эфиры при обработке карбонил никеля, используя в качестве растворителей ROH [142] (см. т. 2, реакцию 10-105). Выходы продуктов почти количественные. В апротонных растворителях, например

в тетрагидрофуране, продуктами реакции являются бензилы ArCOCOAr . С арилхлоридами, арилбромидами или арилфторидами реакция не идет. Арилбромиды можно карбоксилировать с высокими выходами ($\text{ArBr} \rightarrow \text{ArCOOH}$) при обработке CO в присутствии воды, используя в качестве катализатора либо карбонил никеля Ni(CO)_4 (при условии, что образующийся HBr нейтрализуется KOAc или другой солью [143]), либо карбонил кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (в условиях межфазного катализа при облучении) [144]. Под действием арилмеркургалогенидов и карбонила никеля арилиодиды превращаются в несимметричные диарилкетоны: $\text{ArI} + \text{Ar}'\text{HgX} + \text{Ni(CO)}_4 \rightarrow \text{ArCOAr}'$ [145].

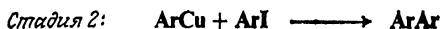
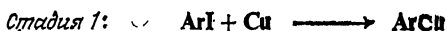
13-16. Реакция Ульмана.



Реакция сочетания арилгалогенидов под действием меди носит название *реакции Ульмана* [146]. Она нашла широкое применение и была использована для получения многих симметричных и несимметричных диариллов [147]. При введении в реакцию смеси двух разных арилгалогенидов возможно образование трех продуктов, но часто получается только один из них. Например, при взаимодействии пикрихлорида и иodobензола получается только 2,4,6-тринитродифенил [148]. Наилучшей уходящей группой является иод, и реакцию чаще всего проводят с арилиодидами, но используют также и арилбромиды, арилхлориды и даже арилтиоцианаты.

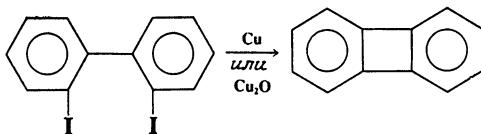
Необычен характер влияния заместителей в этой реакции. Нитрогруппа оказывает сильное активирующее действие, но только в *орто*-положении (а не *мета* или *пара*) [149]. Группы R и OR оказывают активирующее влияние во всех положениях. Реакцию ингибируют не только такие группы, как OH , NH_2 , NHR , NHCOR , что и следовало бы ожидать для ароматического нуклеофильного замещения, но и группы COOH (но не COOR), SO_2NH_2 и им подобные, при наличии которых реакция совсем не происходит. Причина этого заключается в побочных реакциях.

Механизм реакции окончательно не ясен. Вполне вероятно, что в основе своей это двухстадийный процесс, аналогичный реакции Вюрца (см. т. 2, реакцию 10-87). Схематически его можно представить следующим образом:



Молекула, изображенная формулой AgCu , в действительности может иметь другую структуру, но очевидно, что в реакции образуется комплекс того или иного вида [150]. Медьорганические соединения удалось уловить с помощью координации с органическими основаниями [151]. Кроме того, арилмедные соединения AgCu были получены независимо и было показано, что при обработке арилиодидами Ar'I они дают диарилы AgAr' [152]. Другой возможный вариант второй стадии заключается в реакции $2 \text{AgCu} \rightarrow \text{AgAg}$; действительно известно, что арилмедь димеризуется таким образом [153]. Невероятно, чтобы в стадии 1 участвовали свободные радикалы [154]. Стадия 2 может представлять собой нуклеофильную атаку AgCu на ArI . В пользу этого свидетельствует тот факт, что при взаимодействии 1,3,5-тринитробензола с арилмедью можно выделить соль Мейзенгеймера [155] (в этой реакции уходящей группой служит водород).

Подобная реакция была использована для замыкания цикла [156]:



Арилгалогениды ArX можно превратить в диарилы AgAr также под действием некоторых комплексов никеля [157], активированного металлического никеля [158], цинка и NiBr_2 в гексаметилфосфортриамиде [159] и под действием водного щелочного раствора формиата натрия в присутствии $\text{Pd}-\text{C}$ в условиях межфазного катализа [160].

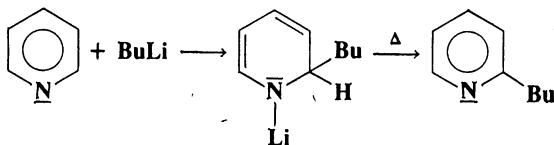
Другие методы сочетания ароматических циклов рассматриваются в гл. 14 (реакции 14-16, 14-19 и 14-20).

OS, III, 339; V, 1120.

13.10. Водород в качестве уходящей группы [161]

13-17. Алкилирование и арилирование.

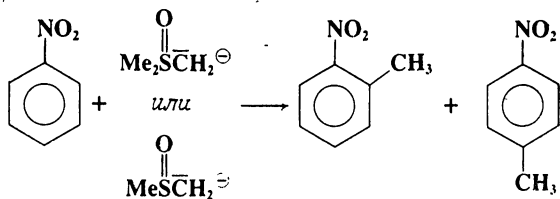
Алкилирование или алкил-де-гидрирование и т. п.



Реакция алкилирования гетероциклических азотсодержащих соединений алкиллитиевыми реагентами носит название *алкилирования по Циглеру*. Аналогичная реакция ариллитиевых реагентов является арилированием. Реакция происходит по механизму присоединения — отщепления, и образующийся аддукт можно выделить [162]. При нагревании аддукта LiH отщепляется (см. гл. 17, реакцию 17-17) и получается продукт алкилирования. По отношению к атому углерода в положении 2 первая стадия реакции такая же, что и при механизме S_NAr . Разница заключается лишь в том, что неподеленная электронная пара атома азота объединяется с атомом лития и, таким образом, лишней электронной паре кольца есть куда деться: она становится новой неподеленной электронной парой атома азота.

Реакция применима и к негетероциклическим ароматическим соединениям. Так, бензол, нафталин и фенантрен были алкилированы под действием алкиллитиевых реагентов, хотя обычно эти субстраты металлируются (см. т. 2, реакцию 12-19) [163]; нафталин был также алкилирован с помощью реактивов Гриньяра [164]. По-видимому, во всех этих случаях реакции также идут по механизму присоединения — отщепления.

Ароматические нитросоединения можно метилировать при обработке диметилхлорсульфонийметилидом [165] или метилсульфинил-карбанионом (получаемым из диметилсульфоксида под действием сильных оснований) [166]:



С помощью последнего реагента можно метилировать и некоторые гетероциклические соединения, например хинолин и такие конденсированные ароматические молекулы, как антрацен и фенантрен [167]. Особенно привлекательны реакции с серосодержащими карбанионами, поскольку ни один из указанных субстратов не удастся метилировать по методу Фриделя — Крафта (т. 2, реакция 11-13). Сообщалось также о введении не только метильной, но и других алкильных, в том числе замещенных алкильных групп в *орто*- и *пара*-положения ароматических нитросоединений при обработке алкиллитиевыми реагентами (или реактивами Гриньяра, но с меньшими выходами)

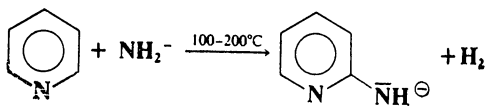
и последующем окислении Br_2 или 2,3-дихлоро-5,6-дициан-1,4-бензохиноном (ДДХ) (см. т. 4, описание реакции 19-1) [168].

Введение групп CH_2SR в фенолы рассматривается на примере реакции 11-28 (т. 2). См. также реакцию 14-21.

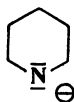
OS, II, 517.

13-18. Аминирование азотсодержащих гетероциклических соединений.

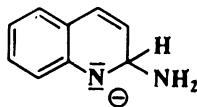
Аминирование или амино-де-гидрирование [169]



Пиридин и другие азотсодержащие гетероциклические соединения можно аминировать с помощью амидов щелочных металлов, этот процесс носит название *реакции Чичибабина* [170]. Атака нуклеофилом всегда происходит по положению 2, если же оба этих положения заняты, атаке подвергается положение 4. Нитросоединения в эту реакцию не вступают [171]. Для реакции используют также замещенные амиды щелочных металлов, например пиперидид натрия (14). Механизм, по-видимому, аналогичен механизму реакции 13-17. Существование промежуточно образующихся ионов типа 15 (при реакции с хинолином) подтверждено данными ЯМР [172]. Образование как интермедиата аринового аналога пиридина исключается на



14



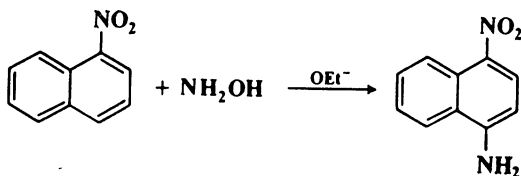
15

основании некоторых наблюдений: так, из 3-этилпиридина образуется 2-амино-3-этилпиридин [173]; кроме того, некоторые гетероциклические молекулы, которые не могут образовать арины, тем не менее успешно подвергаются аминированию.

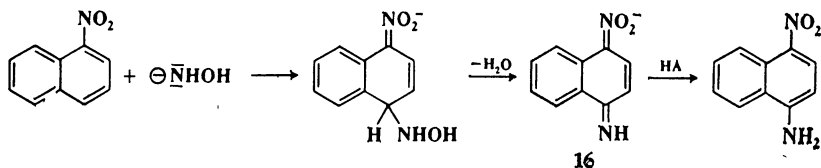
Аналогичные реакции были проведены с гидразид-ионами $\text{R}_2\text{N}\bar{\text{N}}\text{H}^-$ [174]. Другие методы аминирования ароматических циклов рассматриваются на примерах реакций 11-16 (т. 2), 13-19 и 13-20.

Родственная реакция описана в OS, V, 977.

13-19. Аминирование гидроксиламином.



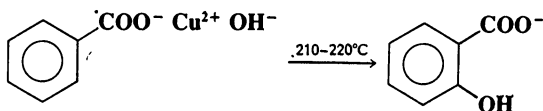
Активированные ароматические соединения могут подвергаться прямому аминированию под действием гидроксиламина в присутствии сильных оснований [175]. Реакция идет в мягких условиях и с высокими выходами. В качестве интермедиатов образуются ионы типа 16:



OS, III, 664.

13-20. Гидроксילирование и аминирование ароматических кислот.

Гидроксילирование или гидрокси-де-гидрирование



При нагревании основных медных солей ароматических кислот происходит гидроксילирование по орто-положению [176]. Результаты улучшаются, если подвергать нагреванию карбоксилаты меди(II) в протонных растворителях [177]. Вследствие побочного процесса декарбоксилирования салициловых кислот или их сложных эфиров образуются фенолы [178]. Аналогичным образом при нагревании медных солей ароматических кислот с аммиаком при 220°C и при повышенном давлении образуются ароматические амины [179]. См. также реакции 11-31 (т. 2), 14-5 и 14-10.

13.11. N_2^+ в качестве уходящей группы

Диазониевую группу можно заместить многими другими группами [180]. Некоторые из этих реакций представляют собой нуклеофильное замещение с механизмом S_N1 (разд. 13.2), другие являются свободнорадикальными реакциями и рассматриваются в гл. 14. Обычно во всех этих реакциях в качестве растворителя используется вода. В опытах с другими растворителями было показано, что растворители с низкой нуклеофильностью благоприятствуют механизму S_N1 , а растворители с высокой нуклеофильностью — свободнорадикальным механизмом [181]. (Образование диазониевых ионов см. в т. 2, реакция 12-48.) Группу N_2^+ можно заместить на группы Cl^- , Br^- и CN^- с помощью реакций нуклеофильного замещения (см. OS, IV, 182), однако гораздо более удобна для этой цели реакция Зандмейера (см. реакции 14-24 и 14-27). Как отмечалось в разд. 13.6, следует иметь в виду, что группа N_2^+ может активировать отрыв другой группы от ароматического кольца.

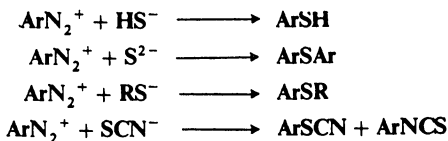
13-21. Замещение на ОН-группу

Гидроксиде-дiazонирование



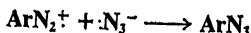
Обычно диазониевые соли получают в водной среде, но в используемом интервале температур (от 0 до 5°C) реакция идет очень медленно. Если необходимо заместить диазониевую группу на гидроксильную, избыток азотистой кислоты разрушают и раствор обычно кипятят. Для некоторых диазониевых солей требуются еще более жесткие условия, например кипячение с серной кислотой или с трифтороуксусной кислотой в присутствии трифторацетата калия [182]. Реакцию можно проводить с растворами любых солей диазония, но лучше использовать кислые сульфаты, а не хлориды или нитраты, дающие конкурентные реакции за счет таких нуклеофилов, как Cl^- или NO_3^- . Наилучший метод состоит в добавлении Cu_2O к разбавленному раствору соли диазония в растворителе, содержащем большой избыток $Cu(NO_3)_2$ [183]; процесс идет быстро при комнатной температуре, без побочных реакций и с высокими выходами. При этом в качестве интермедиатов образуются арильные радикалы. Показано, что эти радикалы участвуют, по крайней мере частично, в обычной реакции гидроксиде-дiazонирования, проводимой в слабощелочном водном растворе [184].

OS, I, 404; III, 130, 453, 564; V, 1130.

13-22. Замещение на серосодержащие группы.**Меркапто-де-диазонирование и т. п.**

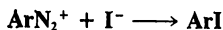
Эти реакции служат удобными методами введения серосодержащих групп в ароматическое кольцо. В случае $\text{Ar}'\text{S}^-$ происходит атака по атому азота и в качестве продукта образуется диазосульфид $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{S}-\text{Ar}'$ [185]. Тиофенолы можно получить показанным выше способом, однако чаще диазониевый ион обрабатывают $\text{EtO}-\text{CSS}^-$ или S_2^{2-} и получают соответствующие продукты, которые легко превратить в тиофенолы. См. также реакцию 14-26.

OS, II, 580; III, 809 (ср., однако, с OS, V, 1050). См. также: OS, II, 238.

13-23. Замещение на азидогруппу**Азидо-де-диазонирование**

При добавлении азиды натрия к кислому раствору соли диазония можно получить арилазиды [186].

OS, IV, 75; V, 829.

13-24. Замещение на иод.**Иодо-де-диазонирование**

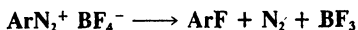
Реакция диазониевых солей с ионами иода является одним из наиболее удобных методов введения иода в ароматическое кольцо. Аналогичные реакции с ионами хлора, брома и фтора непригодны в синтетических целях, поэтому для получения арилхлоридов, арилбромидов и арилфторидов лучше использовать реакции 13-25 и 14-24. Однако при проведении других реакций диазониевых солей в присутствии этих ионов арилгалогениды обычно получают в качестве побочных продуктов.

По-видимому, в действительности атакующей частицей является не только I^- , если это вообще ион I^- . Под действием иона диазония, азотистой кислоты и некоторых других окислителей иодид-ион окисляется до иода и в растворе, содержащем

иодид-ионы, превращается в I_3^- , который, по крайней мере отчасти, и является истинной атакующей частицей. Это подтверждается выделением солей $ArN_2^+ I_3^-$, которые при стоянии образуют ArI [187]. Этот факт проясняет причину получения худших результатов с другими галогенид-ионами: дело не в том, что они более слабые нуклеофилы, а в том, что они более слабые по сравнению с иодид-ионом восстановители. Для реакции предлагался также свободнорадикальный механизм [188]. OS, II, 351, 355, 604; V, 1120.

13-25. Замещение на фтор. Реакция Шимана.

Фторо-де-диазонирование (суммарное превращение)



Реакция Шимана, заключающаяся в нагревании диазонийфтороборатов, до сих пор является лучшим методом введения фтора в ароматическое кольцо [189]. Как правило, исходные соли получают обычным диазотированием азотистой кислотой и HCl с последующим добавлением холодного водного раствора $NaBF_4$, HBF_4 или NH_4BF_4 . Образовавшийся осадок высушивают и сухую соль нагревают. Диазонийфторобораты необычайно устойчивы по сравнению с остальными солями диазония, и реакция с ними обычно идет вполне гладко. Практически любой ароматический амин, который можно диазотировать, образует соль с BF_4^- , как правило, с хорошим выходом. Диазонийфторобораты можно получить прямым путем из первичных ароматических аминов, *трет*-бутилнитрита и эфирата трифторида бора [191]. Реакция была проведена также с солями ArN_2^+ , PF_6^- , $ArN_2^+ SbF_6^-$ и $ArN_2^+ AsF_6^-$, причем во многих случаях получались более высокие выходы [192]. Реакция была распространена и на такие соли, как $ArN_2^+ BCl_4^-$ и $ArN_2^+ BBF_4^-$ [193], однако арилхлориды и арилбромиды чаще получают по реакции Зандмейера (реакция 14-24). Другой метод получения арилфторидов состоит в обработке арилтриазенов $Ar-N=N-NR_2$ 70 %-ным раствором HF в пиридине [194].

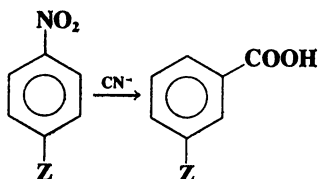
Реакция идет по механизму S_N1 . То, что интермедиатами являются фенил-катионы, было показано следующими экспериментами [195]. Как известно, арилдиазонийхлориды арилируют другие ароматические циклы по свободнорадикальному механизму (см. реакцию 14-16). При радикальном арилировании неважно, содержит ли другое кольцо электроноакцепторные или электронодонорные группы; в любом случае получается смесь изомеров, поскольку атака осуществляется незаряженной частицей. Если в реакции Шимана интермедиатом является сво-

бодный фенильный радикал и реакция проводится в присутствии других ароматических циклов, то не должно иметь значения то, какого характера группы имеются в этих других циклах, так как во всех случаях должна получиться смесь диариллов. Однако если интермедиатом в реакции Шимана служит фенил-катион, то соединения, содержащие *мета*-направляющие группы (имеется в виду *мета*-направляющие для электрофильного замещения), должны арилироваться по *мета*-положению, а соединения, содержащие *орто*- или *пара*-направляющие группы, должны арилироваться по *орто*- или *пара*-положениям, поскольку фенил-катион в данной ситуации должен вести себя, как любой электрофил (см. т. 2, гл. 11). Указанная ориентация была подтверждена экспериментально [196], что позволило сделать вывод о наличии в реакции Шимана положительно заряженного интермедиата. Атакующей частицей, по крайней мере в некоторых случаях, является не F^- , а BF_4^- [197].

OS, II, 188, 295, 299; V, 133.

13.12. Перегруппировки

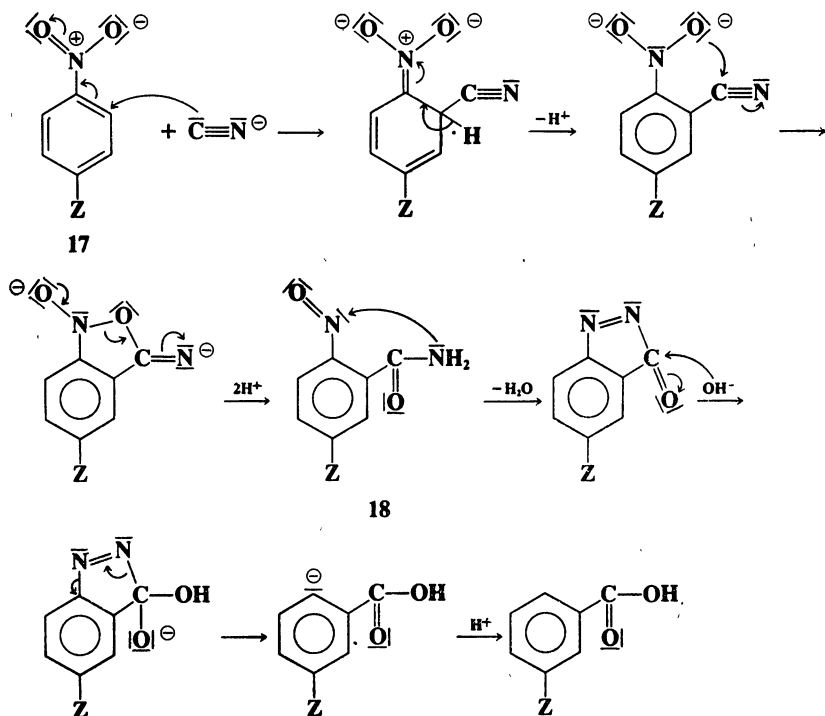
13-26. Перегруппировка Рихтера.



При обработке ароматических нитросоединений цианидом происходит кинезамещение (см. разд. 13.3): отщепляется нитрогруппа и в молекулу вводится карбоксильная группа, причем всегда в *орто*- и никогда в *мета*- или *пара*-положение по отношению к уходящей группе. Область применения этой реакции, носящей название *перегруппировки Рихтера*, весьма разнообразна [198]. Как и в случае других реакций нуклеофильного ароматического замещения, наилучшие результаты получаются при наличии электроноакцепторных групп в *орто*- и *пара*-положениях, однако выходы низкие, обычно не менее 20 % и никогда не выше 50 %.

В течение многих лет считалось, что интермедиатом в реакции служит нитрил $ArCN$, поскольку реагентом является цианид, а нитрилы в условиях реакции могут гидролизироваться до карбоновых кислот (см. реакцию 16-5). Однако целый ряд блестящих экспериментов продемонстрировал ошибочность

этой точки зрения. Баннет и Раухат [199] показали, что α -нафтилцианид *не способен* гидролизываться до α -нафтойной кислоты в условиях, при которых β -нитронафталин претерпевает перегруппировку Рихтера, давая α -нафтойную кислоту. Этот факт свидетельствует о том, что нитрил не может быть интермедиатом в этом случае, и ставит под сомнение такую возможность в других случаях, поскольку маловероятно, чтобы действовали различные механизмы. Позже было показано, что главным продуктом реакции является *элементарный азот* [200]. Ранее предполагалось, что все атомы азота в ходе реакции превращаются в аммиак, образование которого не противоречит наличию нитрильного интермедиата, поскольку аммиак является продуктом гидролиза нитрилов. В то же время было показано, что NO_2^- не является главным продуктом реакции. Обнаружение в продуктах реакции азота указывало на то, что в ходе реакции должна образовываться связь азот — азот. Механизм, согласующийся со всеми наблюдаемыми результатами, был предложен Розенблюмом [200]:

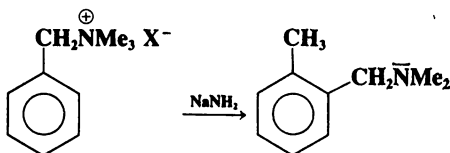


Следует отметить, что структуры типа 18 представляют собой устойчивые соединения; следовательно, их можно получить

независимо и ввести в условия перегруппировки Рихтера. Такой эксперимент был проведен, и были получены ожидаемые продукты [201]. Еще одно доказательство в пользу предложенного механизма было получено при обработке соединения 17 ($Z=Cl$ или Brg) цианидом в $H_2^{18}O$, в результате чего половина кислорода в продукте оказалась меченой. Это свидетельствует о том, что один атом кислорода в карбоксильной группе происходит из нитрогруппы, а другой — из растворителя, как того и требует указанный механизм [202].

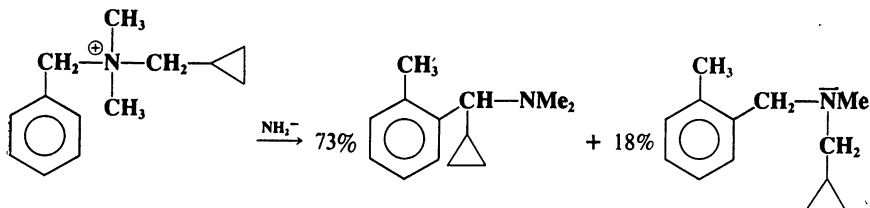
OS, IV, 114.

13-27. Перегруппировка Соммле — Хаузера.



При обработке амидами щелочных металлов бензильные четвертичные аммониевые соли претерпевают перегруппировку, называемую *перегруппировкой Соммле — Хаузера* [203]. Продукт реакции, третичный бензиламин, может подвергаться дальнейшему алкилированию и затем снова претерпевать перегруппировку. Процесс можно продолжать, ведя алкилирование по циклу до второго *орто*-положения [204].

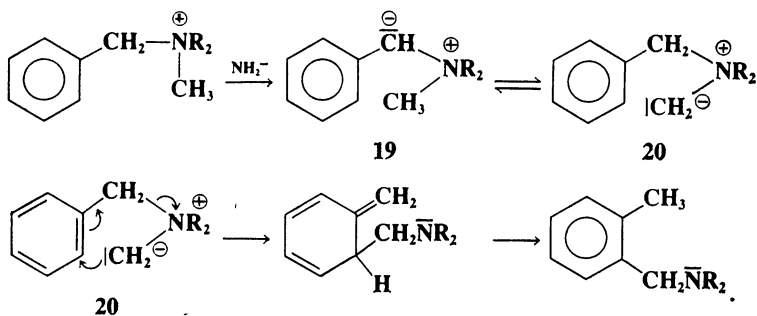
Перегруппировка идет с высокими выходами и ее можно провести с ароматическими циклами, содержащими различные заместители [205]. Чаще всего в реакцию вводят субстраты, имеющие три метильные группы у азота, но можно использовать и другие группы, однако при наличии β -водорода конкурирующей реакцией часто становится элиминирование по Гофману (т. 4, реакция 17-6). Если три группы у азота разные, могут получаться конкурентные продукты, например [106]:



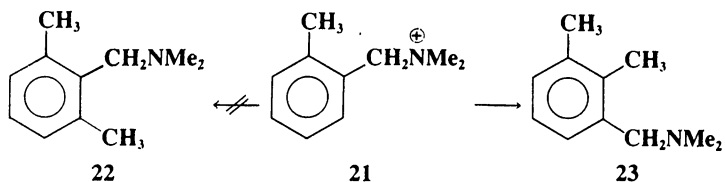
В любом случае конкурирующим процессом является перегруппировка Стивенса (т. 4, реакция 18-24). Когда возможны обе перегруппировки, при высокой температуре предпочтительна

перегруппировка Стивенса, а при низкой температуре перегруппировка Соммле — Хаузера [207]. Если мигрирующая частица содержит в α -положении группу SR' , продуктом перегруппировки Соммле — Хаузера является ароматический альдегид, образующийся за счет гидролиза в ходе обработки продукта $ArCH(SR')NR_2$ [208].

Механизм реакции можно представить следующим образом:



Первым отрывается наиболее кислый бензильный водород, в результате чего образуется илид 19. Однако перегруппировке подвергается соединение 20, присутствующее в меньших количествах, но сдвигающее равновесие в свою сторону. Показанный механизм является примером [2,3]-сигматропной перегруппировки (см. т. 4, реакцию 18-39). Другой возможный механизм предусматривает действительный отрыв метильной группы (в той или иной форме) от азота и последующее присоединение ее к кольцу. То, что это не так, было показано изучением продуктов с помощью изотопной метки [209]. Если бы второй механизм был верен, из интермедиата 21 должен был образоваться продукт 22, однако в действительности образуется продукт 23, что согласуется с первым механизмом [210]. В опы-

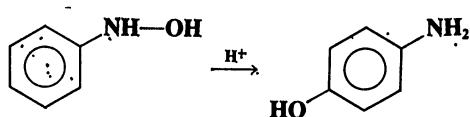


тах с изотопной меткой бензилтриметиламин, меченный ^{14}C по α -положению бензильной группы, давал продукт, меченный по метильной группе кольца, как это и можно предсказать на основании первого механизма, а не по метиленовой группе, как того требует второй механизм [211].

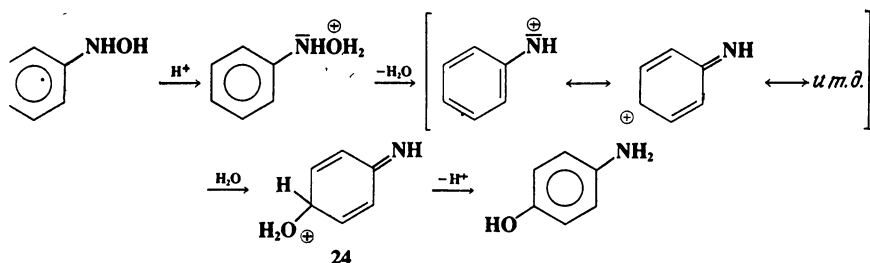
Представленный выше механизм может привести только к *орто*-продукту. Однако в некоторых случаях образуется небольшое количество *пара*-продукта [212]. Для объяснения этого факта был предложен механизм [206], включающий диссоциацию связи $\text{ArC}-\text{N}$, подобный механизму с образованием ионной пары для перегруппировки Стивенса (т. 4, реакция 18-24).

Аналогичной перегруппировке подвергаются илиды серы, содержащие бензильную группу (аналоги соединения 20) [213]. OS, IV, 585.

13-28. Перегруппировка арилгидроксиламинов.



Под действием кислот арилгидроксиламины перегруппировываются в аминофенолы [214]. Хотя эта реакция (известная под названием *перегруппировки Бамбергера*) кажется аналогичной реакциям 11-34 и 11-38 (т. 2), атака по кольцу не является ни электрофильной, ни нуклеофильной. Эта перегруппировка межмолекулярная и происходит по следующему механизму:

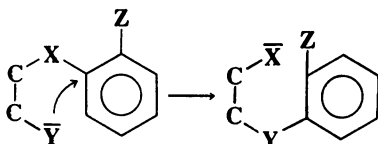


В пользу этого механизма имеется ряд доказательств [215]. Так, если реакцию проводить в присутствии других конкурентоспособных нуклеофилов, например *n*-этоксанилина в этаноле, образуются другие продукты; в тех случаях, когда *пара*-положение занято, получают соединения, подобные 24.

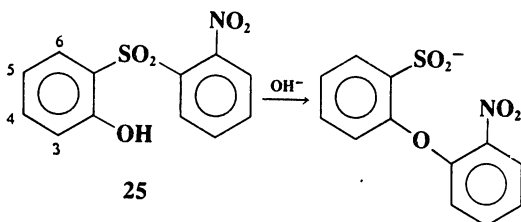
OS, IV, 148.

13-29. *Пере­группировка Смай­лса.*

Схематически перегруппировку Смай­лса можно представить следующей перестановкой групп:



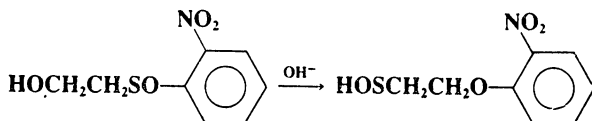
Показательным примером служит перегруппировка:



Пере­группировки Смай­лса представляют собой просто внутри­молекулярные реакции нуклеофильного замещения. В приведенном примере SO_2Ar — уходящая группа, ArO^- — нуклеофил, а нитрогруппа служит для активирования *орто*-положения. Ароматическое кольцо, в котором происходит замещение, почти всегда активировано обычно нитрогруппой в *орто*- или *пара*-положении. Как правило, $\text{X}=\text{S}$, SO , SO_2 [217], O или COO , а $\text{Y}=\text{сопряженное основание OH, NH}_2, \text{NHR или SH}$. Реакция была проведена даже при $\text{Y}=\text{CH}_2^-$ (в качестве основания при этом использовали фениллитий) [218].

Скорость реакции значительно возрастает при замещении положения 6 атакуемого кольца, что связано со стерическими причинами. Например, при наличии в положении 6 соединения **25** метильной группы, хлора или брома скорость реакции почти в 10^5 раз больше по сравнению со скоростью реакции тех же соединений, замещенных по положению 4 [219], несмотря на то что электронные эффекты в этих положениях должны быть одинаковы. Наблюдаемое возрастание скорости объясняется тем, что наиболее выгодная конформация, которую принимает молекула, имеющая в положении 6 объемный заместитель, в то же время является той конформацией, которая требуется для перегруппировки. Таким образом, для реакций нужна меньшая энтропия активации.

Обычно перегруппировку Смай­лса претерпевают соединения с двумя ароматическими кольцами, однако это необязательно, например [220]:



26

Образующаяся при этом сульфеновая кислота (26) неустойчива [221], и в качестве продукта реакции были выделены соответствующая сульфиновая кислота RSO_2H и дисульфид R_2S_2 .

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Реакциям нуклеофильного замещения в ароматическом ряду посвящены обзоры: *Zolfewicz*, *Top. Curr. Chem.*, **59**, 33—64 (1975); *Bunnett, Zahler*, *Chem. Rev.*, **49**, 273—412 (1951).
2. Механизмы ароматического нуклеофильного замещения рассматриваются в монографии: *Miller*, *Aromatic Nucleophilic Substitution*, American Elsevier, New York, 1968. См. также обзоры: *Bernasconi*, *Chimia*, **34**, 1—11 (1980); *Acc. Chem. Res.*, **11**, 147—152 (1978); *Bunnett*, *J. Chem. Educ.*, **51**, 312—315 (1974); *Ross*, in: Bamford, Tipper, *Comprehensive Chemical Kinetics*, vol. 13, pp. 407—431, American Elsevier, New York, 1972; *Prog. Phys. Org. Chem.*, **1**, 31—74 (1963); *Buck*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **8**, 120—131 (1969) [*Angew. Chem.*, **81**, 136—148]; *Buncel, Norris, Russell*, *Q. Rev.*, *Chem. Soc.*, **22**, 123—146 (1968); *Sauer, Huisgen*, *Angew. Chem.*, **72**, 294—315 (1960); [1].
3. Для этого механизма используются и другие названия, в том числе SN_2Ag , присоединение — отщепление, механизм с образованием сложного интермедиата.
4. *Meisenheimer*, *Liebigs Ann. Chem.*, **323**, 205 (1902).
5. Структурные и другие исследования солей Мейзенгеймера см. в обзорах: *Illuminati, Stegel*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **34**, 305—444 (1983); *Artamkina, Egorov, Beletskaya*, *Chem. Rev.*, **82**, 427—459 (1982); *Terrier*, *Chem. Rev.*, **82**, 77—152 (1982); *Strauss*, *Chem. Rev.*, **70**, 667—712 (1970), *Acc. Chem. Res.*, **7**, 181—188 (1974); *Hall, Poranski*, in: Feuer, *The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups*, pt. 2, pp. 329—384, Interscience, New York, 1970 (есть русский перевод: Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Г. Фойера. — М.: Мир, 1972—1973); *Crampton*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **7**, 211—257 (1969); *Foster, Fyfe*, *Rev. Pure Appl. Chem.*, **16**, 61—82 (1966).
6. См., например: *Crampton, Gold*, *J. Chem. Soc.*, **1964**, 4293, *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 893; *Foster, Fyfe*, *Tetrahedron*, **21**, 3372 (1965); *Seruis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5495 (1965), **89**, 1508 (1967); *Caveng, Fischer, Heilbronner, Miller, Zollinger*, *Helv. Chim. Acta*, **50**, 848 (1967); *Fendler, Camaioni, Fendler*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1544 (1971); *Olah, Mayr*, *J. Org. Chem.*, **41**, 3448 (1976); *Fyfe, Damji, Koll*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 951 (1979); *Sekiguchi, Hikage, Obana, Matsui, Ando, Tomoto*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 2921 (1980).
7. *Destro, Gramaccioli, Simonetta*, *Acta Crystallogr.*, **24**, 1369 (1968); *Ueda, Sakabe, Tanaka, Furusaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 2866 (1968); *Messmer, Palenik*, *Chem. Commun.*, **1969**, 470.
8. *Bunnett, Garbisch, Pruitt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 385 (1957).
9. *Kirby, Jencks*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3217 (1965); *Bunnett, Garst*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3875, 3879 (1965); *J. Org. Chem.*, **33**, 2320 (1968); *Bunnett, Bernasconi*, *J. Org. Chem.*, **35**, 70 (1970); *Bernasconi, Schmid*, *J. Org.*

- Chem., 32, 2953 (1967); *Bernasconi, Zollinger*, *Helv. Chim. Acta*, 49, 103, 2570 (1966), 50, 1 (1967); *Pietra, Vitali*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1968, 1595.
10. *Bernasconi, de Rossi, Schmid*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 4090 (1977) и приведенные в этой статье ссылки. См. также: *Spinelli, Consiglio, Noto*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1977, 1316; *Bamkole, Hirst, Onyido*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1979, 1317.
 11. *Bunnett, Sekiguchi, Smith*, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 4865 (1981) и приведенные в этой статье ссылки. См. также: *Aveta, Doddi, Illuminati*, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5661 (1983).
 12. *Bamkole, Hirst, Onyido*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1982, 889; *Nudelmann, Palleros*, *J. Org. Chem.*, 48, 1607, 1613 (1983).
 13. *Hart, Bourns*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 2995; *Ayrey, Wylie*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 738.
 14. *Streitwieser, Dafforn*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 1435; *Subramanian, Hanack, Chang, Imhoff, Schleyer, Effenberger, Kurtz, Stang, Dueber*, *J. Org. Chem.*, 41, 4099 (1976); *Laali, Szele, Yoshida*, *Helv. Chim. Acta*, 66, 1710 (1983).
 15. По этому (и по свободнорадикальному) механизму происходит также замещение арилиодониевых солей Ar_2I^+ .
 16. См. обзор по арил-катионам: *Ambroz, Kemp*, *Chem. Soc. Rev.*, 8, 353—365 (1979).
 17. См. обзор: *Zollinger*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 141—150 (1978) [*Angew. Chem.*, 90, 151—160]. Обсуждение приводится в работах: *Swain, Sheats, Harbison*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 783, 796 (1975); *Burri, Wahl, Zollinger*, *Helv. Chim. Acta*, 57, 2099 (1974); *Richey, Richey*, in: *Olah, Schleyer, Carbonium Ions*, vol. 2, pp. 922—931, Interscience, New York, 1970; *Zollinger*, *Azo and Diazo Chemistry*, pp. 138—142, Interscience, New York, 1961; *Miller* [2], pp. 29—40.
 18. *Lewis, Miller*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 429 (1953).
 19. *Swain, Sheats, Gorenstein, Harbison*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 791 (1975).
 20. См. обсуждение: *Zollinger*, *Pure Appl. Chem.*, 55, 401—408 (1983).
 21. *Lewis, Insole*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 32 (1964); *Lewis, Kotcher*, *Tetrahedron*, 25, 4873 (1969); *Lewis, Holliday*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 426 (1969); [22]; *Tröndlin, Medina, Rüchardt*, *Chem. Ber.*, 112, 1835 (1979).
 22. *Bergstrom, Landells, Wahl, Zollinger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3301 (1976).
 23. *Maurer, Szele, Zollinger*, *Helv. Chim. Acta*, 62, 1079 (1979); *Szele, Zollinger*, *Helv. Chim. Acta*, 64, 2728 (1981).
 24. См. монографию: *Hoffmann*, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, 1967. См. обзоры: *Gilchrist*, in: *Patai, Rapport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, pt. 1, pp. 383—419, Wiley, New York, 1983; *Bryce, Vernon*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 28, 183—229 (1981); *Levin*, *React. Intermed. (Wiley)*, 1, 1—26 (1978), 2, 1—14 (1981); *Нефедов, Дьяченко, Прокофьев*. — *Усп. хим.*, 1977, 46, с. 1787—1834; *Fields*, in: *McManus, Organic Reactive Intermediates*, pp. 449—508, Academic Press, New York, 1973; *Heaney*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 16, 35—74 (1970), *Essays Chem.*, 1, 95—115 (1970), *Chem. Rev.*, 62, 81—97 (1962); *Hoffmann*, in: *Viehe, Acetylenes*, pp. 1063—1148, Marcel Dekker, New York, 1969; *Fields, Meyerson*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 6, 1—61 (1968); *Witting*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 731—737 (1965) [*Angew. Chem.*, 77, 752—759], *Pure Appl. Chem.*, 7, 173—191 (1963); *Bunnett*, *J. Chem. Educ.*, 38, 278—285 (1961).
 25. *Roberts, Semenov, Simmons, Carlsmith*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 601 (1956).
 26. См. обзор по реакциям кине-замещения: *Dyall*, *Rev. Pure Appl. Chem.*, 8, 33—52 (1958).
 27. Пример взят из работы: *Gilman, Avakian*, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 349 (1945). Многие примеры приводятся в обзоре: *Bunnett, Zahler*, [1], pp. 385—386.

28. См. также другой пример в статье: *Reinecke, Adickes*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 511 (1968).
29. *Bunnett, Kearly*, J. Org. Chem., **36**, 184 (1971).
30. *Chapman, Mattes, McIntosh, Pacansky, Calder, Orr*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6134 (1973). См. также: *Jayalekshmy, Mazur*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 6710 (1976).
31. *Berry, Spokes, Stiles*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3570 (1962). Дегидробензолы были также зафиксированы масс-спектрометрически, см.: *Fisher, Losing*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1018 (1963); *Berry, Clardy, Schaefer*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2738 (1964).
32. См обзор по *гетаринам* (гетероциклическим дегидробензольным интермедиатам): *van der Plas, Roeterdink*, in: Patai, Rappoport [24], pt. 1, pp. 421—511; *Reinecke*, React. Intermed. (Plenum), **2**, 367—526 (1982); *Tetrahedron*, **38**, 427—498 (1982); *den Hertog, van der Plas*, in: Viehe [24], pp. 1149—1197, Adv. Heterocycl. Chem., **4**, 121—144 (1971); *Kauffmann, Wirthwein*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **10**, 20—33 (1971) [Angew. Chem., **83**, 21—34]; *Kauffmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 543—557 (1965) [Angew. Chem., **77**, 557—571]; *Hoffmann*, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, [24], pp. 275—309.
33. См. подробное обсуждение в книге: *Hoffmann*, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, [24], pp. 9—98.
34. *Stiles, Miller*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3802 (1960); *Stiles, Miller, Burckhardt*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1792 (1963); *Gompper, Seybold, Schmolke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **7**, 389 (1968) [Angew. Chem., **80**, 404]; *Logullo, Seitz, Friedman*, Org. Synth., **V**, 54.
35. *Kim, Bunnett*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7463, 7464 (1970).
36. См. обзоры: *Norris*, in: Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement D, pt. 1, pp. 681—701, Wiley, New York, 1983; *Chanon, Tobe*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 1—23 (1982) [Angew. Chem., **94**, 27—49]; *Rossi*, Acc. Chem. Res., **15**, 164—170 (1982); *Белецкая, Дрозд*. — Усп. хим., 1979, **48**, с. 793—828; *Bunnett*, Acc. Chem. Rev., **11**, 413—420 (1978); *Wolfe, Carver*, Org. Prep. Proced. Int., **10**, 225—253 (1978). См. монографию: *Rossi, de Rossi*, Aromatic Substitution by the $S_{RN}1$ Mechanism, American Chemical Society, Washington, 1983 (есть русский перевод: *Росси Р., де Росси Р.* Ароматическое замещение по механизму $S_{RN}1$. Пер. с англ. — М.: Мир, 1986).
37. См. обсуждение в работе: *Amatore, Pinson, Savéant, Thiébaud*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 6930 (1981).
38. *Bunnett*, [36].
39. См. обзоры по фотохимическим реакциям нуклеофильного замещения ароматических соединений: *Cornelisse, de Gunst, Havinga*, Adv. Phys. Org. Chem., **11**, 225—266 (1975); *Cornelisse*, Pure Appl. Chem., **41**, 433—453 (1975); *Pietra*, Q. Rev., Chem. Soc., **23**, 504—521 (1969), p. 519—521.
40. См. обзор: *Savéant*, Acc. Chem. Rev., **13**, 323—329 (1980).
41. *Swartz, Bunnett*, J. Org. Chem., **44**, 340 (1979) и цитируемые в этой статье работы.
42. *Chapman, Russell-Hill*, J. Chem. Soc., **1956**, 1563; *Parker, Read*, J. Chem. Soc., **1962**, **9**, 3149.
43. *Bunnett, Randall*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 6020 (1958). См. также: *Lam, Miller*, Chem. Commun., **1966**, 642; *Lamm, Lammert*, Acta Chem. Scand., **27**, 191 (1973).
44. Влияние *мета*-заместителей изучено в меньшей степени, но сообщалось о том, что и в этом случае электроноакцепторные группы увеличивают скорости; см.: *Нугатин, Шарнин, Гинзбург*. — ЖОрХ, 1983, **19**, с. 392.
45. См. также таблицы в работе: *Miller*, [2], pp. 61—136.
46. *Miller, Parker*, Aust. J. Chem., **11**, 302 (1958).

47. *Berliner, Monack*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1574 (1952).
48. См. обзоры по реакционной способности азотсодержащих гетероциклических соединений: *Illuminati*, Adv. Heterocycl. Chem., **3**, 285—371 (1964); *Shepherd, Fedrick*, Adv. Heterocycl. Chem., **4**, 145—423 (1965).
49. См. обзор в книге: *Katritzky, Lagowski*, Chemistry of Heterocyclic N-Oxides, pp. 258—319, 550—553, Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод: *Катрицкий А., Лаговская Дж.* Химия гетероциклических соединений. Пер. с англ.— М.: ИЛ, 1963).
50. Активирующий эффект нитрогрупп рассматривается в обзоре: *de Boer, Dirkx*, in: Feuer [5], pt. 1, pp. 487—612.
51. См. обзоры: *Yakobson, Vlasov*, Synthesis, 1976, 652—672; *Kobrina*, Fluorine Chem. Rev., **7**, 1—114 (1974).
52. Анализ взят из работ: *Roberts, Vaughan, Carlsmith, Semenow*, J. Am. Chem. Soc., **78**, 611 (1956). Обсуждение см.: *Hoffmann*, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, [24], pp. 134—150.
53. *Wotiz, Huba*, J. Org. Chem., **24**, 595 (1959). В 18 других реакциях также получались продукты, предсказанные на основании изложенных принципов: *Caubère, Lalloz*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 1983, 1989, 1996.
54. Принцип линейности свободных энергий применительно к данной реакции обсуждается в работе: *Bartoli, Todesco*, Acc. Chem. Res., **10**, 125—132 (1977). Перечень величин σ^- см. т. 1, разд. 9.3.
55. См. обзор: *Miller* [2], pp. 137—179.
56. См. обзор: *Beck*, Tetrahedron, **34**, 2057—2068 (1978).
57. *Loudon, Shulman*, J. Chem. Soc., 1941, 722; *Suhr*, Chem. Ber., **97**, 3268 (1964).
58. *Кобрина, Якобсон*.— ЖОХ, 1963, **33**, с. 3309.
59. *Reinheimer, Taylor, Rohrbaugh*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 835 (1961); *Ross*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2113 (1959); *Bunnett, Garbisch, Pruitt*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 385 (1957); *Parker, Read*, J. Chem. Soc., 1962, 9, 3149; *Литвиненко, Шпанько, Коростылев*.— ДАН СССР, 1982, **266**, с. 131.
60. См. обзор: *Miller* [2], pp. 180—233.
61. Перечень групп составлен по данным: *Bunnett, Zahler* [1], p. 340; *Bunnett*, Q. Rev., Chem. Soc., **12**, 1—16 (1958), p. 13; *Sauer, Huisgen* [2], p. 311; *Bunnett*, Annu. Rev. Phys. Chem., **14**, 271—290 (1963).
62. *Sauer, Huisgen* [2], p. 311. См. также: *Murto*, Acta Chem. Scand., **18**, 1043 (1964).
63. Обзор реакций нуклеофильного замещения на группы OH^- и OR^- см.: *Fyfe*, in: Patai, The Chemistry of the Hydroxyl Group, pt. 1, pp. 83—124, Interscience, New York, 1971.
64. Удобный способ проведения этой реакции см.: *Knudsen, Snyder*, J. Org. Chem., **39**, 3343 (1974).
65. В пользу механизма с образованием дегидробензола свидетельствуют также результаты эксперимента с реагентом, меченным ^{14}C ; *Bottini, Roberts*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 1458 (1957); *Dalman, Neumann*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1601 (1968).
66. *Pickles, Thorpe*, J. Organomet. Chem., **76**, C23 (1974).
67. См. обзоры: *Seeboth*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 307—317 (1967) [Angew. Chem., **79**, 329—340]; *Drake*, Org. React., **1**, 106—128 (1942); *Gilbert*, Sulfonation and Related Reactions, pp. 166—169, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: *Джилберт Э. Е.* Сульфирование органических соединений. Пер. с англ.— М.: Химия, 1969).
68. *Buzbee*, J. Org. Chem., **31**, 3289 (1966); *Oae, Furukawa, Kise, Kawanishi*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 1212 (1966).
69. *Shaw, Kunerth, Swanson*, J. Org. Chem., **41**, 732 (1976); *Testaferrri, Tiecco, Tingoli, Chianelli, Montanucci*, Tetrahedron Lett., 1983, 193.
70. *Oae, Kiritani*, Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 770 (1964), **39**, 611 (1966).
71. *Lubinkowski, McEwen*, Tetrahedron Lett., 1972, 4817.

72. *Cohen, Lewin*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4521 (1966); *Cohen, Wood, Dietz*, Tetrahedron Lett., **1974**, 3555.
73. *Eberson, Jönsson, Wistrand*, Tetrahedron, **38**, 1087 (1982).
- 73a. Реакции ароматического нуклеофильного замещения с участием меди см. обзор: *Lindley*, Tetrahedron, **40**, 1433—1456 (1984).
74. См. обзор, посвященный синтезу эфиров по Ульману: *Мороз, Шварцберг*.— Усп. хим., **1974**, **43**, с. 1443—1461.
75. *Weingarten*, J. Org. Chem., **29**, 977, 3624 (1964).
76. *Kawaki, Hashimoto*, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1499 (1972).
77. *Whitesides, Sadowski, Lilburn*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 2829 (1974).
78. *Ohta, Iwasaki, Akita*, Synthesis, **1982**, 828. Другой метод см. в работе: *Bates, Janda*, J. Org. Chem., **47**, 4374 (1982).
79. Ароматическое замещение, при котором нуклеофилом является сера, см. в обзорах: *Peach*, in: *Patai, The Chemistry of the Thiol Group*, pt. 2, pp. 735—744, Wiley, New York, 1974; *Parker*, in: *Kharasch, Organic Sulfur Compounds*, vol. 1, pp. 103—111, Pergamon, New York, 1961.
80. *Campbell*, J. Org. Chem., **29**, 1830 (1964); *Testaferri, Tiecco, Tingoli, Chianelli, Montanucci*, Synthesis, **1983**, 751. Использование селенидов см.: *Tiecco, Testaferri, Tingoli, Chianelli, Montanucci*, J. Org. Chem., **48**, 4289 (1983).
81. *Bradshaw, South, Hales*, J. Org. Chem., **37**, 2381 (1972).
82. *Cogoli, Maiolo, Testaferri, Tingoli, Tiecco*, J. Org. Chem., **44**, 2642 (1979). См. также: *Testaferri, Tingoli, Tiecco*, Tetrahedron Lett., **1980**, 3099; *Suzuki, Abe, Osuka*, Chem. Lett., **1980**, 1363.
83. *Migita, Shimizu, Asami, Shiobara, Kato, Kosugi*, Bull. Chem. Soc. Japan, **53**, 1385 (1980). Использование других катализаторов описано в работе: *Cristau, Chabaud, Chêne, Christol*, Synthesis, **1981**, 892.
84. *Bunnett, Creary*, J. Org. Chem., **39**, 3173, 3611 (1974).
85. *Oae, Kiritani*, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1381 (1965).
86. *Казанков, Гинодман*.— ЖОрХ, **1975**, **11**, с. 456.
87. См., например: *Gupton, Idoux, Baker, Colon, Crews, Jurss, Rampi*, J. Org. Chem., **48**, 2933 (1983).
88. См. обзор: *Heaney*, Chem. Rev., **62**, 81—97 (1962), pp. 83—89.
89. *Huisgen, König, Lepley*, Chem. Ber., **93**, 1496 (1960); *Bunnett, Hrutfiord*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 1691 (1961). Замыкание циклов по механизму с участием дегидробензола см.: *Hoffmann*, Dehydrobenzene and Cycloalkynes, [24], pp. 150—164.
90. *Neunhoeffer, Heitmann*, Chem. Ber., **94**, 2511 (1961).
91. *Freeman, Butler, Freedman*, J. Org. Chem., **43**, 4975 (1978).
92. *Cramer, Coulson*, J. Org. Chem., **40**, 2267 (1975).
93. См. обсуждение в работах: *Tuong, Hida*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1974**, 676; *Кондратов, Шеин*.— ЖОрХ, **1979**, **15**, с. 2387.
94. *Bacon, Karim*, Chem. Commun., **1969**, 578, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 272, 278; *Sato, Ebine, Akabori*, Synthesis, **1981**, 472.
95. *Yamamoto, Kurata*, Can. J. Chem., **61**, 86 (1983).
96. См. обзор: *van der Plas*, Acc. Chem. Res., **11**, 462—468 (1978).
97. *Rieche, Seeboth*, Liebigs Ann. Chem., **638**, 66 (1960).
98. *Rieche, Seeboth*, Liebigs Ann. Chem., **638**, 43, 57 (1960).
99. *Козлов, Веселовская*.— ЖОХ, **1958**, **28**, с. 3333.
100. *Rieche, Seeboth*, Liebigs Ann. Chem., **638**, 76 (1960).
101. *Rossi, Bunnett*, J. Org. Chem., **37**, 3570 (1972).
102. Другой метод превращения фенолов в амины описан в работе: *Scherrer, Beatty*, J. Org. Chem., **37**, 1681 (1972).
103. *Sauer, Huisgen*, Angew. Chem., **72**, 294—315 (1960), p. 297.
104. *Attinà, Cacace, Wolf*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 108.
105. *Wiley, Hershkowitz, Rein, Chung*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 964 (1964); *Wiley, Rein, Hershkowitz*, Tetrahedron Lett., **1964**, 2509; *Schaefer, Higgins*,

- J. Org. Chem., 32, 1607 (1967).
106. Lee, Chem. Commun., 1968, 1554.
107. Получение органических фторидов путем обмена галогенов см. в обзоре: Barbour, Belf, Buxton, Adv. Fluorine Chem., 3, 181—270 (1963).
108. Starr, Finger, Chem. Ind. (London), 1962, 1328; Shiley, Dickerson, Finger, J. Fluorine Chem., 2, 19 (1972).
109. Якобсон, Платонов, Ворожцов.— ЖОХ, 1965, 35, с. 1158.
110. Ахметова, Власов, Якобсон.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, 27, с. 949.
111. Bacon, Hill, J. Chem. Soc., 1964, 1097, 1108. См. также: van Koten, Jastrzebski, Noltes, Tetrahedron Lett., 1976, 223. Нефедов, Тарыгина, Крючкова, Рябокобылко.— ЖОрХ, 1981, 17, с. 570.
112. Щуйкин, Эриванская.— Усп. хим., 1960, 29, с. 648—668. См. также: Bagnell, Jeffery, Aust. J. Chem., 34, 697 (1981).
113. Welch, Walters, J. Org. Chem., 43, 4797 (1978). См. также: Rossi, Bunnett, J. Org. Chem., 38, 2314 (1973).
114. Kenner, Murray, J. Chem. Soc., 1949, S178; Rottendorf, Sternhell, Aust. J. Chem., 16, 647 (1963).
115. Musliner, Gates, J. Am. Chem. Soc., 88, 4271 (1966); Hussey, Johnstone, Entwistle, Tetrahedron, 38, 3775 (1982). См. также родственные методы в работах: Pailer, Gössinger, Monatsh. Chem., 100, 1613 (1969); van Muijlwijk, Kieboom, van Bekkum, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 93, 204 (1974).
116. Vowinkel, Baese, Chem. Ber., 107, 1213 (1974). См. также: Vowinkel, Wolff, Chem. Ber., 107, 907, 1739 (1974).
117. См., например: Corbett, Holt, J. Chem. Soc., 1963, 2385.
118. Menapace, Kuivila, J. Am. Chem. Soc., 86, 3047 (1964).
119. Severin, Schmitz, Temme, Chem. Ber., 96, 2499 (1963); Kniel, Helv. Chim. Acta, 51, 371 (1968). Другой метод описан в работе: Ono, Tamura, Kaji, J. Am. Chem. Soc., 105, 4017 (1983).
120. См. обзор: Mowry, Chem. Rev., 42, 189—283 (1948), pp. 207—209.
121. Takagi, Okamoto, Sakakibara, Ohno, Oka, Hayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 48, 3298 (1975), 49, 3177 (1976). См. также: Sekiya, Ishikawa, Chem. Lett., 1975, 277.
122. Cassar, Foà, Montanari, Marinelli, J. Organomet. Chem., 173, 335 (1979).
123. Letsinger, Colb, J. Am. Chem. Soc., 94, 3665 (1972).
124. Vink, Verheijdt, Cornelisse, Havinga, Tetrahedron, 28, 5081 (1972).
125. См. обзор: [120], pp. 193—194.
126. См., например: Sekiya, Ishikawa, J. Organomet. Chem., 118, 349 (1976), 125, 281 (1977); Negishi, King, Okukado, J. Org. Chem., 42, 1821 (1977); Negishi, Matsushita, Kobayashi, Rand, Tetrahedron Lett., 1983, 3823; Ibuki, Ozasa, Fujioka, Okada, Terada, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 821 (1980); Tiecco, Testaferri, Tingoli, Chianelli, Wenkert, Tetrahedron Lett., 1982, 4629; Eapen, Dua, Tamborski, J. Org. Chem., 49, 478 (1984).
127. Castro, Stephens, J. Org. Chem., 28, 2163 (1963); Stephens, Castro, J. Org. Chem., 28, 3313 (1963); Сладков, Ухин, Коршак.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 2213; См. также обзор: Сладков, Гольдинг.— Усп. хим., 1979, 48, с. 1625—1683. Улучшенная методика см.: Бумагин, Калиновский, Пономарев, Белецкая.— ДАН СССР, 1982, 265, с. 1138.
128. Merrill, Negishi, J. Org. Chem., 39, 3452 (1974). Другой метод см.: Hallberg, Westerlund, Chem. Lett., 1982, 1993.
129. McMurry, Mohanraj, Tetrahedron. Lett., 1983, 2723.
130. Реакция идет по механизму $SNAr$. См., например: Leffek, Matinopoulos-Scordou, Can. J. Chem., 55, 2656, 2664 (1977).
131. Leake, Levine, J. Am. Chem. Soc., 81, 1169, 1627 (1959).
132. Например: Caubere, Guillaumet, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 4643, 4649.
133. Bunnett, Hruithford, J. Am. Chem. Soc., 83, 1691 (1961); Bunnett, Kato, Flynn, Skorcz, J. Org. Chem., 28, 1 (1963). См. обзор: Hoffmann [89], pp. 150—164. См. также: Kessar, Acc. Chem. Res., 11, 283—288 (1978).

134. Обсуждение и методы см.: *Bruggink, McKillop, Tetrahedron*, **31**, 2607 (1975); *McKillop, Rao, Synthesis*, **1977**, 759; *Settsune, Matsukawa, Wakemoto, Kitao, Chem. Lett.*, **1981**, 367; *Osuka, Kobayashi, Suzuki, Synthesis*, **1983**, 67; *Suzuki, Kobayashi, Yoshida, Chem. Lett.*, **1983**, 193; *Suzuki, Kobayashi, Osuka, Chem. Lett.*, **1983**, 589.
135. *Rossi, Bunnett, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 683 (1972); *J. Org. Chem.*, **38**, 3020 (1973); *Bunnett, Gloor, J. Org. Chem.*, **38**, 4156 (1973), **39**, 382 (1974).
136. *Rossi, Bunnett, J. Org. Chem.*, **38**, 1407 (1973); *Hay, Hudlicky, Wolfe, J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 374 (1975); *Bunnett, Sundberg, J. Org. Chem.*, **41**, 1702 (1976); *Rajan, Muralimohan, Tetrahedron Lett.*, **1978**, 483; *Rossi, de Rossi, Pierini, J. Org. Chem.*, **44**, 2662 (1979); *Rossi, Alonso, J. Org. Chem.*, **45**, 1239 (1980); *Beugelmans, Bois-Choussy, Boudet, Tetrahedron*, **38**, 3479 (1982).
137. *Semmelhack, Bargar, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7765 (1980).
138. *Bard, Bunnett, Creary, Tremelling, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2852 (1980); *Tremelling, Bunnett, J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7375 (1980).
139. *Pinhey, Rowe, Aust. J. Chem.*, **33**, 113 (1980); *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 965. См. также: *May, Pinhey, Aust. J. Chem.*, **35**, 1859 (1982).
140. *Hampton, Harris, Hauser, J. Org. Chem.*, **29**, 3511 (1964).
141. См. обзор: *Weil, Cassar, Foá*, in: *Wender, Pino, Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, vol. 2, pp. 517—543, Wiley, New York, 1977 (есть русский перевод. Органические синтезы через карбонилы металлов. Пер. с англ./Под ред. И. Уэндера, П. Пино — М.: Мир, 1970).
142. *Bauld, Tetrahedron Lett.*, **1963**, 1841. См. также: *Corey, Hegedus, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1233 (1969); *Nakayama, Mizoroki, Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 508 (1971).
143. *Nakayama, Mizoroki, Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 1124 (1969). См. также: *Cassar, Foá, J. Organomet. Chem.*, **51**, 381 (1973).
144. *Brunet, Sidot, Caubere, Tetrahedron Lett.*, **1981**, 1013; *J. Org. Chem.*, **48**, 1166 (1983).
145. *Rhee, Ryang, Watanabe, Omura, Murai, Sonoda, Synthesis*, **1977**, 776. Другие реакции ацилирования см.: *Tanaka, Synthesis*, **1981**, 47; *Bull. Chem. Soc. Japan*, **54**, 637 (1981).
146. См. обзоры: *Fanta, Synthesis*, **1974**, 9—21, *Chem. Rev.*, **64**, 613—632 (1964), *Гошаев, Отрощенко, Садыков.* — *Усп. хим.*, **1972**, **41**, с. 2198—2223; *Vacon, Hill, Q. Rev., Chem. Soc.*, **19**, 95—125 (1965), pp. 101—107.
147. Методы образования связи арил—арил см. в обзоре: *Sainsbury, Tetrahedron*, **36**, 3327—3359 (1980).
148. *Rule, Smith, J. Chem. Soc.*, **1937**, 1096.
149. *Forrest, J. Chem. Soc.*, **1960**, 592.
150. Согласно кинетическим данным, комплекс содержит медь в окислительном состоянии +3: *Cohen, Cristea, J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 748 (1976).
151. *Lewin, Cohen, Tetrahedron Lett.*, **1965**, 4531.
152. См., например: *Nilsson, Tetrahedron Lett.*, **1966**, 675; *Cairncross, Sheppard, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2186 (1968); *Ullenius, Acta Chem. Scand.*, **26**, 3383 (1972); *Mack, Suschitzky, Wakefield, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1980**, 1682.
153. *Nilsson, Wennerström, Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3307, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 482 (1970).
154. [150]; *Mugnier, Laviron, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1979**, 1264.
155. *Björklund, Nilsson, Wennerström, Acta Chem. Scand.*, **24**, 3599 (1970).
156. *Salfeld, Baume, Tetrahedron Lett.*, **1966**, 3365; *Lothrop, J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 1187 (1941).
157. *Semmelhack, Helquist, Jones, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5908 (1971); *Clark, Norman, Thomas, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 121; *Kende, Liebeskind, Bratisch, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 3375; *Zembayashi, Tamao, Yoshida, Kumada, Tetrahedron Lett.*, **1977**, 4089; *Tsou, Kochi, J. Am.*

- Chem. Soc., 101, 7547 (1979).
158. *Inaba, Matsumoto, Rieke*, Tetrahedron Lett., 1982, 4215; *Matsumoto, Inaba, Rieke*, J. Org. Chem., 48, 840 (1983); *Chao, Cheng, Chang*, J. Org. Chem., 48, 4904 (1983).
159. *Takagi, Hayama, Inokawa*, Chem. Lett., 1979, 917.
160. *Bamfield, Quan*, Synthesis, 1978, 537.
161. См. обзор: *Чупахин, Постоевский*.— Усп. хим., 1976, 45, с. 908—937.
162. ЯМР-спектры этих аддуктов описаны в работах: *Fraenkel, Cooper*, Tetrahedron Lett., 1968, 1825; *Foster, Fyfe*, Tetrahedron, 25, 1489 (1969).
163. *Dixon, Fishman*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1356 (1963); *Eppley, Dixon*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1606 (1968).
164. *Bryce-Smith, Wakefield*, Tetrahedron Lett., 1964, 3295.
165. *Traynelis, McSweeney*, J. Org. Chem., 31, 243 (1966).
166. *Russell, Weiner*, J. Org. Chem., 31, 248 (1966).
167. [166]; *Argabright, Hofmann, Schriesheim*, J. Org. Chem., 30, 3233 (1965); *Trost*, Tetrahedron Lett., 1966, 5761; *Yamamoto, Nisimura, Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 541 (1971).
168. *Kienzle*, Helv. Chim. Acta, 61, 449 (1978). См. также: *Makosza, Goliński, Pankowski*, Synthesis, 1983, 40; *Makosza, Goliński, Rykowski*, Tetrahedron Lett., 1983, 3277; *Makosza, Glinka*, J. Org. Chem., 48, 3860 (1983); *Makosza, Chylińska, Mudryk*, Liebigs Ann. Chem., 1984, 8; *Peake, Oyler, Heikkilä, Liukkonen, Engroff, Carlson*, Synth. Commun., 13, 21 (1983); *Stahly, Stahly, Lilje*, J. Org. Chem., 49, 578 (1984).
169. Эти названия применимы также к реакции 13-19 и частично к 13-20.
170. См. обзор: *Пожарский, Симонов, Доронькин*.— Усп. хим., 1978, 47, с. 1933—1969.
171. См., например; *Levitt, Levitt*, Chem., (London), 1975, 520.
172. *Zoltewicz, Hemlick, Oestreich, King, Kandetzki*, J. Org. Chem., 38, 1947 (1973); *van den Haak, van der Plas, van Veldhuizen*, J. Org. Chem., 46, 2134 (1981).
173. *Ban, Wakamatsu*, Chem. Ind. (London), 1964, 710.
174. *Kauffmann, Hansen, Kosel, Schoeneck*, Liebigs Ann. Chem., 656, 103 (1962).
175. См. [161], p. 456.
176. *Kaeding, Shulgin*, J. Org. Chem., 27, 3551 (1962). *Nigh*, in: Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, pt. B, pp. 91—94, Academic Press, New York, 1973.
177. *Kaeding, Collins*, J. Org. Chem., 30, 3750 (1965).
178. *Oae, Watabe, Furukawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 1329 (1966).
179. *Azoumanidis, Rauch*, J. Org. Chem., 46, 3930 (1981).
180. Этим реакциям посвящен обзор: *Wulfsberg*, in: Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, pt. 1, pp. 286—297, Wiley, 1978.
181. *Szele, Zollinger*, Helv. Chim. Acta, 61, 1721 (1978).
182. *Horning, Ross, Muchowski*, Can. J. Chem., 51, 2347 (1973).
183. *Cohen, Dietz, Miser*, J. Org. Chem., 42, 2053 (1977).
184. *Dreher, Niederer, Rieker, Schwarz, Zollinger*, Helv. Chim. Acta, 64, 488 (1981).
185. *Price, Tsunawaki*, J. Org. Chem., 28, 1867 (1963).
186. *Smith, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 73, 2438 (1951). См. обзор: *Biffin, Miller, Paul*, in: Patai, The Chemistry of Azido Group, pp. 147—176, Interscience, New York, 1971.
187. *Carey, Millar*, Chem. Ind. (London), 1960, 97.
188. *Singh, Kumar*, Aust. J. Chem., 25, 2133 (1972); *Kumar, Singh*, Tetrahedron Lett., 1972, (613); *Meyer, Rössler, Stöcklin*, J. Am. Chem. Soc., 101, 3121 (1979).
189. См. обзор: *Suschitzky*, Adv. Fluorine Chem., 4, 1—30 (1965).
190. Более старый метод, который менее удобен для препаративных целей, описан в работах: *Wannegat, Hohlstein*, Chem. Ber., 88, 1839 (1955);

Якобсон, Дьяченко, Бельчикова.— ЖОХ, 1962, 32, с. 849.

191. Doyle, Bryker, J. Org. Chem., 44, 1572 (1979).
192. Rutherford, Redmond, Rigamonti, J. Org. Chem., 26, 5149 (1961); Sellers, Suschitzky, J. Chem. Soc. (C), 1968, 2317.
193. Olah, Tolgyesi, J. Org. Chem., 26, 2053 (1961).
194. Rosenfeld, Widdowson, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 914.
195. См. также: Swain, Sheats, Harbison [17]; Becker, Israel, J. Prakt. Chem., 321, 579 (1979).
196. Макарова, Матвеева.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, с. 565; Макарова, Матвеева, Грибченко.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1958, с. 1452.
197. Swain, Rogers, J. Am. Chem. Soc., 97, 799 (1975).
198. См. обзор: Shine, Aromatic Rearrangements, pp. 326—335, American Elsevier, New York, 1967.
199. Bunnett, Rauhut, J. Org. Chem., 21, 934, 944 (1956).
200. Rosenblum, J. Am. Chem. Soc., 82, 3796 (1960).
201. Ibne-Rasa, Koubek, J. Org. Chem., 28, 3240 (1963).
202. Samuel, J. Chem. Soc., 1960, 1318. Другие доказательства см.: Cullen, L'Ecuier, Can. J. Chem., 39, 144, 155, 382 (1961); Ullman, Bartkus, Chem. Ind. (London), 1962, 93.
203. См. обзоры: Pine, Org. React., 18, 403—464 (1970); Lepley, Giumanini, Mech. Mol. Migr., 3, 297—440 (1971); Wittig, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 1921—1924; Stevens, Watts, Selected Molecular Rearrangements, pp. 81—88, Van Nostrand Reinhold, London, 1973; Shine [198], pp. 316—326; Zimmerman, in: Mayo, Molecular Rearrangements, pp. 382—391, Interscience, New York, 1963.
204. Beard, Hauser, J. Org. Chem., 25, 334 (1960).
205. Beard, Hauser, J. Org. Chem., 26, 371 (1961); Jones, Beard, Hauser, J. Org. Chem., 28, 199 (1963).
206. Bumgardner, J. Am. Chem. Soc., 85, 73 (1963).
207. Wittig, Streib, Liebigs Ann. Chem., 584, 1 (1953).
208. Huynh, Julia, Lorne, Michelot, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 4057.
209. Другие доказательства в пользу данного механизма приводятся в работах: Hauser, Van Eenam, J. Am. Chem. Soc., 79, 5512 (1957); Pine, Sanchez, Tetrahedron Lett., 1969, 1319; Puterbaugh, Hauser, J. Am. Chem. Soc., 86, 1105 (1964).
210. Kantor, Hauser, J. Am. Chem. Soc., 73, 4122 (1951).
211. Jones, Hauser, J. Org. Chem., 26, 2979 (1961).
212. Pine, Tetrahedron Lett., 1967, 3393; Pine [203], p. 418.
213. Block, Reactions of Organosulfur Compounds, pp. 118—124, Academic Press, New York, 1978.
214. См. обзор [198], pp. 182—190.
215. Дополнительные доказательства см.: Kohnstam, Petch, Williams, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1984, 423; Sone, Hamamoto, Seiji, Shinkai, Manabe, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 1596.
216. См. обзоры: Truce, Kreider, Brand, Org. React., 18, 99—215 (1971); Shine [198], pp. 307—316; Stevens, Watts [203], pp. 120—126; Bunnett, Zahler, [1], pp. 362—372.
217. Реакции, в которых уходящей группой является SO_2 , рассматриваются в работе: Cerfontain, Mechanistic Aspects in Aromatic Sulfonation and Desulfonation, pp. 262—274, Interscience, New York, 1968.
218. Truce, Ray, J. Am. Chem. Soc., 81, 481 (1959); Truce, Robbins, Kreider, J. Am. Chem. Soc., 88, 4027 (1966); Дрозд, Никонова.— ЖОрХ, 1969, 5, с. 325.
219. Bunnett, Okamoto, J. Am. Chem. Soc., 78, 5363 (1965).
220. Kent, Smiles, J. Chem. Soc., 1934, 422.
221. Устойчивая сульфеновая кислота описана в работе: Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 105, 7172 (1983).

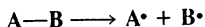
Реакции свободнорадикального замещения

МЕХАНИЗМЫ

14.1. Свободнорадикальные механизмы.

Общее представление [1]

Как правило, свободнорадикальный процесс состоит по крайней мере из двух стадий. Первая стадия — *образование свободных радикалов*; практически всегда это происходит путем гомолитического разрыва связи, т. е. путем расщепления, при котором на каждом фрагменте остается один электрон:



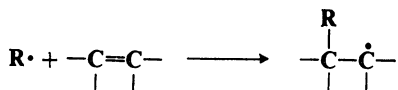
Это *стадия инициирования*; она может начаться спонтанно или может быть индуцирована нагреванием или облучением (см. обсуждение в т. 1, разд. 5.9) в зависимости от типа связи. В качестве источника свободных радикалов, расщепляющегося спонтанно или при нагревании, чаще всего используют пероксиды, в том числе пероксид водорода, диалкил-, диацил- и алкил-ацилпероксиды, перкислоты, а также некоторые другие органические соединения с низкой энергией связей, например азосоединения. Среди молекул, расщепляющихся под действием света, наиболее часто используемым источником радикалов являются хлор, бром и различные кетоны (см. т. 1, гл. 7). Другой путь образования радикалов — *одноэлектронный перенос* (потеря или приобретение электрона), например: $A^+ + e^- \rightarrow \cdot A$. Одноэлектронный перенос характерен для неорганических ионов или электрохимических процессов.

Вторая стадия — *гибель свободных радикалов*. Обычно это происходит по пути, противоположному первому, а именно за счет рекомбинации двух одинаковых или разных радикалов с образованием новой связи:

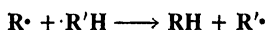


Эта стадия называется *стадией обрыва цепи* [2], ею заканчивается реакция участвующих радикалов [3]. Однако далеко не

всегда обрыв следует *сразу* за инициированием. Большинство радикалов очень реакционноспособны и вступают в реакцию с первой же доступной частицей. Поскольку концентрация радикалов обычно низка, наиболее вероятно, что такой частицей будет молекула, а не другой радикал. Когда радикал (имеющий нечетное число электронов) реагирует с молекулой (имеющей четное число электронов), общее число электронов в продукте должно быть нечетным. Продукт может представлять собой одну частицу, например:



и в этом случае продуктом реакции является новый свободный радикал, или же продукт может состоять из двух частиц (одной молекулы и одного свободного радикала), например:



но в любом случае в результате реакции образуется *новый радикал*. Эта стадия носит название *продолжения*, или *роста цепи*, так как образовавшийся радикал может реагировать с другой молекулой, давая новый радикал и т. д. до тех пор, пока два радикала не встретятся друг с другом и не произойдет обрыва цепи. Описанный процесс в целом называют *цепной реакцией*; между инициированием и обрывом цепи могут осуществляться сотни и тысячи стадий роста цепи. Известны два других типа роста цепи, вообще не включающих исходные молекулы: расщепление радикала на радикал и молекулу и перегруппировка одного радикала в другой (см. т. 4, гл. 18). Длина цепи зависит от реакционной способности свободных радикалов; так, в случае высокореакционноспособных алкильных радикалов цепи длинные, так как реакция происходит со многими молекулами, в случае же радикалов с низкой реакционной способностью, например арильных, радикал может не вступать в реакцию до тех пор, пока не столкнется с другим радикалом, поэтому цепи короткие или реакция носит нецепной характер. В любом цепном процессе существует множество вариантов роста и обрыва цепей, поэтому часто образуется много разных продуктов, которые бывает трудно определить кинетически [4].

Всем свободнорадикальным реакциям присущи некоторые общие характеристики:

1. Реакции в целом похожи независимо от того, происходят они в газовой или жидкой фазе, хотя сольватация свободных радикалов в растворе вызывает определенные различия [5].

2. Присутствие кислот или оснований, а также изменение полярности растворителей мало влияют на реакции, за исключением того, что неполярные растворители могут подавлять конкурирующие ионные реакции.

3. Реакции инициируются или ускоряются в условиях генерирования свободных радикалов, например в присутствии упомянутых выше пероксидов или при облучении. В последнем случае применимо понятие квантового выхода (т. 1, разд. 7.8). Квантовый выход может быть очень высоким, порядка 1000, если каждый квант света генерирует длинную цепь, или низким, как в случае нецепных процессов.

4. Скорость реакции уменьшается или реакция полностью подавляется в присутствии веществ, улавливающих свободные радикалы, например оксида азота(V), молекулярного кислорода или бензохинона. Эти вещества называют *ингибиторами*.

Настоящая глава посвящена реакциям свободнорадикального замещения. Свободнорадикальное присоединение к ненасыщенным системам и перегруппировки обсуждаются соответственно в гл. 15 и гл. 18 (т. 4). Многие окислительно-восстановительные реакции, рассматриваемые в гл. 19 (т. 4), включают свободнорадикальные механизмы. В книге опущены некоторые важные свободнорадикальные реакции, которые обычно дают низкие выходы чистых продуктов, например полимеризация и высокотемпературный пиролиз.

14.2. Механизмы реакций свободнорадикального замещения [6]

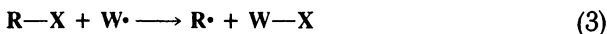
В реакции свободнорадикального замещения



первой стадией должно быть расщепление субстрата RX с образованием свободных радикалов $R\cdot$. Это может быть спонтанное расщепление:



или расщепление, вызванное облучением или нагреванием. Кроме того, часто расщепления как такового не происходит, а имеет место отрыв с образованием $R\cdot$



Радикал $W\cdot$ возникает при добавлении таких соединений, как пероксиды, которые спонтанно образуют свободные радикалы.

Подобные соединения называют *инициаторами*. Образовавшийся радикал $R\cdot$ может перейти в продукт двумя путями: путем отрыва



или путем взаимодействия с другим радикалом

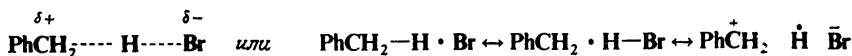


В реакциях со средней длиной цепи большая часть продукта образуется путем отрыва (4), а не путем рекомбинации (5). Стадии расщепления типа (2) обозначают S_{H1} (где n символизирует гомолитическое расщепление), а стадии отрыва типа (3) и (4) обозначают S_{H2} . Реакции можно классифицировать как реакции S_{H1} или S_{H2} на основании того, превращается ли RX в R по пути (2) или по пути (3) [7]. Большинство цепных реакций замещения следуют механизму (3), (4), (3), (4).... Если оба процесса, (3) и (4), энергетически выгодны (в худшем случае слегка эндотермичны, см. разд. 14.5 и 14.10), цепи достаточно длинные и реакции идут вполне гладко.

Известны радикалы, для которых переходное состояние в стадии отрыва носит некоторый полярный характер. Рассмотрим, к примеру, отрыв водорода от метильной группы толуола под действием атома брома. Предполагая, что переходное состояние линейно, можно представить его следующим образом:



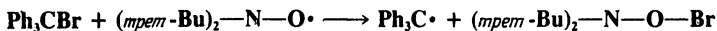
Поскольку бром более электроотрицателен по сравнению с углеродом, разумно допустить, что в переходном состоянии имеет место некоторое разделение зарядов, в результате чего на атоме галогена образуется частичный отрицательный заряд, а на атоме углерода — частичный положительный заряд. Иначе это можно представить с помощью канонических форм для данного переходного состояния. Полярный характер переходного состояния подтверждается тем, что электроноакцепторные



группы в *пара*-положении толуола (которые должны дестабилизировать положительный заряд) уменьшают скорость отрыва водорода бромом, тогда как электронодонорные группы повышают скорость этого процесса [8]. Однако, как и следовало ожидать, в данном случае заместители оказывают меньшее влияние ($\rho \approx -1,4$), чем в реакциях, где участвует полностью ионный интермедиат, например в реакции, протекающих по механизму S_N1 (см. т. 2, разд. 10.11). Другое доказательство полярных переходных состояний в радикальных реакциях отрыва приведено в разд. 14.5. В реакциях отрыва такими радикалами, как метил или фенил, полярные эффекты очень малы или полностью отсутствуют. Так, было показано, что на скорость отрыва водорода от замещенных по кольцу молекул толуола под действием метильного радикала относительно мало влияет наличие электронодонорных или электроноакцепторных заместителей [9]. Те радикалы (например, $Bg\cdot$), которые проявляют тенденцию отрывать электронообогатенные атомы водорода, называют *электрофильными радикалами*.

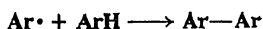
Если стадия $R-X \rightarrow R\cdot$ осуществляется при хиральном атоме углерода, почти всегда наблюдается рацемизация, поскольку свободные радикалы не сохраняют конфигурацию. Исключения составляют циклопропильные субстраты, для которых наблюдалось как обращение [10], так и сохранение [11] конфигурации, а также реакция (12), описанная в разд. 14.4.

Известны некоторые устойчивые соединения, имеющие неспаренные электроны и потому являющиеся свободными радикалами (т. 1, разд. 5.8). Если такие соединения используются в качестве растворителей, они могут промотировать гомолитическое расщепление слабой связи в молекуле растворенного вещества. Такой процесс называют *гомосольволизом* [12]. Примером служит реакция, происходящая при растворении бромотрифенилметана в ди-*трет*-бутиленнитроксида:



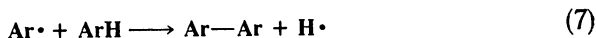
14.3. Механизмы реакций с ароматическими субстратами [13]

Если в реакции (1) R — ароматическая группа, реакция может идти по механизму простого отрыва, обсуждавшемуся выше, особенно в газовой фазе. Однако далеко не все реакции ароматических субстратов можно объяснить с помощью этого механизма. В таких реакциях, как 14-16, 14-19 и 14-20 (см. ниже), общая схема которых имеет вид

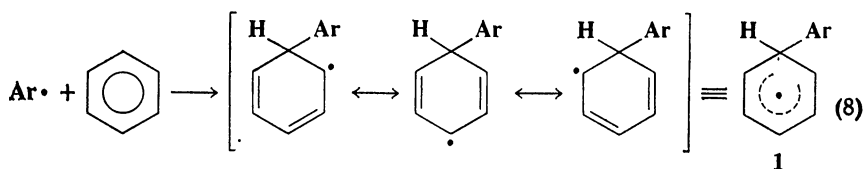


(6)

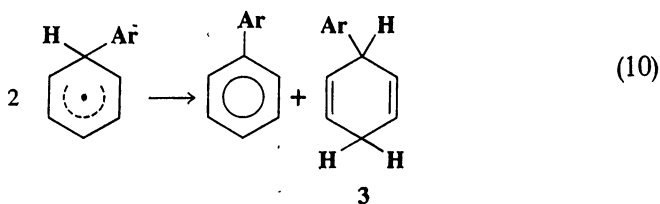
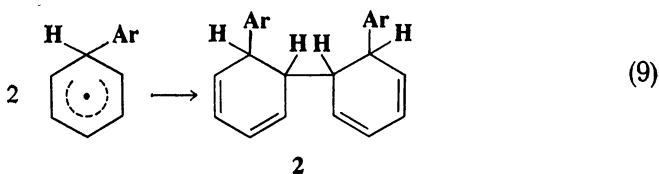
и которые происходят в растворах, соединение двух ароматических колец нельзя объяснить на основании простого отрыва



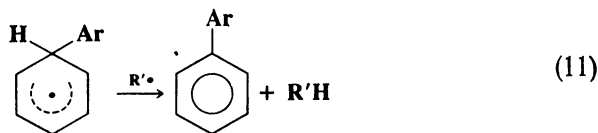
поскольку отрыв целой группы, такой, как фенил, свободным радикалом очень мало вероятен (см. разд. 14.4). Образование указанных продуктов можно объяснить с помощью механизма, аналогичного механизмам электрофильного и нуклеофильного ароматического замещения. В первой стадии радикал атакует кольцо подобно тому, как атакует электрофил или нуклеофил:



Интермедиат относительно устойчив благодаря резонансу. Реакция может оборваться тремя путями: путем простого сочетания (9), путем диспропорционирования (10)



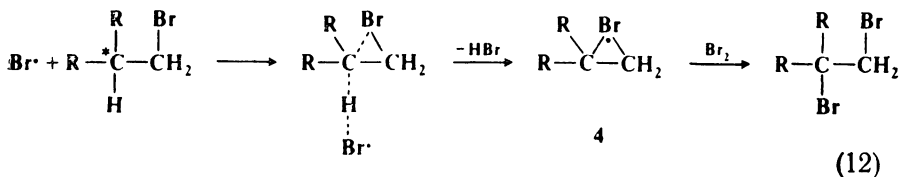
или путем отрыва (11) (в присутствии частицы $\text{R}'\cdot$, способной отрывать водород) [14]:



Соединение 2 представляет собой частично восстановленный кватерфенил. Конечно, сочетание необязательно должно происходить по положениям *орто*—*орто*, могут образоваться и другие изомеры. В пользу стадий (9) и (10) свидетельствует выделение соединений 2 и 3 [15], хотя обычно в условиях реакции дигидрофенилы, подобные 3, окисляются до соответствующих дифенилов. Другим доказательством в пользу этого механизма являются детектирование интермедиата 1 с помощью химически индуцированной динамической поляризации ядер (ХПЯ) [16] (см. т. 1, разд. 5.8), а также отсутствие изотопных эффектов, которые должны были бы наблюдаться, если бы лимитирующей была стадия (7), включающая расщепление связи Ag—H. В представленном механизме лимитирующая стадия (8) не включает потерю водорода. По аналогичному механизму идет реакция, в которой атакующим радикалом является HO• (реакция 14-5).

14.4. Участие соседних групп в свободнорадикальных реакциях

Показано, что в нескольких случаях стадии расщепления (2) и стадии отрыва (3) ускоряются в присутствии соседних групп. Фотолитическое галогенирование (реакция 14-1) обычно приводит к смеси многих продуктов, однако бромирование углеродной цепи, содержащей атом брома, происходит с высокой региоселективностью. При бромировании алкилбромидов замещение осуществляется на 84—94 % по атому углерода, соседнему с уже имеющимся в молекуле атомом брома [17]. Этот результат особенно удивителен, поскольку, как будет показано в разд. 14.5, положение, близкое к такой полярной группе, как бром, в действительности должно *дезактивироваться* за счет электронооттягивающего эффекта поля атома брома. Необычно высокая региоселективность объясняется механизмом, при котором отрыву (3) содействует соседний атом брома [18]:



Обычно радикал Br• отрывает водород от RH, давая R•. Если же в подходящем положении молекулы уже присутствует атом брома, он способствует процессу отрыва, образуя циклический интермедиат (*мостиковый свободный радикал 4*) [19]. В ко-

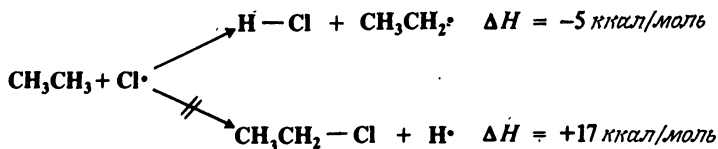
нечной стадии (очень сходной со стадией $R\cdot + Br_2 \rightarrow RBr + Br\cdot$) цикл разрывается. Если этот механизм верен, конфигурация замещенного атома углерода (отмеченного на схеме звездочкой) должна сохраняться. Это было подтверждено экспериментально: оптически активный 1-бromo-2-метилбутан давал 1,2-дибromo-2-метилбутан с сохранением конфигурации [18]. Более того, когда реакцию проводили в присутствии DBr , «возвращенный» 1-бromo-2-метилбутан оказался дейтерированным по положению 2 и его конфигурация также сохранялась [20]. Это могло произойти только в том случае, если часть имеющегося интермедиата 4 отрывает D от DBr . Имеются данные о том, что хлор также может образовывать мостиковые радикалы [21], хотя спектры ЭПР показывают, что мостик необязательно симметричный [22]. Еще более убедительные доказательства в пользу образования мостиковых структур с бромом получены при изучении изотопных эффектов и в других исследованиях [23]. Однако данные ХПЯ (т. 1, разд. 5.8) показывают, что метиленовые протоны в β -бромозтильном радикале неэквивалентны, по крайней мере в том случае, когда радикал входит в радикальную пару $[PhCOO\cdot \cdot CH_2CH_2Br]$, включенную в клетку растворителя [24]. Очевидно, в этих условиях радикал $BrCH_2CH_2\cdot$ не является симметричным мостиковым радикалом, но может входить в несимметричную мостиковую структуру. Мостиковые интермедиаты образуются также в реакции Хундиккера (реакция 14-39), если бром находится в подходящем положении, и в реакции отрыва атомов иода фенильным радикалом [26]. Эффект содействия соседних групп обнаружен также в реакциях расщепления (2) на примере распада сложных трет-бутиловых эфиров перкислот [27], где соседней группой была группа SR.

Приведенные выше данные поддерживают концепцию механизма с участием соседних групп для некоторых свободнорадикальных реакций замещения. Однако концепция анхимерного содействия в этих реакциях подвергалась критике в работах Теддера и сотр. [28] на основании результатов, полученных при бромировании в газовой фазе. Авторы разделили два явления: 1) взаимодействие между соседней группой и наполовину заселенной орбиталью у соседнего атома углерода (образование мостика) и 2) ускорение атаки за счет наличия такого мостика. Они полагают, что важным фактором может быть образование мостика, но не анхимерное содействие. Однако было показано, что при бромировании алкилбромидов эффект анхимерного содействия достигает величины 10^3 [29]. При бромировании алкилфторидов или алкилхлоридов ничего подобного не наблюдается.

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

14.5. Реакционная способность по отношению к алифатическим субстратам [30]

В цепной реакции стадией, определяющей, какой именно продукт должен образоваться, чаще всего является стадия отрыва. Под действием свободного радикала никогда не отрывается четырех- или трехвалентный атом [31] (за исключением реакций с участием напряженных систем, см. разд. 15.8) [32] и очень редко отрывается двухвалентный атом [33]. Как правило, происходит отрыв одновалентного атома, в органических соединениях это может быть водород или галоген. Например, при реакции этана с атомом хлора образуется не атом водорода, а этильный радикал:



Главная причина этого чисто *стерическая*. Одновалентный атом гораздо более открыт для атаки входящим радикалом, чем многовалентный атом. Другая причина заключается в том, что во многих случаях отрыв одновалентного атома энергетически более выгоден. Например, в приведенной выше реакции, по какому бы пути она ни пошла, рвется связь $\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$ ($D=98$ ккал/моль, см. табл. 5.3, гл. 5, т. 1), но в первом случае образуется связь $\text{H}-\text{Cl}$ ($D=103$ ккал/моль), а во втором случае связь $\text{C}_2\text{H}_5-\text{Cl}$ ($D=81$ ккал/моль). Таким образом, первая реакция предпочтительнее, поскольку она экзотермична на 5 ккал/моль ($98-103$), тогда как вторая эндотермична на 17 ккал/моль ($98-81$) [34]. Однако очевидно, что стерические факторы более важны, так как в тех случаях, когда ΔH не слишком отличается для двух возможных реакций, осуществляется процесс отрыва одновалентного атома.

Реакционная способность алифатических субстратов изучена главным образом на примерах, когда уходящей группой служит водород, а отрывающей частицей — атом хлора [35]. В таких реакциях каждый атом водорода в субстрате потенциально может быть замещен на хлор и обычно получается смесь продуктов. Однако отрывающий радикал в какой-то мере проявляет селективность и некоторые положения в молекуле теряют водород легче, чем другие. Рассмотрим направление атаки в нескольких типах соединений [36].

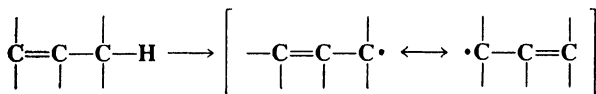
1. *Алканы.* В алканах под действием почти всех радикалов в первую очередь отрывается третичный атом водорода, затем вторичный. Эта последовательность соответствует порядку величин D для данных типов связи C—H (см. табл. 5.2, гл. 5, т. 1). Степень предпочтительности отрыва зависит от селективности отрывающего радикала и от температуры. Из данных табл. 14.1 [37] видно, что при повышенных температурах селективность уменьшается, как того и можно было ожидать. Влияние селективности радикала можно проследить на примере

Таблица 14.1. Относительная восприимчивость к атаке радикалом $\text{Cl}\cdot$ первичных, вторичных и третичных положений при 100 и 600°C в газовой фазе [37]

Температура, °C	Положения атома водорода		
	первичное	вторичное	третичное
100	1	4,3	7,0
600	1	2,1	2,6

сравнения атомов фтора и брома. Для первых соотношение продуктов отрыва первичного атома водорода и третичного составляет 1:1,4, тогда как для менее реакционноспособного брома это соотношение равно 1:1600. Характер селективности может меняться, если действуют стерические факторы, как в случае некоторых объемных радикалов. Например, при фотохимическом хлорировании изопентана в H_2SO_4 под действием N-хлорди-*трет*-бутиламина и N-хлоро-*трет*-бутил-*трет*-пентиламина первичные атомы водорода отрываются в 1,7 раза *быстрее* третичных [38]. В этом случае атакующие радикалы (ион-радикалы $\text{R}_2\text{NH}^{+\cdot}$, см. разд. 14.10) достаточно объемны, чтобы создать стерическое затруднение, которое становится главным фактором.

2. *Олефины.* При обработке хлором или бромом субстратов, молекулы которых содержат двойную связь, обычно происходит не замещение, а присоединение. В случае других свободных радикалов (и даже атомов хлора или брома, когда они действительно отрывают водород) всегда ясно, по какому положению происходит атака. Практически никогда не наблюдается отрыв винильных атомов водорода, тогда как аллильные атомы водорода отрываются намного легче, чем атомы водорода из



любых других положений в молекуле. Этот факт обычно объясняют [39] резонансной стабилизацией аллильного радикала. Можно предположить, что в подобных случаях должны происходить аллильные перегруппировки (см. т. 2, разд. 10.8) [40].

3. *Алкильные боковые цепи ароматических циклов.* Атака боковой цепи преимущественно происходит по α -положению относительно кольца. Это положение атакуется быстрее, чем первичный атом водорода, как активными радикалами (хлор, фенил), так и более селективными радикалами (бром), однако в случае активных радикалов атака бензильного положения происходит медленнее, чем третичных положений, а в случае селективных радикалов быстрее. Если при атоме углерода имеются две или три арильные группы, водород при том же атоме углерода активируется даже в большей степени, чем можно было бы ожидать на основании представлений о резонансе. Это положение можно проиллюстрировать следующими соотношениями скоростей отрыва [41]:

	Me—H	MeCH ₂ —H	Me ₂ CH—H	Me ₃ C—H	PhCH ₂ —H	Ph ₂ CH—H	Ph ₃ C—H
Br	0,0007	1	220	19 400	64 000	$1,1 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$
Cl	0,004	1	4,3	6,0	1,3	2,6	9,5

Однако для этих субстратов наблюдалось много аномальных результатов. Бензильное положение не всегда оказывается наиболее предпочтительным положением атаки. Единственное, что можно сказать с определенностью, это то, что *ароматические* атомы водорода редко отрываются, если в субстрате есть алифатические атомы водорода, которые и вступают в конкурентную реакцию (из табл. 5.3 в гл. 5 т. 1 видно, что величина D для связи Ph—H выше, чем для связи алкил—H). Для бензильных радикалов разработана шкала σ^* (аналогичная шкалам σ , σ^+ и σ^- , обсуждавшимся в т. 1, гл. 9) [42].

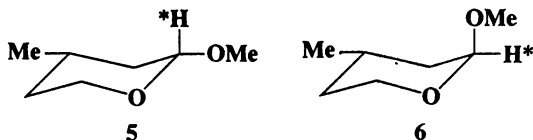
4. *Соединения, содержащие электроноакцепторные заместители.* При галогенировании электроноакцепторные группы существенно дезактивируют соседние положения. Соединения типа Z—CH₂CH₃ подвергаются преимущественной или исключительной атаке по β -положению, если Z=COOH, COCl, COOR, SO₂Cl или CX₃. Такие соединения, как уксусная кислота и ацетилхлорид, вообще не подвергаются атаке. Эта картина резко отличается от электрофильного галогенирования (т. 2, гл. 12, реакции 12-4—12-6), при котором замещается *только* α -положение. Дезактивация α -положения противоречит также ожидаемой устойчивости образующихся радикалов, которые должны были бы быть стабилизированы резонансом подобно аллильным и бензильным радикалам. Такое поведение является результатом образования полярного переходного состояния, рассмотренного в разд. 14.2. Галогены представляют собой

электрофильные радикалы и ищут положения с высокой электронной плотностью. Атом водорода при углероде, соседнем с электроноакцепторной группой, имеет низкую электронную плотность (из-за эффекта поля группы Z) и потому не подвержен атаке. Эта картина не характерна для других радикалов, не обладающих электрофильным характером. Например, такой практически неполярный радикал, как метил, не избегает положений, соседних с электроноакцепторными группами. Разница в поведении радикалов иллюстрируется сравнением относительных скоростей отрыва водорода от α - и β -атомов углерода пропионовой кислоты [43]:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—COOH}$		
$\text{Me}\cdot$	1	7.8
$\text{Cl}\cdot$	1	0.03

Некоторые свободные радикалы, например, *трет*-бутил [44], бензил [45] и циклопропил [46], являются *нуклеофильными* (они склонны отрывать атомы водорода с пониженной электронной плотностью). Фенильный радикал, по-видимому, обладает нуклеофильным характером в незначительной степени [47]. В случае длинных углеродных цепей эффект поля передается по цепи, β -положение также оказывается дезактивированным для атаки галогеном, хотя и намного меньше, чем α -положение. Как отмечалось в разд. 14.2, отрыв α -водорода от замещенных в кольце молекул толуола можно коррелировать с помощью уравнения Гаммета. Аналогичная корреляция с величинами σ_1 Тафта (т. 1, разд. 9.3) найдена для отрыва водорода от замещенных адамантанов электрофильным радикалом $\cdot\text{CCl}_3$ [48].

5. *Стереoeлектронные эффекты*. Пример электронного эффекта приводился в т. 2, разд. 10.9. Показано, что такие эффекты очень важны при отрыве водорода от атома углерода, соседнего со связью C—O или C—N . В этих случаях водород намного легче отрывается от атомов углерода, связь C—H которых образует сравнительно небольшой двугранный угол ($\sim 30^\circ$) с орбиталью неспаренного электрона O или N, чем от атомов углерода с большим двугранным углом ($\sim 90^\circ$). Например, в соединении **5** водород отрывается почти в 8 раз быстрее,

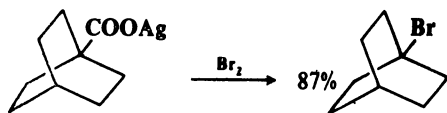


чем в соединении 6 (эти атомы водорода отмечены звездочками) [49].

Отрыв галогена изучен меньше [50]; известно, что способность галогенов к отрыву уменьшается в ряду: $RI > RBr > RCl \gg RF$.

14.6. Реакционная способность положений в голове моста мостиковых систем [51]

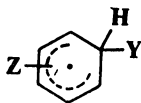
Известно много реакций свободнорадикального замещения при атоме углерода в голове моста мостиковых систем, например:



Приведенная ниже реакция 14-39 [52] демонстрирует, что свободный радикал не обязательно должен быть плоским. Однако при обработке норборнана сульфурилхлоридом и бензоилпероксидом в качестве основного продукта получается 2-хлорнорборнан, хотя положение в голове моста третичное [53]. Итак, свободнорадикальное замещение в голове моста возможно, но оно не является преимущественным, по-видимому, из-за стерического напряжения в молекуле [54].

14.7. Реакционная способность ароматических субстратов

Свободнорадикальное замещение при ароматическом атоме углерода редко происходит по механизму, в котором отрыв водорода сопровождается образованием арильного радикала. Подход к рассмотрению реакционной способности в этом случае аналогичен подходу, использованному в гл. 11 (т. 2) и гл. 13: необходимо знать, какое положение кольца будет атаковано, чтобы образовался интермедиат вида



Очевидно, что эту информацию можно получить путем проведения реакций с различными группами Z и анализа процентного содержания *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров в продукте, как

это часто делается при исследовании реакций электрофильного замещения. Однако для свободнорадикальных реакций замещения точность этого метода очень низка из-за множества побочных реакций. Например, *орто*-положение может быть более реакционноспособным, чем *пара*-положение, но при этом интермедиат, образующийся при атаке *пара*-положения, переходит в продукт, а интермедиат, образующийся при атаке *орто*-положения, вступает в побочную реакцию. Тогда анализ относительного содержания трех продуктов не дает истинного представления о том, какое положение более восприимчиво к атаке. Тем не менее можно сделать некоторые обобщения, хотя трактовка их весьма противоречива [55]:

1. Все заместители повышают реакционную способность в *орто*- и *пара*-положениях по сравнению с незамещенным бензолом, причем независимо от того, являются ли они электронодонорными или электроноакцепторными группами.

2. Реакционная способность в *мета*-положении обычно близка к реакционной способности незамещенного бензола и может лишь незначительно отклоняться в ту или другую сторону. Вместе с предыдущими фактами это означает, что все заместители являются активирующими и *орто* — *пара*-направляющими и никакие заместители не являются дезактивирующими или *мета*-направляющими (преимущественно).

3. Реакционная способность в *орто*-положениях обычно несколько выше, чем в *пара*-положениях, за исключением случаев, когда объемные группы понижают реакционную способность *орто*-положения по стерическим причинам.

4. В условиях непосредственной конкуренции электроноакцепторные группы оказывают несколько большее влияние, чем электронодонорные. Арирование *пара*-дизамещенных соеди-

Таблица 14.2. Факторы парциальной скорости для атаки замещенных бензолов фенильными радикалами, генерированными из Bz_2O_2 (реакция 14-19) [57]

Z	Факторы парциальной скорости		
	<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
H	1	1	1
NO ₂	5,50	0,86	4,90
CH ₃	4,70	1,24	3,55
CMe ₃	0,70	1,64	1,81
Cl	3,90	1,65	2,12
Br	3,05	1,70	1,92
MeO	5,6	1,23	2,31

нений $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$ показывает, что при увеличении электроноакцепторной способности группы X (при одном и том же Y) возрастает степень замещения в *орто*-положении к группе X [56], что коррелирует с константами $\sigma_{\text{пара}}$ Гаммета для групп X.

5. Влияние заместителей намного меньше, чем в реакциях электрофильного или нуклеофильного замещения, поэтому факторы парциальной скорости невелики (см. т. 2, разд. 11.8). Факторы парциальной скорости для некоторых групп приведены в табл. 14.2 [57].

6. Хотя в большинстве реакций свободнорадикального замещения в ароматическом ряду уходящей группой является водород, в некоторых случаях наблюдается *ипсо*-атака (т. 2, разд. 11.5) и *ипсо*-замещение (при котором уходящими группами служат, например, Br, NO_2 или CH_3CO) [58].

Следует помнить, что в случае *альтернантных углеводов* направление атаки одинаково для реакций электрофильного, нуклеофильного и свободнорадикального замещения (см. т. 2, разд. 11.8).

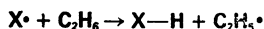
14.8. Реакционная способность атакующего радикала [59]

Как отмечалось в разд. 14.5, некоторые радикалы оказываются более селективными, чем другие. Так, атом брома настолько селективен, что если в субстрате имеются только первичные атомы водорода, как в неопентане или *трет*-бутилбензоле, то реакция протекает очень медленно или вообще не идет; в то же время изобутан можно селективно бромировать до *трет*-бутилбромида с высоким выходом. Однако толуол реагирует с атомами брома почти мгновенно. Бромирование других алкилбензолов, например этилбензола и кумола, происходит исключительно по α -положению [60], что указывает на селективность Br $\cdot$. Энергия диссоциации (D) связи C—H более важна для радикалов с низкой реакционной способностью, чем для высокорекреационноспособных радикалов, из-за большей степени разрыва связи в переходном состоянии. Так, по сравнению с хлором бром проявляет большую склонность к атаке α -положения по отношению к электроноакцепторной группе, поскольку энергия связи C—H в этом положении ниже, чем в других положениях молекулы.

Некоторые свободные радикалы, например, трифенилметильный радикал, обладают столь низкой реакционной способностью, что практически не могут оторвать водород от субстрата. Некоторые наиболее распространенные свободные радикалы приведены в табл. 14.3 в порядке, приблизительно соответствующем их реакционной способности [61].

Таблица 14.3. Некоторые распространенные радикалы в порядке уменьшения реакционной способности

Величины E представляют энергию активации для реакции [61]



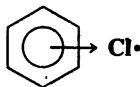
изо-Pr· менее активен, чем Me·, а *трет*-Bu· еще менее активен [62]

Радикал	E , ккал/моль	Радикал	E , ккал/моль
F·	0,3	H·	9,0
Cl·	1,0	Me·	11,8
MeO·	7,1	Bг·	13,2
CF ₃ ·	7,5		

Замечено, что некоторые свободные радикалы проявляют электрофильные свойства (например, радикал хлора), а другие — нуклеофильные свойства (например, *трет*-бутильный радикал). Следует иметь в виду, что эти свойства относительно слабо выражены по сравнению с электрофильностью положительно заряженного иона или нуклеофильностью отрицательно заряженного иона. Свободные радикалы преимущественно обладают нейтральным характером независимо от того, проявляют ли они склонность к электрофильному или к нуклеофильному поведению.

14.9. Влияние растворителя на реакционную способность [63]

Как уже говорилось, растворитель обычно оказывает незначительное влияние на свободнорадикальные реакции замещения в отличие от ионных реакций; действительно, очень часто реакции в растворах по своему характеру очень сходны с теми же реакциями в газовой фазе, где растворитель вообще отсутствует. Однако в некоторых случаях растворитель может вызывать ощутимые различия. Так, при хлорировании 2,3-диметилбутана в алифатических растворителях образуется около 60 % $(CH_3)_2CHCH(CH_3)CH_2Cl$ и 40 %, $(CH_3)_2CHCCl(CH_3)_2$, тогда как в ароматических растворителях соотношение этих продуктов становится равным 10 : 90 [64]. Эти результаты объясняются образованием комплекса между ароматическим растворителем и атомом хлора



что делает хлор менее реакционноспособным и более селективным [65]. Эффект такого типа не наблюдается в тех случаях, когда разница в способности отрывать уходящую группу вызвана эффектом поля электроноакцепторных групп (разд. 14.5). В этих случаях ароматические растворители не вызывают заметных изменений [66]. Комплекс 7 представляет собой короткоживущую частицу, которую удалось обнаружить с помощью видимого спектра при импульсном радиолизе раствора бензола в CCl_4 [67]. Сообщалось также и о различиях, вызванных растворителем, в реакциях других радикалов [68]. Некоторые аномальные результаты, полученные при хлорировании боковых цепей ароматических соединений (разд. 14.5), также можно объяснить образованием подобных комплексов, но не с растворителем, а с реагирующей частицей [69].

РЕАКЦИИ

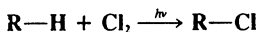
В настоящей главе реакции классифицированы по типу уходящей группы. Наиболее распространенными уходящими группами являются водород и азот (из иона диазония), они и рассматриваются в первую очередь [70].

14.10. Водород в качестве уходящей группы

А. Замещение на галоген

14-1. Галогенирование при алкильном атоме углерода.

Галогенирование или галогено-де-гидрирование



Алканы можно хлорировать или бромировать при обработке хлором или бромом при облучении видимым или ультрафиолетовым светом [72]. Реакция применима также к алкильным цепям, содержащим много функциональных групп. Реакция носит общий характер и потому мало пригодна в синтетических целях: в ходе реакции не только происходит замещение практически у каждого алкильного атома углерода, но и ди- и полихлорозамещение даже при большом молярном соотношении субстрата к галогену. При наличии в субстрате функциональных групп в силу вступают принципы, изложенные в разд. 14.5; преимущественно замещение происходит в α -положения к ароматическому кольцу, тогда как замещение в α -положениях к электроноакцепторным группам наименее вероятно. Атака преимущественно направлена на третичные атомы углерода,

атака первичных атомов углерода наименее вероятна. Очень легко атакуются α -положения к группе OR. Тем не менее почти всегда получается смесь продуктов. Эту картину можно противопоставить региоселективности электрофильного галогенирования (т. 2, реакции 12-4—12-6), которое всегда происходит по α -положению к карбонильной группе (за исключением тех случаев, когда реакция катализируется AgSbF_6 , см. ниже). Конечно, если нужна смесь хлоридов, реакция вполне удовлетворительна и представляет значительный интерес с точки зрения промышленного применения. Применительно к получению чистых соединений реакция хлорирования ограничена субстратами, которые имеют только один тип способного к замещению водорода, например, этан, циклогексан, неопентан. Чаще всего используют субстраты, молекулы которых содержат метильные группы при ароматическом цикле, так как известен ряд случаев, когда атомы галогена замещают водород ароматического кольца [73]. Замещение по кольцу осуществляется в присутствии катализаторов, образующих положительно заряженные ионы (т. 2, реакция 11-12). Кроме смеси алкилгалогенидов образуются также следы других продуктов, включая газообразный водород, олефины, высшие и низшие алканы и их галогенпроизводные.

Атом брома намного селективнее, чем атом хлора. Как указывалось в разд. 14.8, часто удается селективно бромировать третичные положения [74]. Если реакция может идти по механизму с участием соседних групп (разд. 14.4), региоселективность существенно повышается.

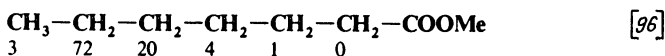
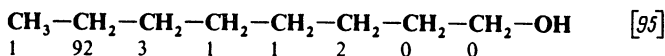
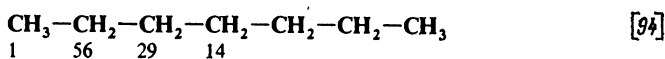
Как уже отмечалось, галогенирование обычно проводят хлором или бромом. Фтор [75] используют значительно реже, поскольку он слишком реакционноспособен и реакцию трудно контролировать [76]. Под действием фтора углеродные цепи часто разрываются, образуя осколочные фрагменты; эта побочная реакция иногда наблюдается и при хлорировании. Разработан метод фторирования с помощью фторокситрифторометана и УФ-облучения [77]. Например, этим методом из циклогексана получают 44 %, фтороциклогексана (растворитель — CFCl_3 , -78°C). В отсутствие УФ-облучения CF_3OF фторирует третичные положения некоторых молекул с хорошими выходами и с высокой региоселективностью [78]. Например, адамантан дает 75 %, фтороадамантана. Высокорегиоселективным реагентом для фторирования третичных положений является также F_2 , разбавленный азотом, при -70°C [79]. По-видимому, эти реакции идут по электрофильному, а не по свободнорадикальному механизму (см. ниже).

Галогенирование иодом можно осуществить, используя активирующее облучение УФ-светом с длиной волны 184,9 нм

[80], но реакции иодирования проводят редко главным образом из-за того, что образующийся HI восстанавливает алкилиодид. Под действием *трет*-BuOI, генерируемого *in situ* из HgI₂ и *трет*-BuOCl, иодирование можно осуществить с выходами от низких до умеренных [81].

Описано использование многих других галогенирующих агентов, среди которых наиболее распространен сульфурилхлорид SO₂Cl₂ [82]. Этот реагент более удобен, чем сам хлор, и обеспечивает более высокую скорость реакции. Смесь Br₂ и HgO оказалась более активным бромлирующим агентом, чем чистый бром [83]. Считают, что истинным бромлирующим агентом в этом случае является монооксид брома Br₂O. Широко применяются и другие галогенирующие агенты: N-бромосукцинимид (реакция 14-2), CCl₄, N-хлорфталимид [84], дихлоромонооксид Cl₂O [85], BrCCl₃ [86], PCl₅ [87], фосген, *трет*-бутилгипобромит [88] и гипохлорит [89], N-галогеноамины и серная кислота [90], трихлорометансульфохлорид и трихлорометансульфобромид [91]. Во всех этих случаях необходим катализатор, инициирующий цепную реакцию; с этой целью обычно используют пероксиды или УФ-облучение.

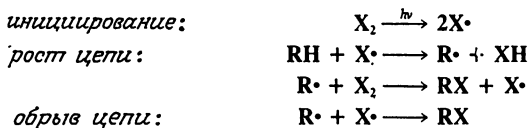
При хлорировании N-галогеноамины и серной кислотой (в условиях катализа ультрафиолетом или ионами металлов) селективность намного выше, чем в реакциях с другими реагентами [90]. В частности, алкильные цепи хлорируются с высокой региоселективностью по положению, соседнему с концом цепи (положение ω—1) [92]. Некоторые типичные значения селективности приведены ниже [93]:



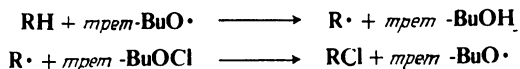
Кроме того, реакции ди- и полихлорирования наблюдаются в значительно меньшей степени. Дикарбоновые кислоты подвергаются хлорированию преимущественно по среднему положению цепи [97], адамантан и бицикло[2.2.2]октан — по положениям в голове моста [98]. Причины высокой специфичности по отношению к положению ω—1 не совсем ясны [93]. Под действием PCl₅ алкилбромиды можно региоселективно хлорировать по атому углерода, соседнему с углеродом, замещенным бромом, получая вицинальные бромохлориды [99]. При обработке MoCl₅ алкилхлориды превращаются в вицинальные дихлориды

[100]. Региоселективное хлорирование по некоторым положениям стероидных колец описано на примере реакции 19-2 (т. 4).

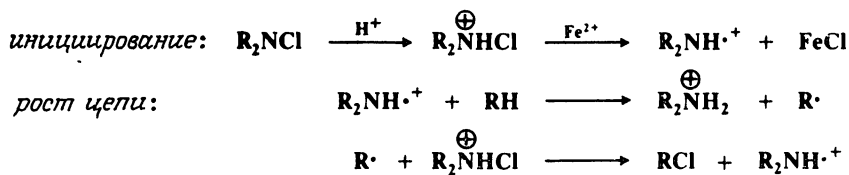
Почти во всех случаях галогенирование происходит по цепному радикальному механизму [101]:



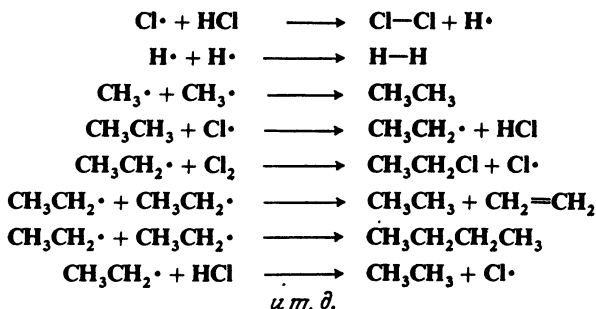
При использовании в качестве реагентов галогенов инициирование происходит, как показано выше. С другими реагентами происходит аналогичное расщепление, катализируемое облучением или чаще пероксидами, за которым следуют стадии роста цепи, не обязательно включающие отрыв уходящей группы галогеном. Например, стадии роста цепи при хлорировании *трет*-BuOCl имеют вид [102]:



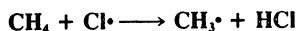
При галогенировании N-галогеноаминами отрывающими радикалами служат аминиевые катион-радикалы $\text{R}_2\text{NH}^{\cdot+}$ (см. т. 2, описание реакции 11-6) и механизм реакции можно представить следующим образом (при инициировании ионами Fe^{2+}) [90]:



Механизм сходен с механизмом реакции Гофмана — Лёфлера (т. 4, реакция 18-44). Показанные выше стадии роста цепи прямо приводят к главным продуктам (RX и HX), однако в реакции возможно много других стадий роста цепи, приводящих к другим продуктам. Точно так же только одна, показанная выше стадия обрыва цепи приводит к продукту RX, однако любые два радикала могут рекомбинировать. Таким образом, в результате могут образовываться такие продукты, как водород, высшие алканы, алкилгалогениды (имеется в виду хлорирование метана, но аналогичные процессы можно представить и для других субстратов):



В случае метана лимитирующей является стадия



о чем свидетельствует наблюдаемый при 0°C изотопный эффект, равный 12,1 [103]. Для хлорирования характерна очень большая длина цепей, обычно от 10^4 до 10^6 стадий роста предшествуют стадии обрыва.

Порядок реакционной способности галогенов можно объяснить на основании рассмотрения энергетических данных. Ниже приведены величины ΔH (в ккал/моль) для двух главных стадий роста цепи при галогенировании метана:

	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
CH ₄ + X· → CH ₃ · + HX	-32	+1	+17	+33
CH ₃ · + X ₂ → CH ₃ X + X·	-72	-26	-24	-20

Величина D для связи CH₃—H во всех случаях одинакова и составляет 104 ккал/моль; величины D для остальных связей даны в табл. 14.4 [104]. Фтор настолько реакционноспособен [105], что для реакции не требуется ни УФ-облучение, ни какие-

Таблица 14.4. Величины D для некоторых связей

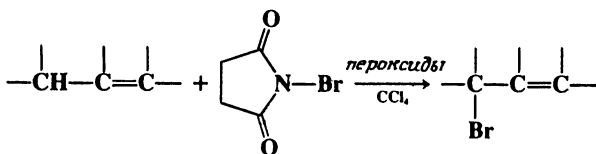
Связь	D , ккал/моль	Связь	D , ккал/моль	Связь	D , ккал/моль
H—F	136	F—F	37	CH ₃ —F	109
H—Cl	103	Cl—Cl	58	CH ₃ —Cl	84
H—Br	87	Br—Br	46	CH ₃ —Br	70
H—I	71	I—I	36	CH ₃ —I	56

либо другие инициаторы (суммарная величина ΔH равна -104 ккал/моль) [106], тогда как бром и иод практически не реагирует с метаном. Вторая стадия во всех случаях экзотермическая, но поскольку она может произойти только после первой стадии, то для Br_2 и I_2 она оказывается энергетически невыгодной. Очевидно, что самым важным фактором, определяющим порядок уменьшения реакционной способности галогенов в ряду $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$, является уменьшение силы связи HX в ряду $\text{HF} > \text{HCl} > \text{HBr} > \text{HI}$. Повышение реакционной способности вторичных и третичных положений согласуется с уменьшением величин D для связи $\text{R}-\text{H}$ в порядке: первичная $>$ вторичная $>$ третичная (см. т. 1, гл. 5, табл. 5.3). (Следует заметить, что при хлорировании стадия 1 экзотермична практически для всех других субстратов, кроме метана, поскольку большинство алифатических связей $\text{C}-\text{H}$ более слабые, чем связи $\text{C}-\text{H}$ в метане.)

В условиях катализа AgSbF_6 бромирование и хлорирование алканов и циклоалканов может происходить также по электрофильному механизму [107]. Об электрофильном фторировании говорилось выше.

OS, II, 89, 133, 443, 549; III, 737, 788; IV, 807, 921, 984; V, 145, 221, 328, 504, 635, 825; 50, 33; 51, 73; 59, 195. См. также: OS, V, 921.

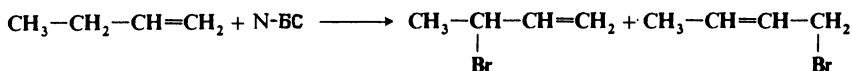
14-2. Аллильное галогенирование.



Приведенная реакция представляет в сущности частный случай реакции 14-1, но она имеет и самостоятельное значение и потому рассматривается отдельно [108]. Галогенирование олефинов по аллильному положению можно осуществить под действием многих реагентов, из которых чаще всего используется N-бромосукцинимид (N-БС) [109]. В этом случае процесс носит название реакции Воля — Циглера, или бромирования по Волю — Циглеру. Для реакции применяют неполярные растворители, обычно CCl_4 . Из других N-бромоамидов использовались различные N-бромогидантоины и N-бромокапролактамы [110]. Аллильное хлорирование изучено в гораздо меньшей степени, оно проводилось под действием N-хлоросукцинимиды, N-хлоро-N-циклогексилбензолсульфамида [111] или трет-бутилгипохлорита [112]. При использовании других реагентов в реакции

необходимо применять инициатор, обычно это пероксиды или реже УФ-облучение.

Как правило, реакция специфична относительно аллильного положения и продукт получается с высоким выходом. Однако, если промежуточно образующийся аллильный радикал несимметричен, может наблюдаться аллильный сдвиг и в результате образуется смесь двух возможных продуктов, например:



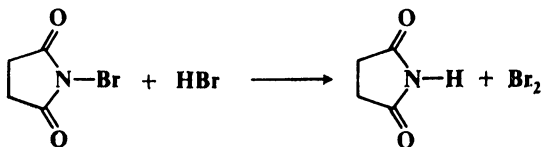
Если при двойной связи имеются два разных α -положения, как, например, в $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, водород у вторичного атома углерода замещается легче, чем у первичного. Относительная реакционная способность водорода при третичном атоме углерода не ясна, хотя описано много реакций замещения при третичном аллильном положении [113]. Удастся провести бромирование с обеих сторон от двойной связи [114]. Благодаря электроакцепторным свойствам брома второй атом брома легче присоединяется с другой стороны двойной связи, а не в α -положение к первому атому брома.

N-Бромосукцинимид оказывается также высокорегioseлeктивным бромлирующим агентом относительно других положений, в том числе α -положений к карбонильной группе, к тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$, к атому бора [115] (см. т. 4, реакция 18-26) и к ароматическому кольцу (бензильное положение). Когда в одной молекуле имеются и двойная и тройная связи, замещение преимущественно происходит по α -положению к тройной связи [116]. Показано, что региоселективность N-Br можно существенно повысить, меняя растворитель [117].

То, что механизм аллильного бромирования носит свободно-радикальный характер, было показано Даубеном и МакКоем [118], которые нашли, что реакция очень чувствительна к свободнорадикальным инициаторам и ингибиторам и не происходит в отсутствие хотя бы следов инициатора. В последующих работах было показано, что частицей, которая действительно отрывает водород от субстрата, является атом брома [119]. Реакция инициируется малыми количествами радикала $\text{Br}\cdot$; как только он образуется, главные стадии роста цепи имеют вид:

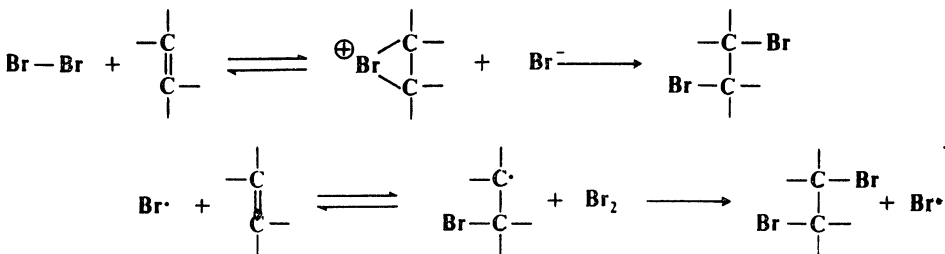


Молекулярный бром образуется в результате быстрой ионной реакции между N-Br и HBr, выделяющимся в стадии 1:



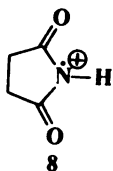
Таким образом, функции N-БС сводятся к обеспечению источника Br_2 в низкой стационарной концентрации и к использованию выделяющегося в стадии 1 HBr [120]. В пользу этого механизма свидетельствует тот факт, что N-БС и Br_2 проявляют близкую селективность [121]; кроме того, различные N-бромомиды также имеют близкую селективность [122], что согласуется с гипотезой о том, что в каждом случае реагирующей является одна и та же частица [123].

Может возникнуть вопрос, почему же Br_2 , если он является реагирующей частицей, не присоединяется по двойной связи либо по ионному, либо по свободнорадикальному механизму (см. реакцию 15-27). По-видимому, причиной служит низкая концентрация брома. При бромировании двойной связи только один атом атакующей молекулы брома связывается с субстратом независимо от того, по какому механизму происходит присоединение, по электрофильному или свободнорадикальному:



Второй атом брома поставляется другой бромосодержащей молекулой или ионом. Если концентрация брома достаточно низка, вероятность того, что подходящая частица окажется в непосредственной близости от интермедиата, очень мала. В любом случае интермедиат возвращается в исходное состояние, что открывает путь конкурентной реакции аллильного замещения. Если это рассуждение справедливо, должна существовать возможность бромирования олефина по аллильному положению без конкурентного присоединения даже в отсутствие N-БС или других аналогичных агентов, если поддерживать очень низкую концентрацию брома и удалять HBr по мере образования, с тем чтобы подавить конкурентную стадию присоединения. Это было подтверждено экспериментально [124].

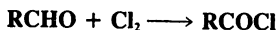
В полярных растворителях механизм может быть совершенно другим, включающим электрофильную атаку ионом Br^+ . В протонирующих растворителях отрывающей частицей может служить протонированный радикал 8 [125]



Аллильное хлорирование проводилось под действием N-хлоросукцинимиды в присутствии таких катализаторов, как арилселенилхлориды ArSeCl , арилдиселениды ArSeSeAr или TsNSO [126]. При использовании селеновых катализаторов с высокими выходами получались перегруппированные аллилхлориды; при использовании TsNSO образовывались неперегруппированные аллилхлориды с низким выходом. Свободнорадикальный механизм в этих реакциях маловероятен.

OS, IV, 108; V, 825; 56, 49.

14-3. Галогенирование альдегидов.



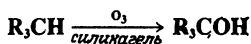
Альдегиды можно прямо превратить в ацилхлориды при обработке хлором; однако реакция происходит только с альдегидами, не содержащими α -водорода, и даже в этих случаях не всегда успешно. При наличии водорода в α -положении альдегида имеет место α -галогенирование (т. 2, реакция 12-4). В качестве источников хлора использовались также SO_2Cl_2 [127] и *трет*- BuOCl [128]. По-видимому, реакции идут по механизмам свободнорадикального типа. Под действием $\text{N}_2\text{-BC}$ (и УФ-облучения) [129] альдегиды превращают в ацилбромиды.

OS, I, 155.

Б. Замещение на кислород

14-4. Гидроксирование при алифатическом атоме углерода.

Гидроксирование или гидрокси-де-гидрирование [130]

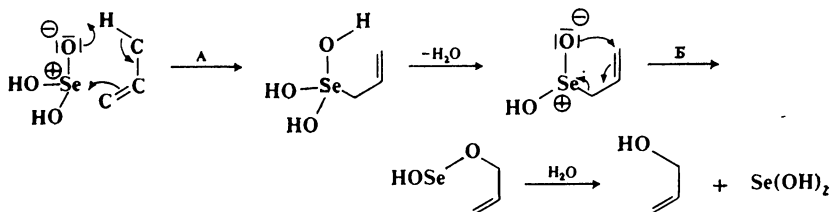


Соединения, содержащие поддающиеся окислению связи

C—H , можно превратить в спирты [131]; практически это относится к третичным связям C—H , так что в результате реакции получают третичные спирты. Отчасти это связано с тем, что третичные связи C—H более чувствительны к свободнорадикальной атаке, а отчасти с тем, что вторичные и первичные спирты окисляются далее под действием участвующих реагентов. Наилучший метод проведения реакции включает использование озона в качестве окислителя и субстрата, адсорбированного на силикагеле [132], при этом продукт получается с выходом до 99 %. В качестве окислителей применяют также хромовую кислоту [133], щелочной раствор перманганата [134], некоторые пербензойные кислоты [135] и перуксусную кислоту в сочетании с УФ-облучением [136], однако эти реагенты часто дают более низкие выходы. Под действием 30 %-ного водного H_2O_2 в трифтороуксусной кислоте алканы и циклоалканы окисляются по вторичным положениям, давая смесь спиртов и трифторацетатов [137]. Под действием этого реагента дальнейшее окисление спиртов не происходит и в продуктах реакции кетоны не обнаружены. Как и при хлорировании N-галогеноаминами и серной кислотой (см. реакцию 14-1), реакция преимущественно происходит по положению $\omega-1$.

При использовании хромовой кислоты реакция, вероятно, идет по следующему механизму: ион Cr^{6+} отрывает водород, давая радикал $\text{R}_3\text{C}\cdot$, который удерживается в клетке растворителя вблизи образовавшегося иона Cr^{5+} . Две эти частицы рекомбинируют, давая $\text{R}_3\text{COCr}^{4+}$, гидролизующийся до спирта. Такой механизм предполагает сохранение конфигурации, что чаще всего и наблюдается в действительности [138]. При окислении перманганатом конфигурация также преимущественно сохраняется; для этого случая был предложен аналогичный механизм [139].

При обработке соединений, содержащих двойную связь, диоксидом селена группа OH вводится в аллильное положение (см. т. 4, реакцию 19-16) [140]. Реакция обычно сопровождается аллильными перегруппировками. Имеются указания на то, что механизм реакции не включает образование свободных радикалов, но две стадии (А и Б) представляют собой перициклические реакции [141]:



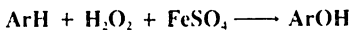
Стадия А аналогична ен-реакции 15-16, а стадия Б представляет собой [2,3]-сигматропную перегруппировку (см. т. 4, реакцию 18-39). В присутствии каталитических количеств SeO_2 реакцию можно провести с *трет*-бутилгидропероксидом [142]. При этом пероксид реокисляет $\text{Se}(\text{OH})_2$ и истинным реагентом служит SeO_2 . При таком методе облегчается обработка реакционной смеси, но в случае циклических соединений с двойной связью образуется значительное количество побочных продуктов [143]. При введении в реакцию алкинов обычно получают продукты α, α' -дигидроксилирования [144].

Кетоны и сложные эфиры подвергаются гидроксигированию путем обработки соответствующих енолятов (получаемых при добавлении кетонов или сложных эфиров к литийдиизопропиламиду) молибденопероксидным реагентом (MoO_5 — пиридин — ГМФТА) в смеси тетрагидрофуран — гексан при -70°C [145] или путем окисления соответствующих триметилсилиловых эфиров енолов *м*-хлоропербензойной кислотой [146] или смесью тетраоксид осмия — *N*-метилморфолин — *N*-оксид [147]. В обоих методах выходы получаются от умеренных до высоких. Под действием молекулярного кислорода еноляты амидов и сложных эфиров [148] и енаминовые производные кетонов [149] можно превратить в α -гидроксипроизводные. Метод с использованием MoO_5 применим также к некоторым нитрилам [145].

Кетоны можно α -гидроксигировать, минуя стадию превращения в еноляты, обрабатывая их *о*-иодозобензойной кислотой [149а] или фенилиодозоацетатом $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ в растворе NaOH в метаноле [150]; выходы при этом обычно хорошие. Последний реагент был также использован для гидроксигирования сложных эфиров карбоновых кислот.

OS, IV, 23; 56, 25; 59, 176.

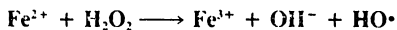
14-5. Гидроксигирование по ароматическому атому углерода [152].



Для гидроксигирования ароматических колец используется реактив Фентона, представляющий собой смесь пероксида водорода и сульфата железа(II) [153, 154]; однако из-за побочного образования диариллов выходы основного продукта обычно низкие. Из других реагентов известны H_2O_2 и ион титана(III), H_2O_2 в смеси SbF_5 — HF [155], смесь ионов железа(II), кислорода, аскорбиновой кислоты и этилентетрааминотетрауксусной кислоты (реактив Уденфренда) [156], α -азогидропероксиды $\text{ArN}=\text{NCHPhOON}$ [157], O_2 и KOH в жидком аммиаке [158],

а также различные перкислоты, например перазотистая и трифтороперкусусная кислота.

Механизму реакций с реактивом Фентона посвящено много исследований; установлено, что свободные арильные радикалы (образующиеся в процессах типа $\text{HO}\cdot + \text{ArH} \rightarrow \text{Ar}\cdot + \text{H}_2\text{O}$) не являются интермедиатами и механизм в сущности аналогичен описанному в разд. 14.3, где атакующей частицей является $\text{HO}\cdot$, образующаяся по реакции [159]

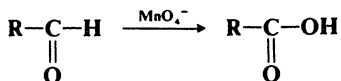


Лимитирующей является стадия образования $\text{HO}\cdot$, а не ее реакция с ароматическим субстратом.

Еще один процесс гидроксилирования, называемый *реакцией Эльбса* [160], заключается в окислении фенолов в *n*-дифенолы под действием персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в щелочной среде [161]. Окисление первичных, вторичных или третичных ароматических аминов приводит преимущественно или исключительно к *орто*-производным; если же оба *орто*-положения заняты, образуется *пара*-изомер. Реакция с аминами носит название *окисления по Бойлэнду — Симсу*. Как с фенолами, так и с аминами выходы обычно не превышают 50 %. Механизм реакции окончательно не выяснен, но вполне возможно, что он включает атаку кислорода или азота ионом $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ и последующую перегруппировку, приводящую к образованию соответствующих продуктов [162].

См. также реакции 11-31 (т. 2) и 13-20.

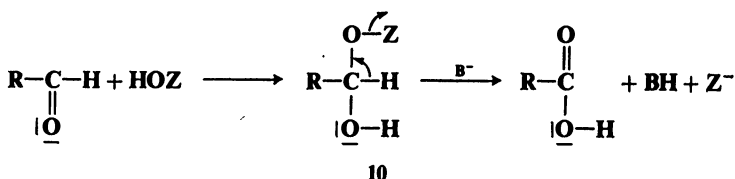
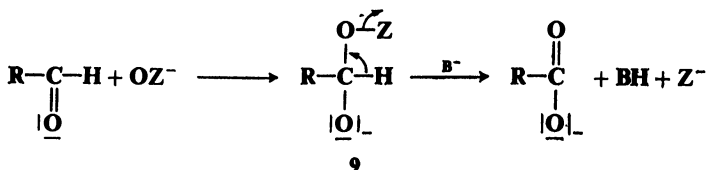
14-6. Окисление альдегидов до карбоновых кислот.



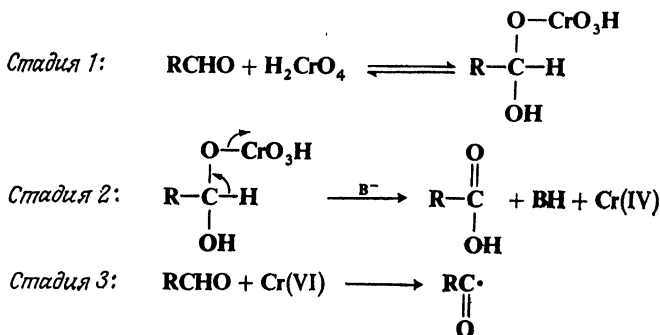
Окисление альдегидов до карбоновых кислот — одна из самых распространенных реакций окисления в органической химии [163]; ее проводят со многими окислителями, из которых чаще всего используют перманганат в кислой, щелочной или нейтральной среде, хромовую кислоту или бром. Специфическим окислителем для альдегидов, с трудом атакующим другие группы, является оксид серебра. Для обнаружения альдегидов пользуются растворами Бенедикта и Фелинга [164], однако этот метод окисления непригоден в препаративных целях, а в случае ароматических альдегидов дает просто плохие результаты. α,β -Ненасыщенные альдегиды можно окислить, не затрагивая двойную связь, с помощью хлорита натрия [165]. Под дейст-

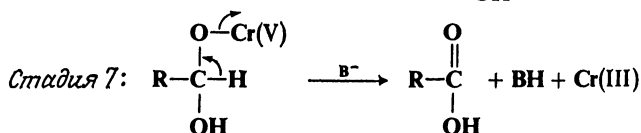
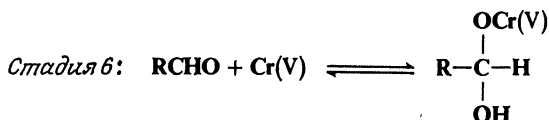
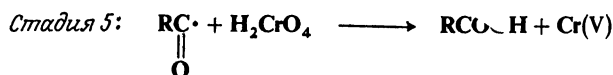
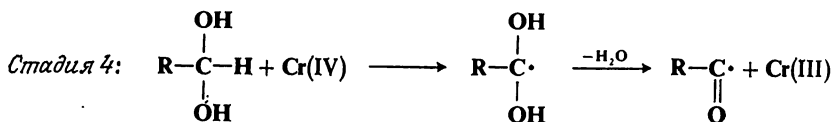
вием атмосферного кислорода альдегиды также окисляются до карбоновых кислот, но в этом случае истинным продуктом прямого окисления является перкислота RCO_3H [166], которая вступает в реакцию диспропорционирования с другой молекулой альдегида, давая две молекулы кислоты (см. реакцию 14-8) [167].

Механизм окисления альдегидов точно не установлен, но очевидно, что возможны по крайней мере два типа механизмов: свободнорадикальный и ионный [168]. В свободнорадикальном процессе водород альдегида отрывается, оставляя ацильный радикал, который присоединяет OH от окислителя. Первой стадией ионного процесса является присоединение частицы OZ^- по карбонильной связи; при этом в щелочной среде образуется структура 9, а в кислой или нейтральной — структура 10. Затем в обеих структурах альдегидный водород отрывается основанием в виде протона, а группа Z уходит со своей электронной парой.

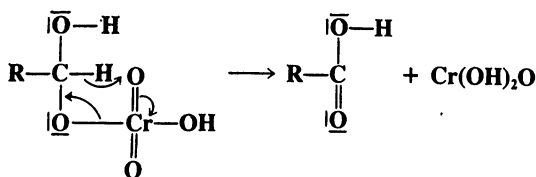


Окисление дихроматом в кислой среде протекает более сложно и включает несколько процессов обоих типов [169].

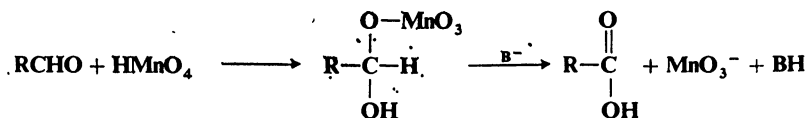




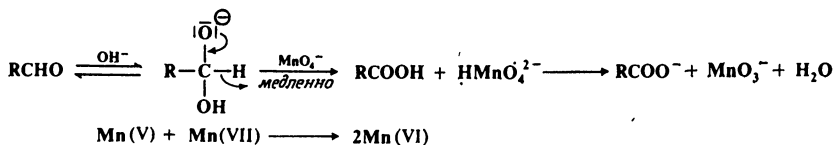
На стадиях 1 и 2 происходит ионное окисление под действием Cr(VI), а на стадиях 6 и 7 — аналогичное окисление под действием Cr(V), образующегося в результате переноса электрона. Водород может отрываться либо в стадии 3 под действием Cr(VI), либо в стадии 4 под действием получающегося в стадии 2 Cr(IV); образующийся при этом ацильный радикал превращается в карбоновую кислоту в стадии 5. Таким образом, альдегиды окисляются под действием хрома в трех состояниях окисления. Предлагался и другой механизм, при котором сложный эфир хромовой кислоты распадается следующим образом [170]:



Механизм окисления перманганатом менее изучен; для реакции в нейтральной и кислой среде был предложен ионный механизм [171], аналогичный стадиям 1 и 2 при окислении дихроматом:

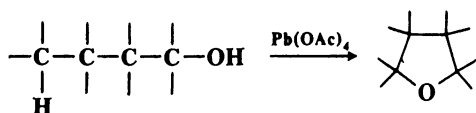


Предполагается, что окисление перманганатом в щелочной среде происходит по механизму, показанному ниже [172]:

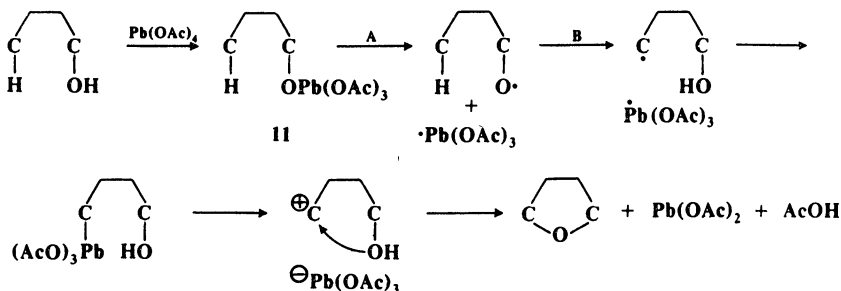


OS, I, 166; II, 302, 315, 538; III, 745; IV, 302, 493, 499, 919, 972, 974.

14-7. Образование простых циклических эфиров.

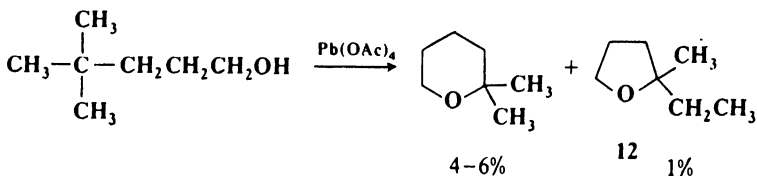


Спирты, содержащие в δ -положении атом водорода, могут циклизоваться под действием тетраацетата свинца [173]. Обычно реакцию проводят при температуре около 80 °С (чаще всего при кипячении в бензоле), но реакция идет и при комнатной температуре, если реакционную смесь облучать УФ-светом. Тетрагидрофураны образуются с высокими выходами, однако четырех- и шестичленные циклические эфиры (оксетаны и тетрагидропираны соответственно) получают в незначительных количествах или совсем не образуются даже при наличии в γ - и ϵ -положениях подвижного атома водорода. Для циклизации использовались также смеси галогенов (Br_2 или I_2) с солями или оксидами серебра и ртути (особенно с HgO и AgOAc) [174] и нитрат аммония-церия (НАЦ) [175]. Вероятным механизмом для реакции с тетраацетатом свинца представляется следующий [176]:



хотя соединение 11 никогда не было выделено. Если используется облучение, стадия А представляет собой фотохимическое

расщепление, а в остальных случаях — термическое расщепление. Стадия Б это внутримолекулярный 1,5-отрыв водорода. Такой отрыв хорошо известен (см. т. 4, реакция 18-44) и намного предпочтительнее 1,4- или 1,6-отрыва (в результате 1,6-отрыва образуются небольшие количества тетрагидропирана). В пользу промежуточного образования карбокатиона свидетельствует тот факт, что 4,4-диметилпентанол, который не может дать циклический продукт из-за отсутствия в δ -положении атома водорода, образует 1 % перегруппированного продукта, 2-метил-2-этилтетрагидрофурана (12), и от 4 до 6 % тетрагидропирана [177]:

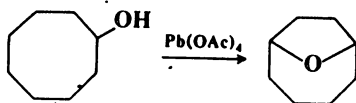


Пятичленный цикл 12 мог образоваться только за счет 1,2-сдвига метила в промежуточном карбокатионе $^+\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Подобная перегруппировка характерна именно для карбокатионов, но не для свободных радикалов (см. т. 4, гл. 18).

Иногда циклизация сопровождается конкурентными реакциями: окислением до альдегидов или кислот (т. 4, реакции 19-3

и 19-22) и фрагментацией субстрата на $\text{H} - \text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{OAc}$ и

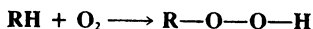
$-\text{C}=\text{O}$. Может наблюдаться образование трансаннулярных продуктов, например если гидроксильная группа прикреплена по крайней мере к семичленному циклу [178]:



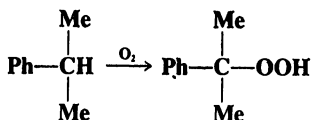
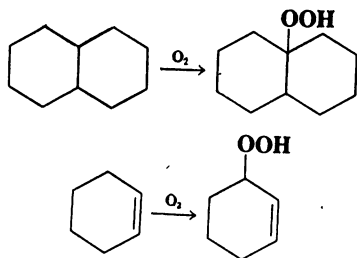
Родственные реакции описаны в OS, V, 692; 59, 147.

14-8. Образование гидропероксидов.

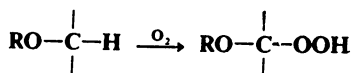
Гидроперокси-де-гидрирование



Медленное окисление связи С—Н до группы С—О—О—Н под действием атмосферного кислорода называется *автоокислением* (применительно к окислению *медленное* означает идущее без горения) [179]. Этот процесс наблюдается при стоянии веществ на воздухе и катализируется светом, так что если автоокисление нежелательно, его можно существенно замедлить, держа вещество в темноте. Образующиеся пероксиды часто претерпевают дальнейшее превращение в спирты, кетоны и более сложные соединения, поэтому реакция редко используется в препаративных целях, однако в некоторых случаях удастся получить пероксиды с высокими выходами [179a]. Именно из-за автоокисления пищевые продукты, резина, краски, смазочные масла и другие материалы с течением времени портятся и разрушаются под атмосферным воздействием. С другой стороны, благодаря автоокислению лаки и краски высыхают на воздухе. Как и в других свободнорадикальных реакциях, некоторые связи С—Н легче атакуются, чем другие [180]; наиболее реакционноспособны третичные связи (см. также разд. 14.5), однако при повышенных температурах и в газовой фазе селективность очень низка. Реакцию можно успешно провести с третичными (реже вторичными), аллильными и бензильными соединениями [181]; окисление аллильных соединений обычно сопровождается перегруппировками. Наиболее типичные примеры приведены ниже:



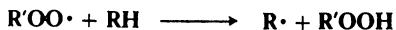
Весьма чувствительна к окислению альдегидная связь С—Н, но образующиеся при этом перкислоты трудно выделить [166], так как они превращаются в соответствующие карбоновые кислоты (реакция 14-6). Легко атакуются кислородом также α -положения в простых эфирах:



Образующиеся при этом пероксиды почти никогда не выделяют. Реакция представляет определенную опасность, поскольку рас-

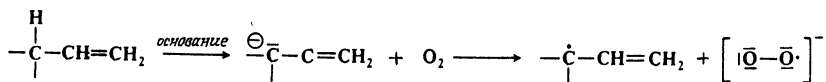
творы гидропероксидов и продуктов их перегруппировки, накапливающиеся при хранении эфиров, способны спонтанно взрываться [182].

Сам кислород слишком малореакционноспособен, чтобы быть той частицей, которая в действительности отрывает водород. Но если за счет какого-либо процесса инициирования образуются следы свободного радикала, скажем R' , он реагирует с кислородом, давая $R'-O-O\cdot$, и последний действительно *отрывает* водород, поэтому цепная реакция имеет вид



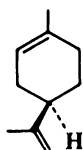
и т. д.

В щелочной среде [183] иногда возможно образование карбаниона и его последующее окисление кислородом, приводящее к радикалу $R\cdot$, например [184]:

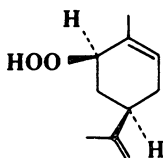


Автоокисление в щелочной среде может происходить и по другому механизму: $R-H + \text{основание} \rightarrow R^- + O_2 \rightarrow ROO^-$ [185].

При обработке алкенов предварительно фотосенсибилизированным кислородом (см. т. 1, разд. 7.6) наблюдается замещение группой OOH в аллильном положении; реакция пригодна в синтетических целях [186]. Несмотря на внешнее сходство с автоокислением, это совершенно другая реакция, так как она всегда на 100 %, сопровождается аллильной перегруппировкой. Реагентом здесь служит кислород не в основном триплетном состоянии, а в возбужденном синглетном состоянии [187] (в котором все электроны спарены), и роль фотосенсибилизации заключается в переводе кислорода в это синглетное состояние. Синглетный кислород можно получить и нефотохимическим путем [188], например реакцией между H_2O_2 и $NaOCl$ [189] или между озоном и трифенилфосфитом [190]. Независимо от того, каким путем генерирован кислород, он реагирует с олефинами одинаковым образом [191]; это свидетельствует о том, что в фотохимической реакции реагирующей частицей является именно синглетный кислород, а не некий гипотетический комплекс между триплетным кислородом и фотосенсибилизатором, как предполагалось ранее. Тот факт, что всегда имеет место 100 %-ная аллильная перегруппировка, не согласуется со свободнорадикальным механизмом; дополнительное доказательство того, что реакция не включает образование сво-



13

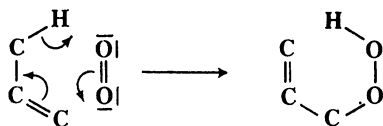


14

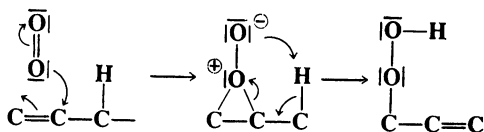


15

бодных радикалов, основано на результатах, полученных при обработке оптически активного лимонена (13) синглетным кислородом. Среди продуктов реакции найден оптически активный гидропероксид 14, который не мог бы образоваться, если бы интермедиатом было соединение 15, имеющее плоскость симметрии [192]. В отличие от этого автоокисление 13 приводит к оптически неактивному продукту 14, представляющему собой смесь четырех диастереомеров, в которой две пары энантиомеров составляют рацемическую смесь. Как показывает этот пример, синглетный кислород быстрее реагирует с более замещенными алкенами; так, в соединении 13 атаке подвергается только гризамещенная двойная связь. Реакционная способность алкенов уменьшается в ряду тетразамещенные > тризамещенные > дизамещенные. Электроноакцепторные заместители оказывают дезактивирующее действие на молекулу олефина [193]. В простых тризамещенных олефинах преимущественно отрывается атом водорода, расположенный на более замещенной стороне двойной связи [194]. Для реакции с синглетным кислородом предлагалось несколько механизмов [195]. Один из них — пе-



рициклический механизм, аналогичный механизму ен-реакции 15-16 и первой стадии реакции между алкенами и SeO_2 (реакция 14-4). Другой механизм включает присоединение синглетного кислорода по двойной связи с образованием пероксирана 16 и последующий внутримолекулярный перенос протона [196]:



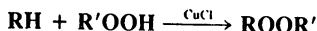
16

Предлагался также механизм с образованием бирадикалов или дипольных интермедиатов [197].

OS, IV, 895.

14-9. Образование пероксидов.

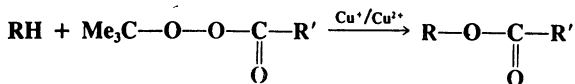
Алкилдиокси-де-гидрирование



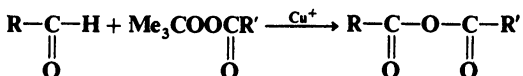
Пероксигруппу можно ввести в некоторые органические молекулы при обработке их гидропероксидом в присутствии хлорида меди(I) или других катализаторов, например солей кобальта и марганца [198]; выходы обычно очень высокие. Как и в реакциях с N-бромосукцинимидом (см., например, реакцию 14-2), замещению подвергается главным образом бензильный, аллильный и третичный водород. Реакция идет по механизму свободнорадикального типа с участием радикала $ROO\cdot$, образующегося из $ROOH$ под действием иона металла.

14-10.

Ацилоксилирование или ацилокси-де-гидрирование

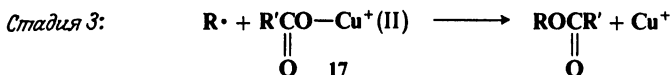
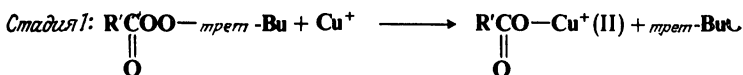


Определенные чувствительные положения в органических соединениях поддаются прямому ацилоксилированию под действием *трет*-бутиловых эфиров перкислот; чаще всего используются эфиры уксусной и бензойной кислот ($R' = Me$ или Ph) [199]. Для реакции необходим катализатор, в отсутствие которого процесс неселективен. Катализатором служит ион меди(I), причем достаточно лишь следовых количеств Cu^+ , а поскольку они обычно присутствуют в соединениях меди(II), последние часто используют для катализа. Чувствительные к реакции положения те же самые, что в реакции 14-8: бензильное, аллильное и α -положения в простых эфирах и сульфидах. Олефины с концевой двойной связью почти нацело замещаются по положению 3, и продукты аллильной перегруппировки образуются лишь в незначительных количествах, тогда как из олефинов с внутренней двойной связью обычно получают смеси, содержащие значительный процент продукта, образующегося в результате аллильного сдвига. При проведении реакции в избытке другой кислоты $R''COOH$ продуктом является эфир этой кислоты $ROCOR''$. Из альдегидов в результате этой реакции получают ангидриды:



Ацилоксилирование было также выполнено под действием ацетатов металлов, например тетраацетата свинца [200] и ацетата ртути(II) [201]. В этом случае замещение осуществляется не только по аллильному и бензильному положениям и по α -положениям к группам OR или SR, но также и по α -положениям к карбонильной группе альдегидов, кетонов, сложных эфиров и по α -положению к двум карбонильным группам ($\text{ZCH}_2\text{Z}'$). Вероятно, в последних случаях в реакцию вступают енольные формы. α -Ацилирование кетонов можно провести косвенным путем, обрабатывая различные производные енолов ацетатами металлов, например силиловые эфиры енолов смесью карбоксилат серебра — иод [202], тиоэфиры енолов тетраацетатом свинца [203], енамины тетраацетатом свинца [204] или триацетатом таллия [205]. Метилбензолы были ацетоксилированы по метильной группе с умеренными выходами под действием пероксидисульфата натрия в кипящей уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия и ацетата меди(II) [206]. Под действием ацетата палладия алкены превращаются в винилин (или) аллилацетаты [207].

Изучение реакций, катализируемых ионом меди(I), позволило сформулировать общий механизм следующим образом [208]:



Этот механизм, включающий участие радикала $\text{R}\cdot$, согласуется с наблюдаемыми аллильными сдвигами [209]. Тот факт, что трет-бутиловые эфиры перкислот, меченные ^{18}O по карбонильному кислороду, дают сложные эфиры, меченные по каждому атому кислорода на 50 % [210], согласуется с рекомбинацией радикала $\text{R}\cdot$ с интермедиатом 17, в котором связь с атомом меди ионная и оба атома кислорода по существу эквивалентны. Другим подтверждением механизма служит то, что трет-бутокси-радикалы улавливаются в виде продуктов реакций с диенами [211]. Механизмы реакций с ацетатами металлов изучены в гораздо меньшей степени [212].

Для свободнорадикального ацилоксилирования ароматических субстратов используются различные реагенты, в том числе бензоат меди (II) [213] (см. также реакцию 13-20), смесь бензоилпероксид — иод [214], комплексы серебра (II) [215], трифторацетат кобальта (III) [216].

OS, III, 3; V, 70, 151.

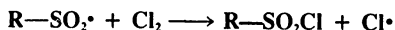
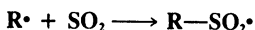
В. Замещение на серу

14-11.

Хлоросульфирование или хлоросульфо-де-гидрирование



Хлоросульфирование органических молекул хромом и диоксидом серы носит название *реакции Риды* [217]. По своей области применения и характеру образующихся продуктов реакция аналогична реакции 14-1. Механизмы этих двух реакций также сходны, за исключением того, что в реакции Риды имеются еще две главные стадии роста цепи:

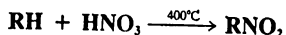


Под действием SCl_2 и УФ-облучения можно провести хлоросульфенирование [218]: $RH + SCl_2 \xrightarrow{h\nu} RSCl$.

Г. Замещение на азот

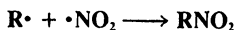
14-12. Нитрование алканов.

Нитрование или нитро-де-гидрирование



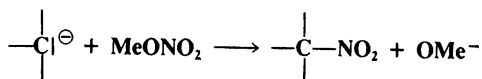
Нитрование алканов можно выполнить в газовой фазе при температуре около $400^\circ C$ или в жидкой фазе [219]. Реакция непригодна для получения чистых продуктов из каких-либо алканов, кроме метана, не только потому, что образуются смеси моно-, ди- и полинитроалканов в различных соотношениях, но и потому, что идет интенсивный процесс разрыва углеродных цепей [220]. Механизм реакции был предметом тщательных исследований. Так, Титов показал [221], что азотная кислота не оказывает воздействия на алканы в отсутствие диоксида азота;

это указывает на то, что отрывающей частицей служит стабильный свободный радикал NO_2 . Главные стадии, приводящие к образованию продукта, имеют вид



Таким образом, функция азотной кислоты заключается в том, чтобы быть источником диоксида азота.

Активированные положения (например, в соединениях типа $\text{ZCH}_2\text{Z}'$) подвергаются нитрованию под действием дымящей азотной кислоты в уксусной кислоте, ацетилнитрата в присутствии кислого катализатора [222] или алкилнитратов в щелочной среде [223]. В последнем случае происходит нитрование карбанионной формы субстрата, а в качестве продукта выделяется сопряженное основание нитросоединения. Выходы обычно невысокие.

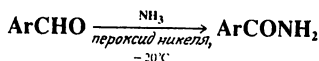


Очевидно, что в этом случае реакция идет не по свободнорадикальному механизму, а по механизму электрофильного замещения по отношению к углероду (аналогично механизмам реакций 12-7 и 12-8, т. 2). Положения, активированные только одной электроноакцепторной группой, например α -положения простых кетонов, нитрилов, сульфонов или N,N -диалкиламинов, можно пронитровать в присутствии сильных оснований, таких, как *трет*-BuOK или NaNH_2 , т. е. в условиях, когда субстрат превращается в карбанион [224]. Электрофильное нитрование алканов было выполнено под действием нитрониевых солей, например $\text{NO}_2^+ \text{PF}_6^-$, и смесей $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4$, но при этом получают смеси продуктов нитрования и расщепления с низкими выходами [225].

Алифатические нитросоединения подвергаются α -нитрованию $[\text{R}_2\text{CHNO}_2 \rightarrow \text{R}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2]$ при обработке их сопряженных оснований $\overset{\ominus}{\text{RCNO}_2}$ ионом NO_2^- и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ [226].
OS, I, 390; II, 440, 512.

14-13. Прямое превращение альдегидов в амиды.

Аминирование или аминоксигидрирование



Ароматические и α, β -ненасыщенные альдегиды можно превратить в соответствующие амиды при обработке сухим газообразным аммиаком в присутствии пероксида никеля [227]. Наилучшие выходы (от 80 до 90 %) получаются, если проводить реакцию при температуре от -25 до -20°C . Реакция была также выполнена в присутствии MnO_2 и NaCN с аммиаком или амином при 0°C в изопропиловом спирте [228] и со вторичным амином в присутствии каталитических количеств ацетата палладия [228a]. В реакции с пероксидом никеля в качестве субстратов использовались также соответствующие спирты ArCH_2OH . Косвенный путь превращения альдегидов в амиды рассматривался на примере реакции 12-29 (т. 2).

Д. Атака углеродом

При атаке углеродом образуется новая углерод-углеродная связь; все подобные процессы объединяются названием *реакции сочетания*. В ходе любой такой реакции генерируется алкильный или арильный радикал, который либо рекомбинирует с другим радикалом (стадия обрыва цепи), либо атакует ароматическое кольцо или олефин, давая продукт сочетания [229].

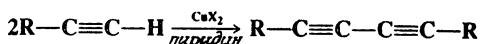
14-14. Простое сочетание по подходящему положению.



В этой реакции пероксид разлагается, давая радикал, который отрывает водород от RH ; образующийся при этом радикал $\text{R}\cdot$ димеризуется. Для реакции используют диалкил- и диацилпероксиды, а также реактив Фентона (см. реакцию 14-5). Реакция не носит общего характера, но в некоторых случаях выходы вполне приемлемые. Среди положений, по которым может идти реакция сочетания, следует в первую очередь назвать третичный атом углерода [230], а также α -положение к фенильной группе (особенно, если присутствует еще α -алкильная или α -хлорогруппы) [231], к простой эфирной [232], карбонильной [233], циано- [234], диалкиламино- [235] или сложноэфирной карбоксильной группам, в последнем случае кислотной или спиртовой составляющих стороны кислоты, либо со стороны спирта [236].

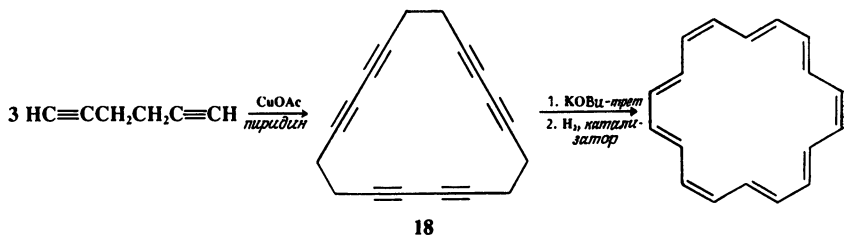
OS, IV, 367; V, 1026; 60, 78.

14-15. Сочетание алкинов.



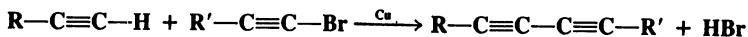
Алкины с концевой тройной связью могут вступать в реак-

цию сочетания при нагревании со стехиометрическим количеством солей меди(II) в пиридине или другом сходном основании. Этот процесс, в результате которого с высоким выходом образуются симметричные диины, носит название *реакции Эглинтон* [237]. Перегруппировка и гидрирование циклических полиинов [238], полученных реакций Эглинтон из диinov с концевой тройной связью, приводит к макроциклическим аннуленам Зондхаймера и др. (см. т. 1, разд. 2.17), например [239]:



Соединение 18 представляет собой циклический тример 1,5-гексадиина. Получены также соответствующие тетрамеры (C_{24}), пентамеры (C_{30}) и гексамеры (C_{36}).

Реакция Эглинтон находит широкое применение; в исходных алкинах могут присутствовать многие функциональные группы. Обычно окисление водорода при тройной связи происходит с достаточной степенью специфичности. Другая распространенная методика основана на использовании каталитических количеств солей меди(I) в присутствии аммиака или аммонийхлорида (метод носит название *реакции Глазера*). Для реакции необходим атмосферный кислород или другие окислители, например перманганат или пероксид водорода. Для циклосочетания этот метод неудовлетворителен. Несимметричные диины можно получить по реакции сочетания *Кадыо — Ходкевича* [240]:



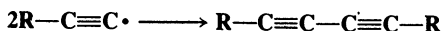
Эту реакцию можно рассматривать как вариант реакции 10-102 (т. 2), но механизм ее должен быть иным, поскольку в отличие от ацетиленовых галогенидов обычные алкилгалогениды в эту реакцию не вступают. Это вряд ли согласуется с механизмом нуклеофильного замещения, но механизм рассматриваемой реакции окончательно не выяснен. В реакцию вступают также пропаргилгалогениды [241]. Вариант метода Кадыо — Ходкевича состоит в обработке галогеноалкина $\text{R}'\text{C}\equiv\text{CX}$ ацетиленом меди $\text{RC}\equiv\text{CSi}$ [242]. Метод применим к получению диinov,

в которых $R' = H$, если использовать $BrC \equiv C SiEt_3$ с последующим отщеплением группы $SiEt_3$ [243]. Эту защитную группу можно использовать также в методах Эглинтон и Глазера [244].

Реакции Эглинтон и Глазера, вероятно, идут по механизму, который начинается с потери протона



поскольку в среде присутствует основание, а ацетиленовые протоны кислые. Последняя стадия, по-видимому, заключается в сочетании двух свободных радикалов:

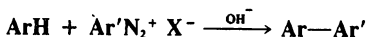


однако можно лишь догадываться о том, как именно карбанион окисляется до радикала и какую роль помимо образования соли ацетилида играет ион меди(I) [245], причем построение возможных моделей зависит еще от окислителя. Известно, конечно, что ион меди(I) может образовывать комплексы с тройными связями.

OS, V, 517; 50, 97; 54, 1.

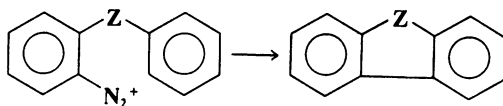
14-16. Арилирование ароматических соединений солями диазония.

Арилирование или арил-де-гидрирование и т. д. [246]



При подщелачивании обычно кислого раствора диазониевой соли арильная часть ее может вступать в реакцию сочетания с другим ароматическим кольцом. Этот процесс, известный как *реакция Гомберга* или *реакция Гомберга — Бахмана* [247], проводили на ароматических циклах различных типов и на хинонах. Из-за множества побочных реакций выходы обычно не превышают 40 %, однако в условиях межфазного катализа их можно существенно повысить [248]. Описано также проведение процесса в условиях реакции Меервейна (реакция 14-17), обработка раствора катализатором, содержащим ион меди(I), и добавление нитрита натрия в ДМСО к фенилдиазонийфторборату в ДМСО [249]. Внутримолекулярная реакция Гомберга — Бахмана, происходящая либо в щелочном растворе, либо в присутствии ионов меди, носит название *замыкания цикла по Пшорру* [250] и дает обычно более высокие выходы. Еще луч-

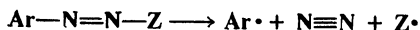
шие выходы получаются при проведении реакции Пшорра электрохимическим путем [251]. В реакцию Пшорра вступают



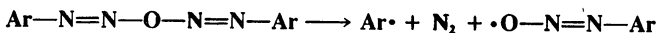
соединения, в которых группа $Z = \text{CH}=\text{CH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$, $\text{C}=\text{O}$, CH_2 и некоторые другие. Быстрый и удобный метод проведения реакции Пшорра заключается в диазотировании амина изопропилнитритом в присутствии иодида натрия, при этом циклический продукт образуется в одну стадию [252].

Вместо диазониевых солей используются и другие соединения со связью азот — азот: N-нитрозоамиды $\text{Ar}-\text{N}(\text{NO})-\text{COR}$, триазены и азосоединения. Разработан также метод прямой обработки первичного ароматического амина алкилнитритом в ароматическом субстрате в качестве растворителя [253].

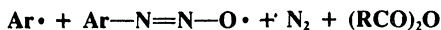
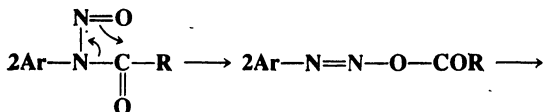
В каждом случае механизм реакции включает образование арильного радикала из ковалентного азосоединения. В кислом растворе соли диазония ионные и их реакции полярные, поэтому продуктом расщепления является арильный катион (см. разд. 13.2). Однако в нейтральной или щелочной среде диазониевые ионы превращаются в ковалентные соединения, которые расщепляются с образованием свободных радикалов:



В условиях реакции Гомберга — Бахмана частицей, подвергающейся расщеплению, является ангидрид $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ [254]:



Образовавшийся арильный радикал атакует субстрат, давая интермедиат 1 (разд. 14.3), из которого после отрыва водорода радикалом $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{O}\cdot$ получается продукт. N-Нитрозоамиды, по-видимому, перегруппировываются в N-ацилокси-соединения, которые расщепляются с образованием арильных радикалов [255]:

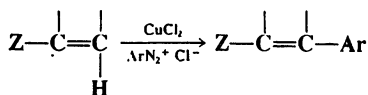


Это подтверждает, что реакция с алкилнитритами также включает атаку арильными радикалами [256].

В зависимости от условий реакция Пшорра может идти по двум различным механизмам: 1) атака арильным радикалом (как в реакции Гомберга — Бахмана) или 2) атака арильным катионом (по аналогии с механизмом S_N1 , обсуждавшимся в разд. 13.2) [257]. В некоторых условиях обычная реакция Гомберга — Бахмана может также включать атаку арильным катионом [258].

OS, I, 113; IV, 718.

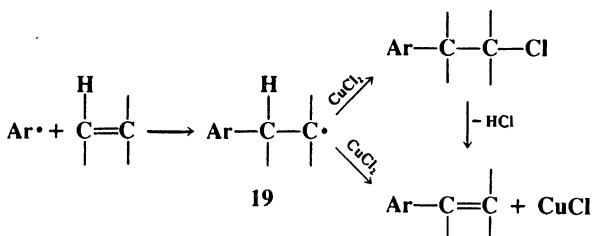
14-17. Арилирование активированных олефинов солями диазотия. Арилирование по Меервейну.



Олефины, активированные электроноакцепторной группой (которой могут служить $C=C$, галоген, $C=O$, Ag , CN и другие группы), подвергаются арилированию при обработке солями диазония в присутствии каталитических количеств хлорида меди(II) [259]. Этот процесс носит название *реакции арилирования по Меервейну* [260]. Она сопровождается побочной реакцией присоединения $AgCl$ по двойной связи с образованием $Z-CCl-CH-Ag$ (реакция 15-34). По усовершенствованной ме-

тодике арилами́н обраба́тывают алкилнитритом (генерирующим ArN_2^+ in situ) и галогенидом меди(II) в присутствии олефина [260a].

Вероятно, реакция идет по механизму свободнорадикального типа, при котором радикал $\text{Ag}\cdot$ образуется так же, как в реакции 14-24, а затем претерпевает следующие превращения [261]:



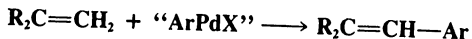
Взаимодействие радикала **19** с хлоридом меди(II) может идти двумя путями: один из них приводит к присоединению, а дру-

гой — к замещению. Даже в том случае, когда реакция идет по пути присоединения, продукт замещения может образоваться за счет последующего элиминирования HCl [262].

OS, IV, 15.

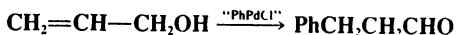
14-18. Арилирование и алкилирование олефинов палладийорганическими соединениями.

Алкилирование или алкил-де-гидрирование и т. д. [263]



Арилирование олефинов можно также осуществить [264] при обработке «арилпалладиевым» реагентом, который получают *in situ* несколькими методами [265]: 1) из арилбромидов и комплекса палладий — триарилфосфин ($ArBr \rightarrow \text{“ArPdBr”}$) [266]; 2) из арилиодида и ацетата палладия в присутствии таких оснований, как трибутиламин или ацетат калия ($ArI \rightarrow \text{“ArPdI”}$) [267]; 3) из арилмеркуратов (Ar_2Hg или $ArHgX$) и $LiPdCl_3$ ($ArHgX \rightarrow \text{“ArPdX”}$) [268] (в некоторых случаях используют соли других металлов VIII группы); 4) реакцией ароматических соединений с ацетатом палладия или металлическим палладием и ацетатом серебра в уксусной кислоте (в этом случае замещается арильный водород: $ArH \rightarrow \text{“ArPdOAc”}$) [269].

В отличие от реакции 14-17 рассматриваемая реакция не ограничивается активированными субстратами, в реакцию вступают и простые олефины, и олефины, содержащие функциональные группы, например сложноефирную, карбоксильную, феноксильную или цианогруппу. Из первичных и вторичных аллиловых спиртов образуются альдегиды или кетоны, являющиеся продуктами миграции двойной связи [270], например:



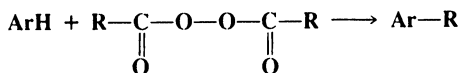
Наиболее реакционноспособен незамещенный этилен; по мере замещения реакционная способность олефинов понижается, поэтому реакция замещения осуществляется по менее замещенной стороне двойной связи [271]. Алкилирование удается провести только в тех случаях, когда алкильная группа не содержит в β -положении атома водорода; так, успешно можно ввести метильную, бензильную и неопентильную группы [272]. Тем не менее содержащую β -водород винильную группу удалось ввести (с образованием 1,3-диенов), проводя реакцию олефина с винилгалогенидом в присутствии триалкиламина и катализатора, состоящего из ацетата палладия и триарилфосфина, при температуре от 100 до 150 °C [273].

Механизмы реакций окончательно не ясны, но, вероятно,

во всех упомянутых методах имеет место реакция присоединения — отщепления (присоединение ArPdX и последующее отщепление HPdX) [274]. Реакция стереоспецифична и дает продукты, которые можно ожидать из *син*-присоединения с последующим *син*-отщеплением [275].

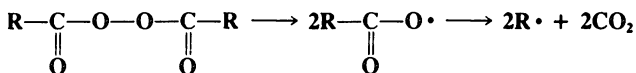
OS, 51, 17; 61, 82.

14-19. Алкилирование и арилирование ароматических соединений пероксидами.



Чаще всего эту реакцию проводят с пероксидами, в которых R = арил, так что конечный результат тот же самый, что и в реакции 14-16, хотя реагенты разные [276]. Реакция имеет ту же область применения, что и реакция 14-16, но используется реже. При R = алкил применимость реакции ограничена [277]. Этим методом можно алкилировать только некоторые ароматические соединения, в частности бензольные циклы с двумя или несколькими нитрогруппами и конденсированные циклические системы. 1,4-Хиноны подвергаются алкилированию под действием диацилпероксидов или тетраацетата свинца (в этих случаях наблюдается метилирование).

Механизм реакции аналогичен показанному в разд. 14.3; для реакции также наблюдается химически индуцированная динамическая поляризация ядер (ХПЯ) [278]. Радикалы образуются в процессе распада пероксида:



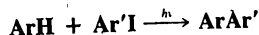
Поскольку в системе не имеется относительно стабильных свободных радикалов (таких, как $\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{O}\cdot$ в реакции 14-16), основные продукты образуются за счет димеризации и диспропорционирования [279]. При добавлении небольшого количества нитробензола выход продукта арилирования повышается благодаря тому, что нитробензол превращается в дифенилнитроксид, который отрывает водород от соединения 1, уменьшая вероятность побочных реакций [280].

Ароматические соединения арилируются также под действием трикарбоксилатов арилсвинца [281]. Наилучшие выходы (от 70 до 85 %) получены с субстратами, содержащими алкильные группы; реакция, по-видимому, происходит по механизму электрофильного замещения.

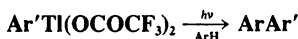


OS, V, 51. См. также: OS, V, 952; 56, 68.

14-20. *Фотохимическое арилирование ароматических соединений.*

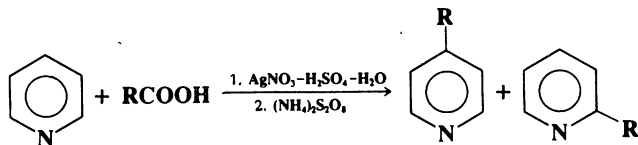


Другой метод свободнорадикального арилирования заключается в фотолизе арилиодидов в ароматических растворителях [282]. Как правило, выходы в этой реакции выше, чем в реакциях 14-16 или 14-19. Арилиодид может содержать группы OH или COOH. Механизм аналогичен механизму реакции 14-16. Арильные радикалы генерируются при фотолитическом расщеплении: $\text{ArI} \rightarrow \text{Ar}\cdot + \text{I}\cdot$. Реакция применима для внутримолекулярного арилирования (аналогично реакции Пшорра) [283]. Она родственна реакции фотолиза арилталлийбис(трифтороацетата) в ароматическом растворителе (т. 2, реакция 12-20). В рассматриваемом случае также получают несимметричные диарилы с хорошими выходами [284].

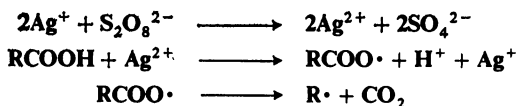


При этом арильные радикалы образуются за счет разрыва связи C—Ti.

14-21. *Алкилирование и ацилирование азотсодержащих гетероциклических соединений* [285].

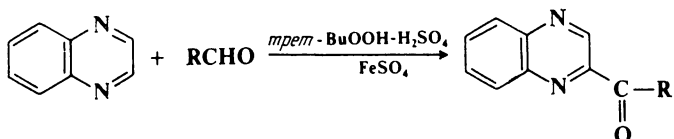


Протонированные азотсодержащие гетероциклы (например, пиридины, хинолины) подвергаются алкилированию при обработке карбоновой кислотой, нитратом серебра, серной кислотой и пероксидисульфатом аммония [286]. Группа R может быть первичной, вторичной или третичной. Атакующей частицей является радикал $\text{R}\cdot$, образующийся следующим образом [287]:



Аналогичные реакции алкилирования можно провести и с другими реагентами, в том числе гидропероксидами и FeSO_4 [288] или карбоновыми кислотами и тетраацетатом свинца. В реакцию вступают также ацетофенон и ферроцен [289].

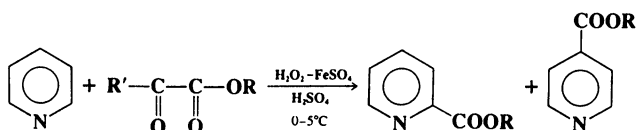
При обработке альдегидом, *трет*-бутилгидропероксидом, серной кислотой и сульфатом железа(II) протонированные азотсодержащие гетероциклы подвергаются ацилированию, например [290]:



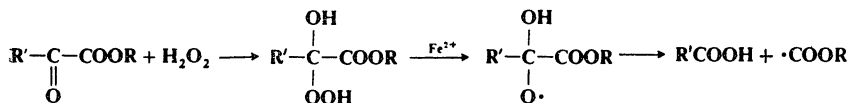
Рассмотренные реакции имеют важное значение, поскольку алкилирование и ацилирование по Фриделю — Крафтсу (т. 2, реакции 11-13 и 11-15) неприменимы к большинству азотсодержащих гетероциклических соединений. См. также реакцию 13-17.

14-22. Карбалкоксилирование и карбамидирование азотсодержащих гетероциклических соединений.

Алкоксихарбонил-де-гидрирование и т. п.



Протонированные азотсодержащие гетероциклы подвергаются карбалкоксилированию [292] под действием радикалов $\cdot\text{COOR}$, образующихся из сложных эфиров α -кетокислот:



Эта реакция родственна реакции 14-21. Аналогичным образом в молекулы азотсодержащих гетероциклических соединений можно ввести карбамоильную группу [293] с помощью радикалов $\text{H}_2\text{NC}\cdot$ или $\text{Me}_2\text{NC}\cdot$, генерируемых из формамида или



диметилформамида соответственно в присутствии таких окислителей, как H_2SO_4 , H_2O_2 , FeSO_4 и некоторых других.

14.11. N₂ как уходящая группа [294]

В реакциях, где уходящей группой служит N₂, соли диазония расщепляются до арильных радикалов [295] чаще всего под действием солей меди. Реакции 14-16 и 14-17 также можно рассматривать как принадлежащие к этой категории по отношению к атакующему соединению. Нуклеофильное замещение диазониевых солей рассматривалось на примерах реакций с 13-21 по 13-25.

14-23. Замещение диазониевой группы на водород.

Дедиазонирование или гидро-де-диазонирование

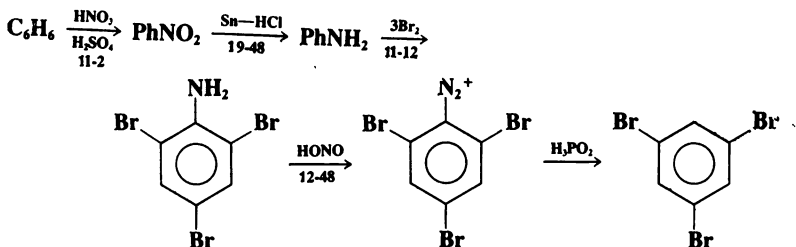


Восстановление диазониевой группы (*дедиазонирование*) представляет косвенный метод удаления аминогруппы из ароматического кольца [295a]. Наиболее распространенный и удобный способ проведения реакции основан на использовании гипофосфористой кислоты H₃PO₂, однако для реакции используют и многие другие восстанавливающие агенты [297], в том числе этанол, гексаметилфосфортриамид (ГМФТА) [297], тиофенол [298] и станнит натрия. Этанол был первым реагентом, с которым начали проводить эту реакцию, и хотя выходы обычно хорошие, в качестве побочных продуктов часто образуются простые эфиры ArOEt. При проведении реакции с H₃PO₂ на 1 моль субстрата требуется от 5 до 15 молей реагента. Известно несколько методов восстановления диазониевых солей в неводных растворах [299], например обработка такими восстановителями, как Bu₃SnH или Et₃SiH в эфирах или в MeCN [300]; выделение соли с BF₄⁻ и восстановление ее боргидридом натрия в ДМФ [301]. Ароматические амины можно дезаминировать (ArNH₂ → ArH) в одну стадию под действием алкилнитрита в ДМФ [302] или в кипящем тетрагидрофуране [303]. В качестве интермедиатов при этом образуются соответствующие диазониевые соли.

Механизм реакции изучен недостаточно. Принято считать, что взаимодействие диазониевых солей с этанолом, приводящее к простым эфирам, происходит по ионному механизму (S_N1), тогда как восстановление до ArH осуществляется по свободно-радикальному механизму [304]. Предполагается, что восстановление под действием H₃PO₂ также идет по свободнорадикальному механизму [305]. Было показано, что при восстановлении с помощью NaBH₄ в качестве интермедиата образуется арил-диазен ArN=NH [306], получающийся в результате нуклеофильной атаки ионом BH₄⁻ атома азота в β-положении. Подобные диазены можно получить в виде довольно устойчивых частиц (время полупревращения несколько часов) в растворе:

при декарбоксилировании арилдиазенкарбоксилат-ионов $\text{ArN}=\text{NCOO}^-$ [307]. Окончательно неясно, как именно распадается арилдиазен, но имеются указания, что в этом процессе участвует либо арильный радикал $\text{Ar}\cdot$, либо соответствующий анион Ar^- [308].

Важной областью применения реакции дediaзонирования является удаление аминогруппы после того, как последняя была использована для направления одного или нескольких заместителей в *орто*- и *пара*-положения. Например, такое соединение, как 1,3,5-трибромобензол, не удастся получить прямым бромированием бензола, поскольку бром обладает свойствами *орто,пара*-направляющего заместителя; однако это соединение легко получается с помощью следующей последовательности реакций:



Реакция дediaзонирования используется в синтезе многих других соединений, которые трудно получить другим способом.

OS, I, 133, 415; II, 353, 592; III, 295; IV, 947; 58, 101.

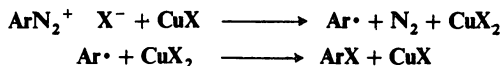
14-24. Замещение диазониевой группы на хлор или бром.

Хлоро-де-диазонирование и т. п.



Обработка диазониевых солей хлоридом или бромидом меди (I) приводит к образованию арилхлоридов или арилбромидов соответственно; в обоих случаях этот процесс носит название *реакции Зандмейера*. Аналогичный процесс, проводимый с медью и HCl или HBr , называют *реакцией Гаттермана* (не путать с реакцией 11-18, описанной в гл. 11, т. 2). Реакция Зандмейера широко применяется для получения различных ароматических хлоридов и бромидов и по всей вероятности является лучшим методом введения хлора или брома в ароматическое кольцо, однако она непригодна для получения фторидов и иодидов. Арилхлориды и арилбромиды получают обычно с высокими выходами.

Хотя не имеется определенных данных о механизме этой реакции, предполагают, что она происходит по следующему пути [309]:



Первая стадия заключается в восстановлении иона диазония ионом меди(I), в результате чего образуется арильный радикал. Во второй стадии этот радикал отрывает галоген от хлорида меди(II), восстанавливая его до CuX. Таким образом галогенид меди(I) регенируется и по существу служит катализатором.

Известно несколько методов одностадийного получения арилбромидов и арилхлоридов из первичных ароматических аминов [310]. Один из них заключается в обработке амина *трет*-бутилнитритом и безводным CuCl₂ или CuBr₂ при 65°C [311]. В другом методе используют *трет*-бутилтионитрит или *трет*-бутилтионитрат и CuCl₂ или CuBr₂ при комнатной температуре [312]. По существу оба этих метода представляют собой комбинацию реакции 12-48 (т. 2) и реакции Зандмейера; преимущество состоит в том, что не требуется охлаждения до 0°C.

Получение арилфторидов и арилиодидов из диазониевых солей рассматривалось на примерах реакций 13-25 и 13-24.

OS, I, 135, 136, 162, 170; II, 130; III, 185; IV, 160. См. также: OS, III, 136; IV, 182.

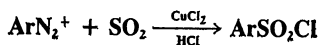
14-25. Замещение диазониевой группы на нитрогруппу.

Нитро-де-диазонирование



При обработке диазониевых солей нитритом натрия в присутствии иона меди(I) с хорошим выходом образуются нитро-соединения; реакция идет только в нейтральной или щелочной среде. Эта реакция была открыта Зандмейером, как и реакции 14-24 и 14-27, но в отличие от последних реакцию 14-25 обычно не называют реакцией Зандмейера. Для предотвращения конкурентной реакции с хлорид-ионом в реакции часто используется анион BF₄⁻. Механизм ее, по-видимому, аналогичен механизму реакции 14-24 [313]. При наличии в субстрате электроноакцепторных групп катализатор не требуется и под действием одного NaNO₂ с высоким выходом образуются ароматические нитросоединения [314].

OS, II, 225; III, 341.

14-26. Замещение диазониевой группы на серосодержащие группы.**Хлоросульфо-де-диазонирование**

При обработке диоксидом серы в присутствии хлорида меди(II) диазониевые соли превращаются в сульфохлориды [315]. Если вместо CuCl_2 использовать металлическую медь и FeSO_4 , можно получить сульфоновые кислоты ArSO_2H [316]. См. также реакцию 13-22.

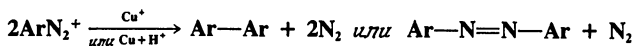
OS, V, 60; 60, 121.

14-27. Замещение диазониевой группы на цианогруппу.**Циано-де-диазонирование**

Эта реакция также носит название *реакции Зандмейера*, она подобна реакции 14-24 по области применения и механизму.

При проведении реакции обычно поддерживают нейтральную среду, чтобы избежать образования HCN .

OS, I, 514.

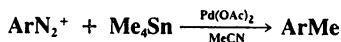
14-28. Арилдимеризация с участием диазониевых солей.

При обработке диазониевых солей ионом меди(I) или медью и кислотой (*метод Гаттермана*) могут образоваться два продукта. Если ароматическое кольцо содержит электроноакцепторные группы, главным продуктом реакции будет диарил; в присутствии электронодонорных групп преимущественно образуется азосоединение. Реакция отличается от реакций 14-16 и 11-4 (т. 2) тем, что обе арильные группы продукта ранее принадлежали исходному соединению ArN_2^+ , т. е. в этой реакции водород не является уходящей группой. По-видимому, реакция происходит по свободнорадикальному механизму [317].

OS, I, 222; IV. 872. См. также: OS, IV, 273.

14-29. Метилирование и винилирование диазониевых солей

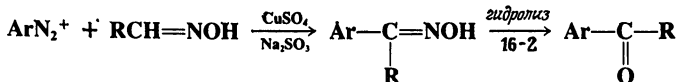
Метил-де-диазонирование и т. п.



Введение метильной группы в ароматическое кольцо можно осуществить при обработке диазониевых солей тетраметилстаннаном в присутствии каталитических количеств ацетата палладия [318]. Реакция была проведена с метил-, хлоро-, бром- и нитрозамещенными ароматическими субстратами. Винильную группу можно ввести в ароматическое кольцо с помощью такого реагента, как $\text{CH}_2=\text{CHSnBu}_3$.

14-30. Превращение диазониевых солей в альдегиды или кетоны.

Ацил-де-диазонирование и т. п.

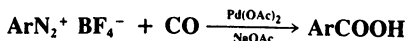


При взаимодействии диазониевых солей с оксимами образуются арилоксимы, которые легко гидролизуются до альдегидов ($\text{R}=\text{H}$) или кетонов [319]. Для реакции необходим катализатор, которым служит сульфат меди — сульфит натрия. Как правило, альдегиды получаются с более высокими выходами (от 40 до 60 %), чем кетоны. Другой метод [320] превращения $\text{ArN}_2^+ \rightarrow \text{ArCOR}$ состоит в обработке диазониевой соли тетраалкилстаннаном R_4Sn и CO в присутствии ацетата палладия в качестве катализатора [321].

OS, V, 139.

14-31. Превращение диазониевых солей в карбоновые кислоты.

Карбокси-де-диазонирование



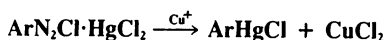
При обработке диазонийфторборатов монооксидом углерода, ацетатом палладия и ацетатом натрия в MeCN образуются карбоновые кислоты с выходами от умеренных до высоких [322]. В качестве интермедиатов в реакции образуются смешанные ангидриды ArCOOSOMe , которые могут быть выделены. Используя вместо ацетата натрия другие соли, можно получить другие смешанные ангидриды [323]. Вероятно, реакция идет через промежуточное образование арилпалладиевых соединений [323].

14-32. Замещение диазониевой группы на металл.

Металло-де-диазонирование



Обрабатывая диазониевые соли (главным образом фторбораты) металлами, можно получить ароматические металлоорганические соединения [324]. Для реакции использовались такие металлы, как Hg, Tl, Sn, Pb, Sb и Si. Другой метод состоит в обработке двойных солей, соли диазония и хлорида металла порошкообразным металлом, например:

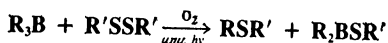


Таким методом получены металлоорганические соединения Hg, Ge, Sn и As. Механизмы реакций не выяснены, они могут включать как гомолитические, так и гетеролитические процессы. OS, II, 381, 432, 494; III, 665.

14.12. Металлы как уходящие группы

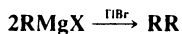
14-33. Превращение боранов в сульфиды.

Алкилтио-де-диалкилборирование



При обработке триалкилборанов дисульфидом получают несимметричные сульфиды с очень высокими выходами [325]. Реакция выполнена с боранами, содержащими первичные и вторичные алкильные группы и с сульфидами, где R' = метил или фенил. Под действием света или воздуха скорость реакции значительно возрастает.

14-34. Сочетание реактивов Гриньяра.



Реактивы Гриньяра могут вступать в реакцию сочетания с образованием симметричных димеров под действием бромидов таллия (I) [326] или галогенидов переходных металлов например CrCl₂, CrCl₃, CoCl₂, CoBr₂ или CuCl₂ [327]. Галогениды металлов являются окислителями и сами восстанавливаются. В реакцию вступают как арильные, так и алкильные реактивы Гриньяра,

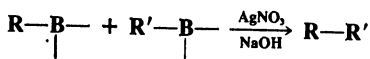
однако метод с использованием TIBr неприменим в тех случаях, когда R=первичная алкильная или арильная группа с *орто*-заместителями. Арильные реактивы Гриньяра димеризуются также под действием 1,4-дихлоро-2-бутена или 1,4-дихлоро-2-бутина [328]. Винильные и алкинильные реактивы Гриньяра вступают в реакцию сочетания под действием тионилхлорида, давая 1,3-диены и 1,3-диины соответственно [329]. Первичные алкильные, а также винильные, арильные и бензильные реактивы Гриньяра дают симметричные димеры с высоким выходом (порядка 90 %) под действием солей серебра(I), например AgNO₃, AgBr, AgClO₄, в присутствии азотсодержащих окисляющих агентов, таких, как нитрат лития, нитрометан, NO₂ [330]. Рассматриваемый метод был использован для построения четырех-, пяти- и шестичленных циклических соединений [331].

Реакция с галогенидами металлов, по-видимому, начинается с превращения RMgX в соответствующее соединение RM (т. 2, реакция 12-34), которое затем распадается на свободные радикалы [332].

OS, 55, 48

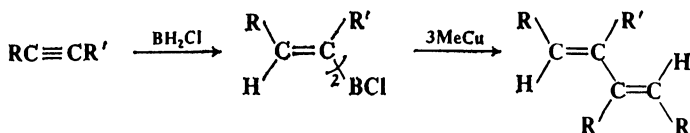
14-35. Сочетание боранов.

Алкил-де-диалкилборирование



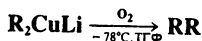
При обработке нитратом серебра и основанием алкилбораны вступают в реакцию сочетания [333]. Поскольку алкилбораны легко получить из олефинов (см. реакцию 15-13), рассматриваемый процесс по существу представляет собой способ введения олефинов в реакцию сочетания и их восстановления; действительно, реакции гидроборирования и сочетания олефинов можно провести в одном реакционном сосуде. Симметричные димеры (R=R') образуются из олефинов с концевой двойной связью с выходами от 60 до 80 %, а из олефинов с внутренней двойной связью — с выходами от 35 до 50 %. Проводились также реакции сочетания с образованием несимметричных продуктов [334], но выходы при этом довольно низкие. Аналогичная реакция арилборанов приводит к диарилам [335]. Диены подвергаются внутримолекулярному сочетанию с образованием циклоалканов [336]. Вероятно, реакция происходит по механизму свободнорадикального типа.

Винильные димеры можно получить при обработке дивинилхлороборанов (получаемых присоединением BH₂Cl к алкинам, см. реакцию 15-13) метилкупратом. Так, (E,E)-1,3-диены были получены с высокими выходами [337].



Аналогичным образом при взаимодействии литийдиалкилдиалкинилборатов $\text{Li}^+[\text{R}_2'\text{B}(\text{C}\equiv\text{CR})_2]^-$ с иодом получены симметричные сопряженные диены $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CR}$ [338].

14-36. Сочетание других металлоорганических реагентов.



Под действием O_2 в тетрагидрофуране при -78°C литийдиалкилкупраты окисляются до симметричных димеров [339]. Реакция идет с хорошими выходами при R =первичный и вторичный алкил, винил, арил. Вместо O_2 можно использовать другие окислители, например нитробензол. Винилмедные реагенты димеризуются под действием O_2 или просто при стоянии при 0°C в течение нескольких дней, а при 25°C в течение нескольких часов, давая 1,3-диены [340]. При реакции наблюдается сохранение конфигурации, что указывает на участие в процессе свободнорадикальных интермедиатов. Литийалюминийорганические соединения LiAlR_4 димеризуются с образованием $\text{R}-\text{R}$ под действием $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ [341]. Винилаланы с концевой двойной связью (получаемые по реакции 15-14) могут димеризоваться до 1,3-диенов под действием CuCl в тетрагидрофуране [342]. Симметричные 1,3-диены можно получить с высоким выходом и при обработке винилмеркурхлоридов LiCl в присутствии родиевого катализатора [343]. Ароматические ртутьорганические соли превращаются в диарилы под действием меди и каталитических количеств PdCl_2 [344]. Алкил- и ариллитиевые соединения димеризуются под действием галогенидов переходных металлов по реакции, аналогичной реакции 14-34 [345]. Несимметричное сочетание винильных, алкинильных и арильных ртутьорганических соединений было осуществлено с выходами от умеренных до хороших с помощью алкил- и винилкупратов, например: $\text{PhCH}=\text{CHHgCl} + \text{Me}_2\text{CuLi} \rightarrow \text{PhCH}=\text{CHMe}$ [346].

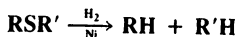
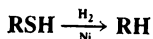
14.13. Галоген как уходящая группа

Превращение RX в RH может происходить по свободнорадикальному механизму, но оно было рассмотрено на примере реакции 10-77 (т. 2).

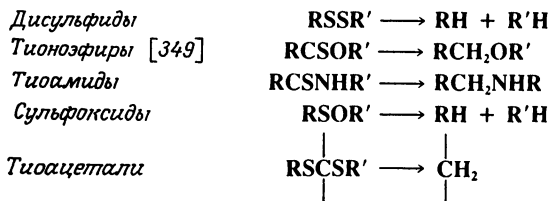
14.14. Сера как уходящая группа

14-37. Десульфуризация с помощью никеля Ренея.

Гидро-де-меркаптозамещение и т. п.

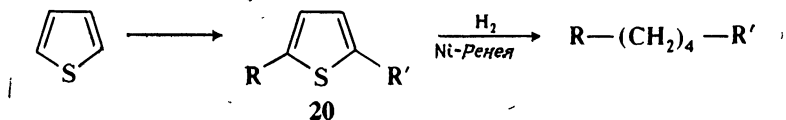


Тиолы и тиоэфиры [347], как алкильные, так и арильные, десульфуризируются при гидрировании над никелем Ренея [348]. Процесс, как правило, не требует подачи водорода в реакционную смесь, так как никель Ренея уже содержит достаточное для реакции количество водорода. Аналогичным образом десульфуризации подвергаются и другие серосодержащие соединения, в том числе:



В последней реакции, представляющей косвенный путь восстановления карбонила до метиленовой группы (см. т. 4, реакцию 19-38), может также образоваться олефин, если в α -положении имеется атом водорода [350]. В большинстве приведенных примеров группа R может быть арильной. Описано также использование других реагентов [351].

Особым случаем восстановления RSR, имеющим важное практическое значение, является десульфуризация производных тиофена. Процесс сопровождается восстановлением двойных связей. Алкилирование тиофена с последующим восстановлением позволяет получать многие соединения, недоступные другими методами.



Для десульфуризации тиофенов в алкены ($\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{R}'$ из соединения 20) можно использовать и такой катализатор,

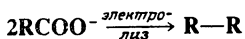
как борид никеля; его получают из хлорида никеля (II) и NaBH_4 в метаноле [352]. Фенилселениды RSePh можно восстановить до RH с помощью Ph_3SnH [353].

Механизмы реакций с никелем Ренея точно не установлены, но можно с большой долей вероятности предположить, что эти реакции идут с участием свободных радикалов [354]. Было показано, что восстановление тιοфена происходит через бутадиеи и бутен, а не через бутилмеркаптан или другие серосодержащие соединения; это означает, что сера удаляется до того, как восстанавливаются двойные связи. Это продемонстрировано выделением олефинов и тем фактором, что какие-либо возможные серосодержащие интермедиаты выделить не удается [355].

OS, IV, 638; V, 419; 56, 8, 15, 72. См. также: OS, 61, 74.

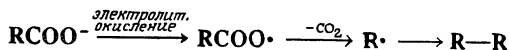
14.15. Углерод как уходящая группа

14-38. Димеризация с декарбоксилированием. Реакция Кольбе.



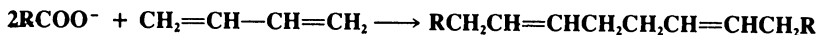
Декарбоксилирование карбоксилат-ионов в процессе электролиза с последующей рекомбинацией образующихся радикалов носит название *реакции Кольбе* [356]. Реакция используется для получения симметричных углеводородов $\text{R}-\text{R}$. Алкильные группы могут иметь прямую или разветвленную цепь, однако разветвление в α -положении к карбоксильной группе затрудняет реакцию. К ароматическим соединениям реакция неприменима. В реакцию вступают функционально замещенные субстраты, но некоторые функциональные группы препятствуют реакции [356]. Введение в реакцию смеси солей двух разных кислот позволяет получать несимметричные димеры $\text{R}-\text{R}'$.

Реакция происходит с участием свободных радикалов:



Имеется ряд доказательств [357] в пользу свободнорадикального механизма. Так, образующиеся в реакции побочные продукты (RH , алкены) характерны для процессов с участием свободнорадикальных интермедиатов; при электролизе ацетатов в присутствии стирола часть его полимеризуется в полистирол, что может быть вызвано иницирующим действием свободных радикалов (см. разд. 15.3).

При проведении реакции в присутствии 1,3-диенов наблюдается аддитивная димеризация [358]:



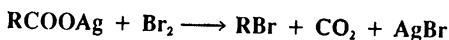
Радикал $\text{R}\cdot$ присоединяется к сопряженной системе, и образующийся при этом новый радикал $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\cdot$ димеризуется. При рекомбинации двух разных радикалов может образоваться другой продукт, $\text{RCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{R}$ [359].

Арилуксусные кислоты можно превратить в вицинальные диарильные соединения ($2\text{ArCR}_2\text{COOH} \rightarrow \text{ArCR}_2\text{CR}_2\text{Ar}$), не прибегая к электролизу, путем обработки персульфатом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в присутствии каталитических количеств AgNO_3 [360]. Этот процесс тоже включает димеризацию свободных радикалов.

OS, III, 401; V, 445, 463; 60, 1.

14-39. Бромирование с декарбоксилированием. Реакция Хунсдиккера*.

Бromo-де-карбоксилирование



Взаимодействие серебряных солей карбоновых кислот с бромом носит название *реакции Хунсдиккера*; она представляет способ уменьшения длины углеродной цепи на единицу [361]. Реакция находит широкое применение и дает хорошие результаты в случае неразветвленных алкильных групп с числом атомов углерода от 2 до 18, а также в случае многих разветвленных алкильных групп, давая первичные, вторичные и третичные алкилбромиды. В реакцию вступают функционально замещенные субстраты, за исключением соединений, содержащих заместители в α -положении к карбоксильной группе. Реакция распространяется также на ароматические соединения. Однако при наличии в R кратных связей редко получаются хорошие результаты. Помимо брома для реакции иногда используют хлор и иод.

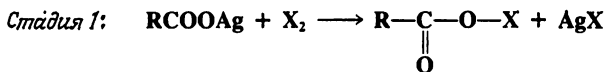
При проведении реакции с иодом большое значение имеет соотношение реагентов, от которого зависит состав продуктов. При соотношении соли и иода 1 : 1 получается алкилгалогенид, как показано выше. Однако при соотношении 2 : 1 образуется сложный эфир RCOOR . Последний процесс носит название *ре-*

* Известна также как *реакция Бородина* или *реакция Бородина — Хунсдиккера*. — Прим. перев.

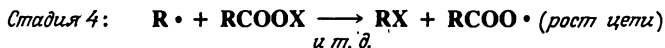
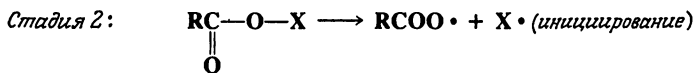
акции Симонини; ее иногда используют в целях получения сложных эфиров. При соотношении соли и иода 3:2 образуются оба продукта: 1 моль сложного эфира и 1 моль алкилгалогенида. Реакцию Симонини можно также выполнить со свинцовыми солями кислот [362]. Для реакции Хундиккера требуются очень чистые и сухие серебряные соли, которые нелегко приготовить, поэтому более удобным способом проведения реакции является использование вместо соли смеси кислоты и оксида ртути(II) [363].

Известны и другие методы проведения реакции: 1) обработка карбоксилатов таллия(I) (которые нетрудно получить и очистить) бромом [364]; 2) обработка карбоновых кислот тетраацетатом свинца и галогенид-ионами (Cl^- , Br^- или I^-) [365]; 3) взаимодействие карбоновых кислот с тетраацетатом свинца и N-хлоросукцинимидом, приводящее с хорошими выходами к третичным и вторичным алкилхлоридам (но малоприспособное для R =первичный алкил или фенил) [366]; 4) реакция между ацилпероксидом и CuCl_2 , CuBr_2 или CuI_2 [367] (реакция идет также под действием $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{CN})_2$); 5) обработка ацилхлоридов натриевой солью N-гидроксипиридин-2-тиона в CCl_4 ($\text{RCOCl} \rightarrow \text{RCl}$), в BrCCl_3 ($\text{RCOCl} \rightarrow \text{RBr}$) или в бензоле, содержащем CHI_3 ($\text{RCOCl} \rightarrow \text{RI}$), в присутствии амина в качестве катализатора [367a]. При обработке карбоновых кислот XeF_2 и HF можно получить алкилфториды с выходами от умеренных до хороших [368].

Предполагается, что реакция Хундиккера имеет следующий механизм:



21



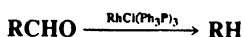
и т. д.

В первой стадии свободные радикалы не участвуют и ее механизм точно не известен; предполагается, что интермедиатом является ацилгипохлорит 21, хотя он никогда не был выделен из реакционной смеси. В пользу показанного механизма свидетельствует потеря оптической активности группы R (за исключением тех случаев, когда в молекуле имеется соседний атом

брома, см. разд. 14.14) отсутствие перегруппировки при $R = \text{неопентил}$ (такая перегруппировка должна происходить с карбокатионом); образование в качестве побочного продукта $R-R$; все эти данные согласуются со свободнорадикальным механизмом. Имеются указания на то, что реакция Симонини происходит по тому же самому механизму, что и реакция Хундиккера, но образовавшийся алкилгалогенид взаимодействует затем с избытком RCOOAg (т. 2, реакция 10-26), давая сложный эфир [369]. См. также т. 4, реакцию 19-13.

OS, III, 578; V, 126; 51, 106. См. также: OS, 50, 31.

14-40. Декарбонилирование альдегидов и ацилгалогенидов.



Алифатические и ароматические альдегиды подвергаются декарбонилированию [370] при нагревании с хлоротрис(трифенилфосфин)родием [371] или другими катализаторами, например палладием [372]. $\text{RhCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3$ часто называют *катализатором Уилкинсона* [373]. В описанной ранее реакции алифатические, но не ароматические альдегиды декарбонилировали нагреванием с ди-*трет*-бутилпероксидом или другими пероксидами [374] обычно в растворе, содержащем донор водорода, такой, как тиол. Реакция инициируется светом; в отсутствие инициатора требуется нагревание до температуры около 500°C .

Сообщалось о декарбонилировании ароматических ацилгалогенидов в присутствии катализатора Уилкинсона при 180°C : $\text{ArCOCl} \rightarrow \text{ArCl}$ [375]. Реакцию проводили с ацилиодидами [376], ацилбромиды и ацилхлоридами. В реакцию вступают также алифатические ацилгалогениды, не содержащие водорода в α -положении [377], однако при наличии α -водорода наблюдается элиминирование (т. 4, реакция 17-19). Из ароматических ацилцианидов получают арилцианиды: $\text{ArCOCN} \rightarrow \text{ArCN}$ [378]. Ароматические ацилхлориды можно декарбонилировать также в присутствии палладиевых катализаторов [379].

Ацилгалогениды могут декарбонилироваться и другим путем, с образованием алканов: $\text{RCOCl} \rightarrow \text{RH}$. Это происходит при нагревании субстрата с трипропилсиланом Pr_3SiH в присутствии *трет*-бутилпероксида [380]. В случае первичных или вторичных алкильных групп выходы хорошие, но при $R = \text{третичный алкил}$ или бензил выходы очень низкие. При $R = \text{арил}$ реакция не идет.

Механизм реакций, индуцируемых пероксидом или светом, можно представить следующим образом (в присутствии тиолов) [381]:

2. Другим типом обрыва цепи является диспропорционирование (см. т. I, разд. 5.8).
3. Реакции обрыва цепи рассматриваются в обзоре: *Lapporte*, *Angew. Chem.*, **72**, 759—766 (1960).
4. Кинетические аспекты свободнорадикальных цепных реакций обсуждаются в обзоре: *Huysen*, *Free-Radical Chain Reactions*, [1], pp. 39—65.
5. См. обсуждение в статье: *Mayo*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2654 (1967).
6. См. обзор: *Poutsma*, in: *Kochi*, *Free Radicals*, vol. 2, pp. 113—158, Wiley, New York, 1973.
7. *Eliel*, in: *Newman*, *Steric Effects in Organic Chemistry*, pp. 142—143, Wiley, New York, 1956 (есть русский перевод: Пространственные эффекты в органической химии. Пер. с англ./Под ред. М. Ньюмена.— М.: ИЛ, 1960).
8. См., например: *Pearson*, *Martin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 354, 3142 (1963).
9. См., например: *Kalatzis*, *Williams*, *J. Chem. Soc. (B)*, **1966**, 1112; *Pryor*, *Tonellato*, *Fuller*, *Jumonville*, *J. Org. Chem.*, **34**, 2018 (1969).
10. *Altman*, *Nelson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5163 (1969).
11. *Jacobus*, *Pensak*, *Chem. Commun.*, **1969**, 400.
12. *Scott*, *Tedder*, *Walton*, *Mhatre*, *J. Chem. Soc.*, *Perkin Trans. 2*, **1980**, 260.
13. В качестве учебного пособия можно рекомендовать книгу: *Williams*, *Homolytic Aromatic Substitution*, Pergamon, New York, 1960. См. обзоры: *Кобрина*.— Усп. хим., **1977**, **46**, с. 660—684; *Perkins*, in: *Kochi* [6], vol. 2, pp. 231—271; *Bolton*, *Williams*, *Adv. Free-Radical Chem.*, **5**, 1—25 (1975); *Nonhebel*, *Walton* [1], pp. 417—469; *Minisci*, *Porta*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **16**, 123—180 (1974); *Bass*, *Nababsing*, *Adv. Free-Radical Chem.*, **4**, 1—47 (1972); *Hey*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1968**, 1591; *Norman*, *Radda*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2**, 131—177 (1963).
14. Соединение I можно также окислить до арена Ar—Ph под действием атмосферного кислорода. Механизм окисления обсуждается в работе: *Narita*, *Tezuka*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 7316 (1982).
15. *De Tar*, *Long*, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4742 (1958). См. также: [279].
16. *Fahrenholtz*, *Trozzolo*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 282 (1972).
17. *Thaler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2607 (1963). См. также: *Traynham*, *Hines*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5208 (1968); *Ucciani*, *Pierri*, *Naudet*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1970**, 791; *Hargis*, *J. Org. Chem.*, **38**, 346 (1973).
18. *Skell*, *Tuleen*, *Radio*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2849 (1963). Другое стереохимическое доказательство см.: *Huysen*, *Feng*, *J. Org. Chem.*, **36**, 731 (1971). Другое объяснение дается в работе: *Lloyd*, *Wood*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5986 (1975).
19. См. монографию: *Kaplan*, *Bridged Free Radicals*, Marcel Dekker, New York, 1972. См. обзоры: *Skell*, *Traynham*, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 160—166 (1984); *Skell*, *Shea*, in: *Kochi*, [6], vol. 2, pp. 809—852.
20. *Shea*, *Skell*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 283 (1973).
21. *Everly*, *Schweinsberg*, *Traynham*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1200 (1978); *Wells*, *Franke*, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4681.
22. *Bowles*, *Hudson*, *Jackson*, *Chem. Phys. Lett.*, **5**, 552 (1970); *Cooper*, *Hudson*, *Jackson*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 831; *Chen*, *Elson*, *Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5341 (1973).
23. *Skell*, *Radio*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3334 (1964); *Skell*, *Pavlis*, *Lewis*, *Shea*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6735 (1973); *Juneja*, *Hodnett*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 5685 (1967); *Lewis*, *Kozuka*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 282 (1973); *Cain*, *Solly*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 148; *Chenier*, *Tremblay*, *Howard*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1618 (1975); *Howard*, *Chenier*, *Holden*, *Can. J. Chem.*, **55**, 1463 (1977). См., однако: *Tanner*, *Blackburn*, *Kosugi*, *Ruo*, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 2714 (1977).
24. *Hargis*, *Shevlin*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 179.

25. *Applequist, Werner*, J. Org. Chem., 28, 48 (1963).
26. *Danen, Winter*, J. Am. Chem. Soc., 93, 716 (1971).
27. *Tuleen, Bentrude, Martin*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1938 (1963); *Fisher, Martin*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3382 (1966). Участие соседних групп и, в частности, группы SiR_3 в реакциях расщепления, рассматривается в обзоре: *Reetz*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 173—180 (1979) [Angew. Chem., 91, 185—192].
28. *Ashton, Tedder, Walker, Walton*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1346; *Ashton, Tedder, Walton, Nechvatal, Stoddart*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 846; *Ody, Nechvatal, Tedder*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 521.
29. *Shea, Lewis, Skell*, J. Am. Chem. Soc., 95, 7768 (1973). См. также: *Maj, Symons, Trousson*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984, 561.
30. Факторы, влияющие на реакционную способность и региоселективность в свободнорадикальных реакциях замещения и присоединения, обсуждаются в обзоре: *Tedder*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 401—410 (1982) [Angew. Chem., 94, 433—442].
31. См., например: *Back*, Can. J. Chem., 61, 916 (1983).
32. Пример отрыва заместителя от ненасыщенного атома углерода приводится в работе: *Jackson, Townson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1980, 1452. См. также: *Johnson*, Acc. Chem. Res., 16, 343—349 (1983).
33. Отрыв двух- и многовалентных атомов рассматривается в монографии: *Ingold, Roberts*, Free-Radical Substitution Reactions, Interscience, New York, 1971.
34. Величину ΔH в реакциях свободнорадикального отрыва считают просто-разностью величин D для разрывающейся и образующейся связей.
35. Константы скорости отрыва водорода из различных положений для множества молекул приведены в обзоре: *Hendry, Mill, Piskiewicz, Howard, Eigenmann*, J. Phys. Chem. Ref. Data, 3, 937—978 (1974).
36. См. обзоры: *Tedder*, Tetrahedron, 38, 313—329 (1982); *Kerr*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 18, pp. 39—109, Elsevier, New York, 1976; *Russell*, in: Kochi [6], vol. 2, pp. 275—331; *Rüchardt*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 830—843 (1970) [Angew. Chem., 82, 845—858]; *Poutsma*, Methods Free-Radical Chem., 1, 79—193 (1969); *Davidson*, Q. Rev., Chem. Soc., 21, 249—258 (1967); *Pryor, Fuller, Stanley*, J. Am. Chem. Soc., 94, 1632 (1972).
37. *Hass, McBee, Weber*, Ind. Eng. Chem., 28, 333 (1936).
38. *Deno, Fishbein, Wyckoff*, J. Am. Chem. Soc., 93, 2065 (1971).
39. См., однако: *Kwart, Brechbiel, Miles, Kwart*, J. Org. Chem., 47, 4524 (1982).
40. См. обзоры: *Wilt*, in: Kochi [6], vol. 1, pp. 458—466; *Walling*, in: Mayo, Molecular Rearrangements, pp. 431—438, Interscience, New York, 1963.
41. *Russell* [36], p. 289.
42. *Dinçtürk, Jackson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 1127.
43. *Russell* [36], p. 311.
44. *Pryor, Davis, Stanley*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4754 (1973); *Pryor, Tang, Tang, Church*, J. Am. Chem. Soc., 104, 2885 (1982); *Dütsch, Fisher*, Int. J. Chem. Kinet., 14, 195 (1982).
45. *Clerici, Minisci, Porta*, Tetrahedron, 29, 2775 (1973).
46. *Stefani, Chuang, Todd*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4168 (1970).
47. *Clerici, Minisci, Porta*, Gazz. Chim. Ital., 103, 171 (1973); *Suehiro, Suzuki, Tsuchida, Yamazaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 3324 (1977).
48. *Owens, Gleicher, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4122 (1968).
49. *Hayday, McKelvey*, J. Org. Chem., 41, 2222 (1976). Другие примеры можно найти в работах: *Malatesta, Ingold*, J. Am. Chem. Soc., 103, 609 (1981); *Beckwith, Easton*, J. Am. Chem. Soc., 103, 615 (1981); *Beckwith, Westwood*, Aust. J. Chem., 36, 2123 (1983); *Griller, Howard, Marriott, Scaiano*,

- J. Am. Chem. Soc., 103, 619 (1981). Стереоселективный отрыв рассматривается в работе; Днепровский, Перчиков, Темникова.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 2213.
50. См. обзоры: *Danen*, *Methods Free-Radical Chem.*, 5, 1—99 (1974).
51. См. обзоры: *Bingham*, *Schleyer*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, 18, 1—102, (1971), pp. 79—81; *Fort*, *Schleyer*, *Adv. Alicyclic Chem.*, 1, 283—370 (1966), pp. 337—352.
52. *Grob*, *Ohta*, *Renk*, *Weiss*, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1191 (1958).
53. *Roberts*, *Urbanek*, *Armstrong*, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3049 (1949). См. также: *Kooyman*, *Vegter*, *Tetrahedron*, 4, 382 (1958); *Walling*, *Mayahi*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 1485 (1959).
54. См., например: *Koch*, *Gleicher*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1657 (1971).
55. *De Tar*, *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1014 (1961) (рецензия); *Dickerman*, *Vermont*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4150 (1962); *Morrison*, *Gazes*, *Samkoff*, *Howe*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4152 (1962); *Ohta*, *Tokumaru*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 3218 (1971); *Vidal*, *Court*, *Bonnier*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1973, 2071; *Tezuka*, *Ichikawa*, *Marusawa*, *Narita*, *Chem. Lett.*, 1983, 1013.
56. *Davies*, *Hey*, *Summers*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 2653.
57. *Davies*, *Hey*, *Summers*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 2681.
58. См. обзоры: *Traynham*, *J. Chem. Educ.*, 60, 937—941 (1983); *Chem. Rev.*, 79, 323—330 (1979); *Tiecco*, *Acc. Chem. Res.*, 13, 51—57 (1980); *Pure Appl. Chem.*, 53, 239—258 (1981).
59. См. обзоры: *Trotman-Dickenson*, *Adv. Free-Radical Chem.*, 1, 1—38 (1965): *Спирин*.— Усп. хим., 1969, 38, с. 1201—1222. Обзор по радикалам CH_3 и CF_3 см.; *Gray*, *Herod*, *Jones*, *Chem. Rev.*, 71, 247—294 (1971).
60. *Huysen*, *Free-Radical Chain Reactions* [1], p. 97.
61. *Trotman-Dickenson* [59].
62. *Kharasch*, *Hambling*, *Rudy*, *J. Org. Chem.*, 24, 303 (1959).
63. См. обзоры: *Reichardt*, *Solvent Effects in Organic Chemistry*, pp. 110—123, Verlag Chemie, New York, 1979; *Martin*, in: *Kochi* [6], vol. 2, pp. 493—524; *Huysen*, *Adv. Free-Radical Chem.*, 1, 77—135 (1965).
64. *Russell*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 4987, 4997, 5002 (1958), *J. Org. Chem.*, 24, 300 (1959).
65. См. также: *Soumillion*, *Bruylants*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 78, 425 (1969): *Аверьянов*, *Кириченко*, *Швец*.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 1257; *Аверьянов*, *Заритовский*, *Швец*.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 1702; *Potter*, *Tedder*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1982, 1689; *Skell*, *Baxter*, *Taylor*, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 120 (1983).
66. *Russell*, *Tetrahedron*, 8, 101 (1960); *Nagai*, *Horikawa*, *Ryang*, *Tokura*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 44, 2771 (1971).
67. *Bühler*, *Helv. Chim. Acta*, 51, 1558 (1968).
68. *Walling*, *Azar*, *J. Org. Chem.*, 33, 3885 (1968); *Walling*, *Wagner*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2333 (1963); *Ito*, *Matsuda*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 568 (1982).
69. *Russell*, *Ito*, *Hendry*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2976 (1963); *Corbiau*, *Bruylants*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 79, 203, 211 (1970); *Newkirk*, *Gleicher*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 3543 (1974).
70. Внутримолекулярное свободнорадикальное замещение рассматривается в обзоре; *Heusler*, *Kalvoda*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 3, 525—538 (1964) [*Angew. Chem.*, 76, 518—531].
71. Эти названия применимы также к реакциям 14-2 и 14-3.
72. См. обзоры: *Poutsma*, in: *Kochi* [6], vol. 2, pp. 159—229; *Huysen*, in: *Patai*, *The Chemistry of Carbon-Halogen Bond*, pt. 1, pp. 549—607, Wiley, New York, 1973; *Poutsma* [36] (хлорирование); *Thaler*, *Methods Free-Radical Chem.*, 2, 121—227 (1969) (бромирование); *Sosnovsky*, *Free Ra-*

- dical Reactions in Preparative Organic Chemistry, pp. 282—331, 355—382, 387—401, Macmillan, New York, 1964.
73. *Dermer, Edmison*, Chem. Rev., 57, 77—122 (1957), pp. 110—112. Пример свободнорадикального галогенирования цикла можно найти в работе: *Engelsma, Kooyman*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 80, 526, 537 (1961). Ароматическому галогенированию в газовой фазе посвящен обзор: *Kooyman*, Adv. Free-Radical Chem., 1, 137—153 (1965).
74. См., например: *Siegmán, Beers, Huisman*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 83, 67 (1964).
75. *Hudlicky*, The Chemistry of Organic Fluorine Compounds, pp. 72—87, Macmillan, New York, 1962 (есть русский перевод: *Гудлицкий М.* Химия органических соединений фтора. Пер. с чешск.— М. Госхимиздат, 1961); *Tedder*, Adv. Fluorine Chem., 2, 104—137 (1961); *Gerstenberger, Haas*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 20, 647—667 (1981) [Angew. Chem., 93, 659—680].
76. Однако известно несколько методов, с помощью которых все связи С—Н в молекуле можно превратить в связи С—F. См. обзоры: *Lagow, Margrave*, Prog. Inorg. Chem., 26, 161—210 (1979); *Burdon, Tatlow*, Adv. Fluorine Chem., 1, 129—165 (1960); *Stacey, Tatlow*, Adv. Fluorine Chem., 1, 166—198 (1960). См. также: *Adcock, Horita, Renk*, J. Am. Chem. Soc., 103, 6937 (1981).
77. *Kollonitsch, Barash, Doldouras*, J. Am. Chem. Soc., 92, 7494 (1970).
78. *Alker, Barton, Hesse, Lister-James, Markwell, Pechet, Rozen, Takeshita, Toh*, Nouveau J. Chem., 4, 239 (1980).
79. *Rozen, Gal, Faust*, J. Am. Chem. Soc., 102, 6860 (1980); *Gal, Ben-Shoshan, Rozen*, Tetrahedron Lett., 1980, 5067; *Gal, Rozen*, Tetrahedron Lett., 1984, 449; [78].
80. *Gover, Willard*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3816 (1960).
81. *Tanner, Gidley*, J. Am. Chem. Soc., 90, 808 (1968).
82. Этот реагент рассматривается в обзоре: *Tabushi, Kitaguchi*, in: Pizey, Synthetic Reagents, vol. 4, pp. 336—396, Wiley, New York, 1981.
83. *Bunce*, Can. J. Chem., 50, 3109 (1972).
84. *Mosher, Estes*, J. Am. Chem. Soc., 99, 6928 (1977).
85. *Marsh, Farnham, Sam, Smart*, J. Am. Chem. Soc., 104, 4680 (1982).
86. *Huysen*, J. Am. Chem. Soc., 82, 391 (1960); *Baldwin, O'Neill*, Synth. Commun., 6, 109 (1976).
87. *Wyman, Wang, Freeman*, J. Org. Chem., 28, 3173 (1963).
88. *Walling, Padwa*, J. Org. Chem., 27, 2976 (1962).
89. *Walling, Mintz*, J. Am. Chem. Soc., 89, 1515 (1967).
90. См. обзоры: *Minisci*, Synthesis, 1973, 1—24; *Deno*, Methods Free-Radical Chem., 3, 135—154 (1972); *Sosnovsky, Rawlinson*, Adv. Free-Radical Chem., 4, 203—284 (1972).
91. *Pinnell, Huysen, Kleinberg*, J. Org. Chem., 30, 38 (1965).
92. Региоселективность в положениях ω —1 уменьшается в случаях цепей, содержащих более 10 атомов углерода, см.; *Deno, Jedziniak*, Tetrahedron Lett., 1976, 1259; *Konen, Maxwell, Silbert*, J. Org. Chem., 44, 3594 (1979).
93. Показано, что значения селективности ω —1 здесь могут быть ниже истинных величин из-за селективного сольволиза хлоридов ω —1 в концентрированной серной кислоте; см.: *Deno, Pohl*, J. Org. Chem., 40, 380 (1975).
94. *Bernardi, Galli, Minisci*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 324; См. также: *Deno, Gladfelter, Pohl*, J. Org. Chem., 44, 3728 (1979); *Fuller, Lindsay, Smith, Norman, Higgins*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 545.
95. *Deno, Billups, Fishbein, Pierson, Whalen, Wyckoff*, J. Am. Chem. Soc., 93, 438 (1971).
96. *Minisci, Galli, Galli, Bernardi*, Tetrahedron Lett., 1967, 2207; *Minisci, Gardini, Bertini*, Can. J. Chem., 48, 544 (1970).

97. *Kämper, Schäfer, Luftmann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **15**, 306 (1976) [*Angew. Chem.*, **88**, 334].
98. *Smith, Billups*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 4307 (1974).
99. *Lucbe, Bertin, Kagan*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 759.
100. *San Filippo, Sowinski, Romano*, *J. Org. Chem.*, **40**, 3463 (1975).
101. См. обзоры: *Chiltz, Goldfinger, Huybrechts, Martens, Verbeke*, *Chem. Rev.*, **63**, 355—372 (1963); *Братолобов*.— *Усп. хим.*, 1961, **30**, с. 1391—1409.
102. *Carlsson, Ingold*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4885, 4891 (1967); *Walling, Kurkov*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4895 (1967); *Walling, McGuinness*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2053 (1969). См. также: *Жулин, Рубинштейн*.— *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1977, **26**, с. 2248.
103. *Wiberg, Motell*, *Tetrahedron*, **19**, 2009 (1963).
104. *Trotman-Dickenson, Kerr*, in: *Weast, Handbook of Chemistry and Physics*, 60th ed., pp. F220—223, F241, CRC Press, Boca Raton, Fla., 1979.
105. Сообщалось, что реакция атомарного фтора с метаном при 25 К происходит практически с нулевой энергией активации, см.: *Johnson, Andrews*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5736 (1980).
106. В случае F_2 возможна следующая стадия инициирования: $F_2 + RH \rightarrow R\cdot + F\cdot + HF$ [впервые это было показано в работе: *Miller, Koch, McLafferty*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4992 (1956)]. Для этой реакции ΔH — небольшая положительная величина, равная 5 ккал/моль. Возможность протекания этой реакции, не требующей инициатора, объясняет, почему фторирование может происходить без УФ-облучения (которое в противном случае было бы необходимо, чтобы сообщить системе энергию в 37 ккал/моль для разрыва связи $F-F$). Когда реакция уже иницирована, энергия, выделяемая в стадиях роста цепи, достаточно велика для того, чтобы расщепить новые молекулы F_2 . Именно благодаря этой энергии возможно расщепление углеродных цепей под действием F_2 .
107. *Olah, Renner, Schilling, Mo*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7686 (1973). См. также: *Olah, Schilling, Renner, Kerekes*, *J. Org. Chem.*, **39**, 3472 (1974).
108. См. обзоры: *Nechvatil*, *Adv. Free-Radical Chem.*, **4**, 175—201 (1972); *Новиков, Севостьянов, Файнзильберг*.— *Усп. хим.*, 1962, **31**, с. 1417—1436; *Horner, Winkelmann*, *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, **3**, 151—198 (1964).
109. Обзор по этому реагенту см.: *Pizey* [82], vol. 2, pp. 1—63 (1974).
110. *Taub, Hino*, *J. Org. Chem.*, **25**, 263 (1960).
111. *Theilacker, Wessel*, *Liebigs Ann. Chem.*, **703**, 34 (1967).
112. *Walling, Thaler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3877 (1961).
113. *Dauben, McCoy*, *J. Org. Chem.*, **24**, 1577 (1959).
114. *Ucciani, Naudet*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1962**, 871.
115. *Brown, Yamamoto*, *Synthesis*, **1972**, 699.
116. *Peiffer*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1963**, 537.
117. *Offermann, Vögtle*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 464 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 471].
118. *Dauben, McCoy*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4863 (1959).
119. Имеются указания на то, что механизм может быть более сложным, см.: *Walling, El-Taliawi, Zhao*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5119 (1983); *Skell, Tlumak, Seshardi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5125 (1983); *Skell, Day*, *Acc. Chem. Res.*, **11**, 381—387 (1978); *Tanner, Ruo, Takiguchi, Guillaume, Reed, Setiloane, Tan, Meintzer*, *J. Org. Chem.*, **48**, 2743 (1983); *Skell, J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1838 (1984).
120. Впервые этот механизм был предложен: *Adam, Gosselain, Goldfinger*, *Nature*, **171**, 704 (1953), *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **65**, 533 (1956).
121. *Walling, Rieger, Tanner*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3129 (1963); *Russell, Desmond*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3139 (1963); *Russel, Desmond*, *J. Am.*

- Chem. Soc., 85, 3139 (1963); *Russell, DeBoer, Desmond*, J. Am. Chem. Soc., 85, 365 (1963); *Pearson, Martin*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3142 (1963); *Skell, Tuleen, Readio*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2850 (1963).
122. *Walling, Rieger*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3134 (1963); *Pearson, Martin* [121]; *Incremona, Martin*, J. Am. Chem. Soc., 92, 627 (1970).
123. Другое доказательство см.: *Day, Lindstrom, Skell*, J. Am. Chem. Soc., 96, 5616 (1974).
124. *McGrath, Tedder*, Proc. Chem. Soc., 1961, 80.
125. *Tanner*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4674 (1964).
126. *Hori, Sharpless*, J. Org. Chem., 44, 4204 (1979).
127. *Arai*, Nippon Kagaku Zasshi, 81, 1450 (1960) [C. A., 56, 2370f (1962)], Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 1280 (1964), 38, 252 (1965).
128. *Walling, Mintz*, [89].
129. *Cheung*, Tetrahedron Lett., 1979, 3809.
130. Эти названия применимы также к реакциям 14-5 и 14-6.
131. См. обзоры: *Chinn*, Selection of Oxidants in Synthesis, pp. 7—11, Marcel Dekker, New York, 1971; *Lee*, in: Augustine, Oxidation, vol. 1, pp. 2—6, Marcel Dekker, New York, 1969.
132. *Cohen, Keinan, Mazur, Varkony*, J. Org. Chem., 40, 2141 (1975); Org. Synth., 59, 176; *Keinan, Mazur*, Synthesis, 1976, 523; *McKillop, Young*, Synthesis, 1979, 401—422, pp. 418—419.
133. *Sager, Bradley*, J. Am. Chem. Soc., 78, 1187 (1956).
134. *Eastman, Quinn*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4249 (1969).
135. *Schneider, Müller*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 146 (1982) [Angew. Chem., 94, 153]; *Takaishi, Fujikura, Inamoto*, Synthesis, 1983, 293.
136. *Rotman, Mazur*, J. Am. Chem. Soc., 94, 6228 (1972); *Mazur*, Pure Appl. Chem., 41, 145—166 (1975).
137. *Deno, Jedziniak, Messer, Meyer, Stroud, Tomezsko*, Tetrahedron, 33, 2503 (1977). Другой метод описан в работе: *Groves, Nemo*, J. Am. Chem. Soc., 105, 6243 (1983).
138. *Wiberg, Foster*, J. Am. Chem. Soc., 83, 423 (1961), Chem. Ind. (London), 1961, 108; *Wiberg, Eisenthal*, Tetrahedron, 20, 1151 (1964).
139. *Wiberg, Fox*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3487 (1963); *Brauman, Pandell*, J. Am. Chem. Soc., 92, 329 (1970); *Stewart, Spitzer*, Can. J. Chem., 56, 1273 (1978).
140. См. обзоры: *Rabjohn*, Org. React., 24, 261—415 (1976); *Jerussi*, Sel. Org. Transform., 1, 301—326 (1970); *Trachtenberg*, in: Augustine, [131], pp. 125—153.
141. *Sharpless, Lauer*, J. Am. Chem. Soc., 94, 7154 (1972); *Arigoni, Vasella, Sharpless, Jensen*, J. Am. Chem. Soc., 95, 7917 (1973); *Woggon, Ruther, Egli*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 706. Предлагались также другие механизмы, см.: *Schaefer, Horvath, Klein*, J. Org. Chem., 33, 2647 (1968); *Trachtenberg, Nelson, Carver*, J. Org. Chem., 35, 1653 (1970); *Bhalerao, Rapoport*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4835 (1971). *Stephenson, Speth*, J. Org. Chem., 44, 4683 (1979).
142. *Umbreit, Sharpless*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5526 (1977). См. также: *Chhabra, Hayano, Ohtsuka, Shirahama, Matsumoto*, Chem. Lett., 1981, 1703; *Uemura, Fukuzawa, Toshimitsu, Okano*, Tetrahedron Lett., 1982, 87.
143. *Warpehoski, Chabaud, Sharpless*, J. Org. Chem., 47, 2897 (1982).
144. *Chabaud, Sharpless*, J. Org. Chem., 44, 4202 (1979).
145. *Vedejs*, J. Am. Chem. Soc., 96, 5944 (1974); *Vedejs, Telschow*, J. Org. Chem., 41, 740 (1976).
146. *Rubottom, Vazquez, Pelegrina*, Tetrahedron Lett., 1974, 4319; *Rubottom, Gruber*, J. Org. Chem., 43, 1599 (1978); *Hassner, Reuss, Pinnick*, J. Org. Chem., 40, 3427 (1975).
147. *McCormick, Tomasik, Johnson*, Tetrahedron Lett., 1981, 607.
148. *Wasserman, Lipshutz*, Tetrahedron Lett., 1975, 1731.

149. *Cuvigny, Valette, Larcheveque, Normant*, J. Organomet. Chem., 155, 147 (1978).
- 149a. *Moriarty, Hou*, Tetrahedron Lett., 1984, 691.
150. *Moriarty, Hu, Gupta*, Tetrahedron Lett., 1981, 1283.
151. *Moriarty, Hu*, Tetrahedron Lett., 1981, 2747.
152. См. обзоры: *Высоцкая*.— Усп. хим., 1974, 42, с. 1843—1853; *Sangster*, in: *Patai, The Chemistry of Hydroxyl Group*, pt. 1, pp. 133—191, Interscience, New York, 1971; *Метелица*.— Усп. хим., 1971, 40, с. 1175—1210; *Енисов, Метелица*.— Усп. хим., 1969, 37, с. 1547—1566; *Loudon*, Prog. Org. Chem., 5, 47—72 (1961).
153. См. обзор реакций H_2O_2 и ионов металлов с различными органическими соединениями, включая ароматические: *Sosnovsky, Rawlinson*, in: *Swern, Organic Peroxides*, vol. 2, pp. 269—336, Interscience, New York, 1970. См. также: *Sheldon, Kochi*, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, Academic Press, New York, 1981.
154. Применение реагента Фентона обсуждается в обзоре: *Walling*, Acc. Chem. Res., 8, 125—131 (1975).
155. *Gesson, Jacquesy, Jouannetaud, Morellet*, Tetrahedron Lett., 1983, 3095; *Jacquesy, Jouannetaud, Morellet*, Tetrahedron Lett., 1983, 3099.
156. *Udenfriend, Clark, Axelrod, Brodie*, J. Biol. Chem., 208, 731 (1954); *Brodie, Shore, Udenfriend*, J. Biol. Chem., 208, 741 (1954).
157. *Tezuka, Narita, Ando, Oae*, J. Am. Chem. Soc., 103, 3045 (1981).
158. *Малыхин, Штатк, Штейнгарц*.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 1898.
159. *Jefcoate, Lindsay-Smith, Norman*, J. Chem. Soc. (B), 1969, 1013; *Brook, Castle, Lindsay-Smith, Higgins, Morris*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1982, 687; *Lai, Piette*, Tetrahedron Lett., 1979, 775.
160. См. обзор: *Sosnovsky, Rawlinson* [153], pp. 319—323.
161. Метод гидроксирования фенолов в орто-положении см.: *Capdevielle, Maumy*, Tetrahedron Lett., 1982, 1573, 1577.
162. *Behrman*, J. Am. Chem. Soc., 85, 3478 (1963), 89, 2424 (1967); *Ogata, Akada*, Tetrahedron, 26, 5945 (1970). См. также: *Walling, Camaioni, Kim*, J. Am. Chem. Soc., 100, 4814 (1978).
163. См. обзор: *Chinn* [131], pp. 63—70; *Lee* [131], pp. 81—86.
164. См. обзор: *Nigh*, in: *Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry*, pt. B, pp. 31—34, Academic Press, New York, 1973.
165. *Bal, Childers, Pinnick*, Tetrahedron, 37, 2091 (1981).
166. Получение пероксидов этим и другими методами см. в обзоре: *Swern*, in: *Swern* [153], vol. 1, pp. 313—516.
167. Автоокисление альдегидов рассматривается в обзоре: *Маслов, Блюмберг*.— Усп. хим., 1976, 45, с. 303—328. Фотохимическое окисление альдегидов под действием O_2 см. в обзоре: *Niclaude, Lemaire, Letort*, Adv. Photochem., 4, 25—48 (1966).
168. См. обзор: *Roček*, in: *Patai, The Chemistry of Carbonyl Group*, vol. 1, pp. 461—505, Interscience, New York, 1966.
169. *Wiberg, Richardson*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2800 (1962); *Wiberg, Szeimies*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1889 (1974). См. также: *Roček, Ng*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1522, 2840 (1974).
170. *Roček, Ng*, J. Org. Chem., 38, 3348 (1973).
171. См., например: *Freeman, Lin, Moore*, J. Org. Chem., 47, 56 (1982); *Jain, Banerji*, J. Chem. Res., Synop., 1983, 60.
172. *Freeman, Brant, Hester, Kamego, Kasner, McLaughlin, Paull*, J. Org. Chem., 35, 982 (1970).
173. См. обзоры: *Mihailović, Partch*, Sel. Org. Transform., 2, 97—182 (1972); *Mihailović, Čeković*, Synthesis, 1970, 209—224. Химии тетраацетата свинца посвящен обзор: *Butler*, in: *Pizey*, [82], vol. 3, pp. 277—419, 1977.

174. *Akhtar, Barton*, J. Am. Chem. Soc., 86, 1528 (1964); *Sneen, Matheny*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3905, 5503 (1964); *Deluzarche, Maillard, Rimme-
lin, Schue, Sommer*, Chem. Commun., 1970, 976; *Mihailović, Gojković,
Konstantinović*, Tetrahedron, 29, 3675 (1973); *Roscher, Jedziniak*, Tet-
rahedron Lett., 1973, 1049; См. также *Kalvoda, Heusler*, Synthesis,
1971, 501—526.
175. См., например: *Trahanovsky, Young, Nave*, Tetrahedron Lett., 1969,
2501; *Doyle, Žuidema, Bade*, J. Org. Chem., 40, 1454 (1975).
176. *Mihailović, Čeković, Maksimović, Jeremić, Lorenc, Mamuzić*, Tetrahed-
ron, 21, 2799 (1965).
177. *Mihailović, Čeković, Jeremić*, Tetrahedron, 21, 2813 (1965).
178. *Cope, Gordon, Moon, Park*, J. Am. Chem. Soc., 87, 3119 (1965); *Moriarty,
Walsh*, Tetrahedron Lett., 1965, 465; *Mihailović, Čeković, Andrejević,
Matić, Jeremić*, Tetrahedron, 24, 4947 (1968).
179. Термин «автоокисление» применим к любому медленному окислению
атмосферным кислородом. См. обзоры: *Sheldon, Kochi*, Adv. Catal.,
25, 272—413 (1976); *Howard*, in: Kochi, [6], vol. 2, pp. 3—62; *Lloyd*,
Methods Free-Radical Chem., 4, 1—131 (1973); *Betts*, Q. Rev., Chem.
Soc., 25, 265—288 (1971); *Huysen*, Free-Radical Chain Reactions. [1],
pp. 306—312; *Chinn*, [131], pp. 29—39; *Ingold*, Acc. Chem. Res., 2,
1—9 (1969); *Mayo*, Acc. Chem. Res., 1, 193—201 (1968); *Waters*, Mecha-
nisms of Oxidation of Organic Compounds, pp. 6—16, Wiley, New York,
1964 (есть русский перевод: Уотерс У. Механизм окисления органических
соединений. Пер. с англ.— М.: Мир, 1966); *Prog. Org. Chem.*, 5, 1—46
(1961), pp. 17—26. Этим и родственным реакциям посвящена моногра-
фия: *Sheldon, Kochi* [153].
- 179a. Синтез алкилпероксидов и гидропероксидов рассматривается в: *Shel-
don*, in: Patai, The Chemistry of Peroxides, pp. 161—200, Wiley, New
York, 1983.
180. См. обсуждение в работе: *Korcek, Chenier, Howard, Ingold*, Can. J.
Chem., 50, 2285 (1972), а также предыдущие статьи этой серии.
181. Автоокисление в аллильном и бензильном положениях рассматривается
в обзоре: *Вороненков, Виноградов, Беляев*.— Усп. хим., 1970, 39, с.
1989—2004.
182. Методы обнаружения пероксидов и отделения их от растворителей см.:
Gordon, Ford, The Chemist's Companion, p. 437, Wiley, New York, 1972
(есть русский перевод: Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Пер.
с англ.— М.: Мир, 1976); *Burfield*, J. Org. Chem., 47, 3821 (1982).
183. Общее рассмотрение реакций автоокисления, катализируемых основа-
ниями, дано в работе: *Sosnovsky, Zaret*, in: Swern [153], vol. 1, pp. 517—
560.
184. *Barton, Jones*, J. Chem. Soc., 1965, 3563; *Russell, Bemis*, J. Am. Chem.
Soc., 88, 5491 (1966).
185. *Gersmann, Bickel*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 2230.
186. См. обзоры: *Wasserman, Ives*, Tetrahedron, 37, 1825—1852 (1981); *Goll-
nick, Kuhn*, in: Wasserman, Murray [187], pp. 287—427; *Denny, Nickon*,
Org. React., 20, 133—336 (1973); *Adams*, in: Augustine, [131], vol. 2,
pp. 65—112.
187. Синглетному кислороду посвящена монография: *Wasserman, Murray*,
Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979. См. также: *Frimer*,
in: Patai [179a], pp. 201—234; *Gorman, Rodgers*, Chem. Soc. Rev., 10,
205—231 (1981); *Шинкаренко, Алесковский*.— Усп. хим., 1981, 50,
с. 406—428; *Шляпниктох, Иванов*.— Усп. хим., 1976, 45, с. 202—223;
Ohloff, Pure Appl. Chem., 43, 481—502 (1975); *Kearns*, Chem. Rev., 71,
395—427 (1971); *Wayne*, Adv. Photochem., 7, 311—371 (1969).

188. См. обзоры: *Turro, Ramamurthy*, in: de Mayo, *Rearrangements in Ground and Excited States*, vol. 3, pp. 1—23, Academic Press, New York, 1980; *Murray*, in: Wasserman, *Murray*, [187], pp. 59—114. См. также монографию общего характера: *Adam, Cilento*, *Chemical and Biological Generation of Excited States*, Academic Press, New York, 1982.
189. *Foote, Wexler*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3879 (1964).
190. *Murray, Kaplan*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 5358 (1969); *Bartlett, Mandenhall, Durham*, *J. Org. Chem.*, **45**, 4269 (1980).
191. *Foote, Wexler, Ando, Higgins*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 975 (1968). См. также: *McKeown, Waters*, *J. Chem. Soc. (B)*, 1966, 1040.
192. *Schenck, Gollnick, Buchwald, Schroeter, Ohloff*, *Liebigs Ann. Chem.*, **674**, 93 (1964); *Schenck, Neumüller, Ohloff, Schroeter, Liebigs Ann. Chem.*, **687**, 26 (1965).
193. См., например: *Foote, Denny*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5162 (1971).
194. *Schulte-Elte, Muller, Rautenstrauch*, *Helv. Chim. Acta*, **61**, 2777 (1978); *Schulte-Elte, Rautenstrauch*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1738 (1980); *Orfanopoulos, Grdina, Stephenson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 275 (1979).
195. Механизмы этой реакции обсуждаются в обзорах: *Stephenson, Grdina, Orfanopoulos*, *Acc. Chem. Res.*, **13**, 419—425 (1980); *Gollnick, Kuhn* [186], pp. 288—341; *Frimer*, *Chem. Rev.*, **79**, 359—387 (1979); *Foote*, *Acc. Chem. Res.*, **1**, 104—110 (1968); *Pure Appl. Chem.*, **27**, 635—645 (1971); *Gollnick*, *Adv. Photochem.*, **6**, 1—122 (1968); *Kearns* [187]. См. также: *Stephenson*, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 1005.
196. Доказательства в пользу данного механизма, по крайней мере в реакции с некоторыми видами субстратов, приводятся в работах: *Jefford, Rimbault*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6437 (1978); *Okada, Mukai*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6509 (1978); *Paquette, Hertel, Gleiter, Böhm*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 6510 (1978); *Hurst, Schuster*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6854 (1982).
197. См., например: *Jefford*, *Helv. Chim. Acta*, **64**, 2534 (1981). См. также: *Asveld, Kellogg*, *J. Org. Chem.*, **47**, 1250 (1982).
198. См. обзор: *Sosnovsky, Rawlinson* [153], pp. 153—268. См. также [179a].
199. См. обзоры: *Rawlinson, Sosnovsky*, *Synthesis*, **1972**, 1—28; *Sosnovsky, Rawlinson*, in: Swern [153], vol. 1, pp. 585—608; *Doumaux*, in: Augustine [131], vol. 2, pp. 141—185 (1971); *Sosnovsky, Lawesson*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **3**, 269—276 (1964) [*Angew. Chem.*, **76**, 218—225].
200. См. обзор по тетраацетату свинца в работе: *Butler* [173].
201. См. обзор: *Rawlinson, Sosnovsky*, *Synthesis*, **1973**, 567—602.
202. *Rubottom, Mott, Juve*, *J. Org. Chem.*, **46**, 2717 (1981).
203. *Trost, Tanigawa*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4413 (1979).
204. *Butler*, *Chem. Ind. (London)*, **1976**, 499—500.
205. *Kuehne, Giacobbe*, *J. Org. Chem.*, **33**, 3359 (1968).
206. *Belli, Giordano, Citterio*, *Synthesis*, **1980**, 477.
207. См. обзоры: *Rylander*, *Organic Synthesis with Noble Metal Catalysts*, pp. 80—87, Academic Press, New York, 1973; *Jira, Freiesleben*, *Organomet. React.*, **3**, 1—190 (1972), pp. 44—84; *Heck*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **16**, 221—242 (1971), pp. 231—237; *Tsuji*, *Adv. Org. Chem.*, **6**, 109—255 (1969), pp. 132—143.
208. *Kharasch, Sosnovsky, Yang*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5819 (1959); *Kochi, Mains*, *J. Org. Chem.*, **30**, 1862 (1965).
209. *Goering, Mayer*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3753 (1964); *Denney, Appelbaum, Denney*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4969 (1962).
210. *Denney, Denney, Feig*, *Tetrahedron Lett.*, **1959**, 19.
211. *Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2785, 3271 (1962); *Story*, *Tetrahedron Lett.*, **1962**, 401.
212. См., например: *Jones, Mellor*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1977**, 511.
213. *Kaeding, Kerlinger, Collins*, *J. Org. Chem.*, **30**, 3754 (1965).

214. См., например: *Kovacic, Reid, Brittain, J. Org. Chem.*, **35**, 2152 (1970).
215. *Nyberg, Wistrand, J. Org. Chem.*, **43**, 2613 (1978).
216. *Kochi, Tang, Bernath, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7114 (1973).
217. См. обзоры: *Walling* [1], pp. 393—396; *Gilbert*, Sulfonation and Related Reactions, pp. 126—131, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: *Джильберт Э. С.* Сульфирование органических соединений. Пер. с англ.— М. Химия, 1969).
218. *Müller, Schmidt, Chem. Ber.*, **96**, 3050 (1963), **97**, 2614 (1964). Образование сульфенилгалогенидов и их реакции см. в обзорах: *Kühle, Synthesis*, **1970**, 561—580, **1971**, 563—586, 617—638.
219. См. обзоры: *Ogata*, in: *Trahanovsky* [164], part C, pp. 295—342, 1978; *Баллод, Штерн*.— Усп. хим., **1976**, **45**, с. 1428—1460; *Sosnovsky* [72], pp. 216—234.
220. Механизм этого расщепления обсуждается в работе: *Matasa, Hass, Can. J. Chem.*, **49**, 1284, (1971).
221. *Titov, Tetrahedron*, **19**, 557—580 (1963). Эта статья представляет собой обзор наиболее значительных работ Титова в данной области. См. также: *Dubourg, Fisher, Brini, Bull. Soc. Chim. France*, **1971**, 3665, 3669.
222. *Sifniades, J. Org. Chem.*, **40**, 3562 (1975).
223. См. обзоры: *Larson*, in: *Feuer, The Chemistry of Nitro and Nitroso Groups*, vol. 1, pp. 310—316, Interscience, New York, 1969 (есть русский перевод: *Химия нитро- и нитрозогрупп*. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Г. Фойера.— М.: Мир, 1972—1973); *Kornblum, Org. React.*, **12**, 101—156 (1962), 120—127.
224. См., например: *Feuer, Shepherd, Savides, J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4364 (1956); *Feuer, Lawrence, J. Org. Chem.*, **37**, 3662 (1972); *Truce, Christensen, Tetrahedron*, **25**, 181 (1969); *Pfeffer, Silbert, Tetrahedron Lett.*, **1970**, 699; *Feuer, Spinicelli, J. Org. Chem.*, **41**, 2981 (1976); *Feuer, Van Buren, Grutzner, J. Org. Chem.*, **43**, 4676 (1978).
225. *Olah, Lin, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1259 (1973). См. также: *Bach, Holubka, Badger, Rajan, J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4416 (1979).
226. *Matacz, Piotrowska, Urbanski, Pol J. Chem.*, **53**, 187 (1979); *Kornblum, Singh, Kelly, J. Org. Chem.*, **48**, 332 (1983).
227. *Nakagawa, Onoue, Minami, Chem. Commun.*, **1966**, 17.
228. *Gilman, Chem. Commun.*, **1971**, 733.
- 228a. *Tamaru, Yamada, Yoshida, Synthesis*, **1983**, 474.
229. Реакции сочетания арил—арил рассматриваются в обзоре: *Sainsbury, Tetrahedron*, **36**, 3327—3359 (1980).
230. *Мещеряков, Эрзютова*.— Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, **94**, с. 116.
231. *McBay, Tucker, Groves, J. Org. Chem.*, **24**, 536 (1959); *Johnston, Williams, J. Chem. Soc.*, **1960**, 1168.
232. *Pfordte, Leuschner, Liebigs Ann. Chem.*, **643**, 1 (1961).
233. *Kharasch, McBay, Urry, J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1269 (1948); *Leffingwell, Chem. Commun*, **1970**, 357; *Hawkins, Large, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1974**, 280.
234. *Kharasch, Sosnovsky, Tetrahedron*, **3**, 97 (1958).
235. *Schwetlick, Jentsch, Karl, Wolter, J. Prakt. Chem.* [4], **25**, 95 (1964).
236. *Богуславская, Пазуаев*.— ЖОХ, **1963**, **33**, с. 2021.
237. См. обзоры: *Simándi*, in: *Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C*, pt. 1, pp. 529—534, Wiley, New York, 1983; *Nigh* [164], pp. 11—31; *Cadiot, Chodkiewicz*, in: *Viehe, Acetylenes*, pp. 597—647, Marcel Dekker, New York, 1969; *Eglinton, McCrae, Adv. Org. Chem.*, **4**, 225—328 (1963).
238. См. обзор по циклическим алкинам: *Nakagawa*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, part 2, pp. 635—712, Wiley, New York, 1978.

239. *Sondheimer, Wolovsky*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 260 (1962); *Sondheimer, Wolovsky, Amiel*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 274 (1962).
240. *Chodkiewicz*, Ann. Chim. (Paris) [13], **2**, 819 (1957).
241. *Sevin, Chodkiewicz, Cadiot*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 913.
242. *Curtis, Taylor*, J. Chem. Soc. (C), **1971**, 186.
243. *Eastmond, Walton*, Tetrahedron, **28**, 4591 (1972); *Ghose, Walton*, Synthesis, **1974**, 890.
244. *Johnson, Walton*, Tetrahedron, **28**, 5221 (1972).
245. См. обсуждение в работах: *Nigh* [164], pp. 27—31; *Феденок, Бердников, Шварцберг*.—ЖОрХ, **1973**, **9**, с. 1781; *Clifford, Waters*, J. Chem. Soc., **1963**, 3056.
246. Эти названия применимы к реакциям 14-17 и 14-20, а также частично к реакциям 14-18 и 14-19.
247. См. обзоры: *Hey*, Adv. Free-Radical Chem., **2**, 47—86 (1966); *Williams*. [13], pp. 27—34, 80—93. Применительно к гетероциклическим субстратам реакция рассматривается в обзоре: *Vernin, Dou, Metzger*, Bull. Soc. Chim. France, **1972**, 1173—1203.
248. *Rosenberg, Beadle, Korzeniowski, Gokel*, Tetrahedron Lett., **1980**, 4141.
249. *Kamigata, Kurihara, Minato, Kobayashi*, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 3152 (1971).
250. См. обзор: *Abramovitch*, Adv. Free-Radical Chem., **2**, 87—138 (1966).
251. *Elofson, Gadallah*, J. Org. Chem., **36**, 1769 (1971).
252. *Chauncy, Gellert*, Aust. J. Chem., **22**, 993 (1969).
253. *Cadogan*, J. Chem. Soc., **1962**, 4257; *Fillipi, Vernin, Dou, Metzger, Perkins*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 1075.
254. *Rüchardt, Merz*, Tetrahedron Lett., **1964**, 2431; *Eliel, Saha, Meyerson*, J. Org. Chem., **30**, 2451 (1965).
255. *Cadogan, Murray, Sharp*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, **1976**, 583, и цитированные в этой статье работы.
256. *Грагеров, Левит*.—ЖОрХ, **1968**, **4**, с. 10.
257. Альтернатива второму механизму обсуждается в работе: *Gadallah, Cantu, Elofson*, J. Org. Chem., **38**, 2386 (1973).
258. См., например: *Kobori, Kobayashi, Minato*, Bull. Chem. Soc. Japan, **43**, 223 (1970); *Kamigata, Hisada, Minato, Kobayashi*, Bull. Soc. Chem. Japan, **46**, 1016 (1973); *Cooper, Perkins*, Tetrahedron Lett., **1969**, 2477; *Kaul, Zollinger*, Helv. Chim. Acta, **51**, 2132 (1968); *Burri, Zollinger*, Helv. Chim. Acta, **56**, 2204 (1973); *Eustathopoulos, Rinaudo, Bonnier*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 2911; См. также обсуждение в работе: *Zollinger*, Acc. Chem. Res., **6**, 335—341 (1973), pp. 338—339.
259. В качестве катализатора эффективен также FeCl_2 , см.: *Ганущак, Обушак, Лука*.—ЖОрХ, **1981**, **17**, с. 870;
260. См. обзоры: *Rondestedt*, Org. React., **24**, 225—259 (1976); **11**, 189—260 (1960).
- 260a. *Doyle, Siegfried, Elliott, Dellaria*, J. Org. Chem., **42**, 2431 (1977).
261. *Dickerman, Vermont*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4150 (1962); *Morrison, Cazes, Samkoff, Howe*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4152 (1962).
262. См. обсуждение механизма в книге: *Zollinger*, Azo and Diazo Chemistry, pp. 162—165, Interscience, New York, 1961.
263. Эти названия отчасти применимы к реакциям 14-19 и 14-21.
264. См. обзоры по этим и родственным реакциям: *Heck*, Org. React., **27**, 345—390 (1982); Adv. Catal., **26**, 323—349 (1977); *Волкова, Левитин, Вольпин*.—Усп. хим., **1975**, **44**, с. 1217—1235; *Moritani, Fujiwara*, Synthesis, **1973**, 524—533; *Jira, Freiesleben*, Organomet. React., **3**, 1—190 (1972), pp. 84—105.
265. Другие методы описаны в работах: *Murahashi, Yamamura, Mita*, J. Org. Chem., **42**, 2870 (1977); *Luong-Thi, Riviere*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1978**, 918; *Akiyama, Miyazaki, Kaneda, Teranishi, Fujiwara*,

- Abe, Taniguchi*, J. Org. Chem., 45, 2359 (1980); *Kikukawa, Maemura, Nagira, Wada, Matsuda*, Chem. Lett., 1980, 551; *Kikukawa, Maemura, Kiseki, Wada, Matsuda, Giam*, J. Org. Chem., 46, 4885 (1981).
266. См. обзоры: *Heck*, Acc. Chem. Res., 12, 146—151 (1979); *Pure Appl. Chem.*, 50, 691—701 (1978). См. также: *Bender, Stakem, Heck*, J. Org. Chem., 47, 1278 (1982); *Spencer*, J. Organomet. Chem., 258, 101 (1983).
267. *Mizoroki, Mori, Ozaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 581 (1971); *Mori, Mizoroki, Ozaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1505 (1973); *Heck, Nolley*, J. Org. Chem., 37, 2320 (1972); *Ziegler, Heck*, J. Org. Chem. 43, 2941 (1978); *Hirao, Enda, Ohshiro, Agawa*, Chem. Lett., 1981, 403.
268. *Heck*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5518, 5526, 5335 (1968).
269. См., например: *Fujiwara, Moritani, Matsuda*, Tetrahedron, 24, 4819 (1968); *Fujiwara, Asano, Moritani, Teranishi*, J. Org. Chem., 41, 1681 (1976); *Fujiwara, Maruyama, Yoshidomi, Taniguchi*, J. Org. Chem., 46, 851 (1981). См. также обзор: *Кожевников*.—Усп. хим., 1983, 52, с. 244—267.
270. См., например: *Melpolder, Heck*, J. Org. Chem., 41, 265 (1976); *Chalk, Magennis*, J. Org. Chem., 41, 273, 1206 (1976).
271. *Heck*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6707 (1969), 93, 6896 (1971).
272. *Heck*, J. Organomet. Chem., 37, 389 (1972); *Heck, Nolley* [267].
273. *Dieck, Heck*, J. Org. Chem., 40, 1083 (1975); *Patel, Kao, Cortese, Miniewicz, Heck*, J. Org. Chem., 44, 918 (1979); *Kim, Patel, Heck*, J. Org. Chem., 46, 1067 (1981); *Heck, Pure Appl. Chem.*, 53, 2323—2332 (1981). См. также: *Luong-Thi, Riviere*, Tetrahedron Lett., 1979, 4657.
274. *Heck*, J. Am. Chem. Soc., 91, 6707 (1969); *Shue*, J. Am. Chem. Soc., 93, 7116 (1971); *Heck, Nolley* [267].
275. *Heck* [274]; *Moritani, Danno, Fujiwara, Teranishi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 578 (1971).
276. См. обзор: *Hey* [247]; *Vernin, Dou, Metzger* [247].
277. Свободнорадикальное алкилирование ароматических соединений рассматривается в обзорах: *Tiecco, Testaferri*, React. Intermed. (Plenum), 3, 61—111 (1983); *Dou, Vernin, Metzger*, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 4593.
278. *Kaptein, Freeman, Hill, Bargon*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 953.
279. Здесь показаны главные стадии, приводящие к образованию дифенилов. В действительности механизм реакции более сложный и включает свыше 100 элементарных стадий, в которых образуется много побочных продуктов, в том числе упомянутых в разд. 14.3. *DeTar, Long, Rendleman, Bradley, Duncan*, J. Am. Chem. Soc. 89, 4051 (1967); *DeTar*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4058 (1967).
280. *Chalfont, Hey, Liang, Perkins*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 233.
281. *Bell, Kalman, May, Pinhey, Sternhell*, Aust. J. Chem., 32, 1531 (1979).
282. *Wolf, Kharasch*, J. Org. Chem., 30, 2493 (1965). См. обзор: *Sharma, Kharasch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 36—44 (1968) [Angew. Chem., 80, 69—77].
283. См., например: *Kupchan, Wormser*, J. Org. Chem., 30, 3792 (1965); *Jeffs, Hansen*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2798 (1967); *Thyagarajan, Kharasch, Lewis, Wolf*, Chem. Commun., 1967, 614.
284. *Taylor, Kienzle, McKillop*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6088 (1970).
285. См. обзор: *Minisci*, Top. Curr. Chem., 62, 1—48 (1976), pp. 17—46; *Synthesis*, 1973, 1—24, pp. 12—19.
286. *Minisci, Mondelli, Gardini, Porta*, Tetrahedron, 28, 2403 (1972); *Citterio, Minisci, Franchi*, J. Org. Chem., 45, 4752 (1980).
287. *Anderson, Kochi*, J. Am. Chem. Soc., 92, 1651 (1970).
288. *Minisci, Selva, Porta, Barilli, Gardini*, Tetrahedron, 28, 2415 (1972).
289. *Din, Meth-Cohn, Walshe*, Tetrahedron Lett., 1979, 4783.

290. Caronna, Gardini, Minisci, Chem. Commun., 1969, 201; Arnoldi, Bellatti, Caronna, Citterio, Minisci, Porta, Sesana, Gazz. Chim. Ital., 107, 491 (1977).
291. См. обзор: Minisci, Top. Curr. Chem. [285], pp. 28—31.
292. Bernardi, Caronna, Galli, Minisci, Perchinunno, Tetrahedron Lett., 1973, 645.
293. Minisci, Gardini, Galli, Bertini, Tetrahedron Lett., 1970, 15; Arnone, Cecere, Galli, Minisci, Perchinunno, Porta, Gardini, Gazz. Chim. Ital., 103, 13 (1973).
294. См. обзор: Wulfsberg, in: Patai, The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups, pt. 1, pp. 286—297, Wiley, New York, 1978.
295. См. обзоры: Zollinger, Acc. Chem. Res., 6, 335—341 (1973), pp. 339—341; [262], pp. 153—169; Белов, Козлов. — Усп. хим., 1963, 32, с. 121—153.
- 295a. См. обзор: Zollinger, in: Patai, Rapoport [237], pp. 603—669.
296. См. обзоры: Kornblum, Org. React., 2, 262—340 (1944); Белов, Козлов [295].
297. Перечень некоторых восстанавливающих агентов с соответствующими ссылками дан в работе: Tröndlin, Rüchardt, Chem. Ber., 110, 2494 (1977).
298. Shono, Matsumura, Tsubata, Chem. Lett., 1979, 1051.
299. Некоторые методы с соответствующими ссылками приведены в работе: Korzeniowski, Blum, Gokel, J. Org. Chem., 42, 1469 (1977).
300. Nakayama, Yoshida, Simamura, Tetrahedron, 26, 4609 (1970).
301. Hendrickson, J. Am. Chem. Soc., 83, 1251 (1961).
302. Doyle, Dellaria, Siegfried, Bishop, J. Org. Chem., 42, 3494 (1977).
303. Cadogan, Molina, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 541.
304. См., например: DeTar, Turetzky, J. Am. Chem. Soc., 77, 1745 (1955), 78, 3925, 3928 (1956); DeTar, Kosuge, J. Am. Chem. Soc., 80, 6072 (1958); Lewis, Chambers, J. Am. Chem. Soc., 93, 3267 (1971); Broxton, Bunnnett, Paik, J. Org. Chem., 42, 643 (1977).
305. См., например: Kornblum, Cooper, Taylor, J. Am. Chem. Soc., 72, 3013 (1950); Beckwith, Aust. J. Chem., 25, 1887 (1972); Левит, Киприанова, Грагеров. — ЖОрХ, 1975, 11, с. 2351.
306. Bloch, Musso, Záhorszky, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 370 (1969) [Angew. Chem., 81, 392]; König, Musso, Záhorszky, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 11, 45 (1972) [Angew. Chem., 84, 33]; McKenna, Traylor, J. Am. Chem. Soc., 93, 2313 (1971).
307. Huang, Kosower, J. Am. Chem. Soc., 90, 2354, 2362, 2367 (1968).
308. Rieker, Niederer, Leibfritz, Tetrahedron Lett., 1969, 4287; Kosower, Huang, Tsui, J. Am. Chem. Soc., 91, 2325 (1969); König, Musso, Záhorszky [306]; Broxton, McLeish, Aust. J. Chem., 36, 1031 (1983).
309. Dickerman, Weiss, Ingberman, J. Org. Chem., 21, 380 (1956), J. Am. Chem. Soc., 80, 1904 (1958); Kochi, J. Am. Chem. Soc., 79, 2942 (1957); Dickerman, DeSouza, Jacobson, J. Org. Chem., 34, 710 (1969); Galli, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 1459, 1982, 1139.
310. Другие методы см. в работах: Brackman, Smit, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 85, 857 (1966); Cadogan, Roy, Smith, J. Chem. Soc. (C), 1966, 1249.
311. Doyle, Siegfried, Dellaria, J. Org. Chem., 42, 2426 (1977).
312. Oae, Shinhamata, Kim, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 1065 (1980), Chem. Lett., 1979, 939.
313. См. обсуждение в работах: Opgenorth, Rüchardt, Liebigs Ann. Chem., 1974, 1333; Singh, Kumar, Khanna, Tetrahedron Lett., 1982, 5191.
314. Багал, Певзнер, Фролов. — ЖОрХ, 1969, 5, с. 1820.
315. Gilbert, Synthesis, 1969, 1—10, p. 6.
316. Wittig, Hoffmann, Org. Synth., V, 60.
317. Cohen, Lewarchik, Tarino, J. Am. Chem. Soc., 96, 7753 (1974).
318. Kikukawa, Kono, Wada, Matsuda, J. Org. Chem., 48, 1333 (1983).
319. Beech, J. Chem. Soc., 1954, 1297.

320. Еще один метод дан в работе: *Citterio, Serravalle, Vismara, Tetrahedron Lett.*, 1982, 1831.
321. *Kikukawa, Kono, Wada, Matsuda, Chem. Lett.*, 1982, 35.
322. *Nagira, Kikukawa, Wada, Matsuda, J. Org. Chem.*, 45, 2365 (1980).
323. *Kikukawa, Kono, Nagira, Wada, Matsuda, Tetrahedron Lett.*, 1980, 2877; *J. Org. Chem.*, 46, 4413 (1981).
324. См. обзор: *Reutov, Ptitsyna, Organomet. React.*, 4, 73—162 (1972).
325. *Brown, Midland, J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3291 (1971).
326. *McKillop, Elsom, Taylor, J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2423 (1968), *Tetrahedron*, 26, 4041 (1970).
327. См. обзоры: *Kauffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13, 291—305 (1974) [*Angew. Chem.*, 86, 321—335]; *Elsom, Hunt, McKillop, Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, 8, 135—152 (1972); *Nigh* [164], pp. 85—91.
328. *Taylor, Bennett, Heinz, Lashley, J. Org. Chem.*, 46, 2194 (1981).
329. *Uchida, Nakazawa, Kondo, Iwata, Matsuda, J. Org. Chem.*, 37, 3749 (1972).
330. *Tamura, Kochi, Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 1120 (1972).
331. *Whitesides, Gutowski, J. Org. Chem.*, 41, 2882 (1976).
332. Механизм реакции обсуждается в обзоре: *Кашин, Белецкая*.— Усп. хим., 1982, 51, с. 881—924.
333. *Brown, Boranes in Organic Chemistry*, pp. 332—336, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972; *Snyder, Intra-Sci. Chem. Rep.*, 7 (2), 169—179 (1973).
334. *Brown, Verbrugge, Snyder, J. Am. Chem. Soc.*, 83, 1001 (1961).
335. *Breuer, Broster, Tetrahedron Lett.*, 1972, 2193.
336. *Murphy, Prager, Tetrahedron Lett.*, 1976, 463.
337. *Yamamoto, Yatagai, Maruyama, Sonoda, Murahashi, J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5652 (1977); *Bull. Chem. Soc. Japan*, 50, 3427 (1977). Другие методы димеризации винильных соединений бора рассматриваются в обзорах: *Rao, Kumar, Devaprabhakara, J. Organomet. Chem.*, 179, C7 (1979); *Campbell, Brown, J. Org. Chem.* 45, 549 (1980).
338. *Pelter, Smith, Tabata, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 857. Применение реакции к несимметричным и сопряженным диенам см. в работах: *Pelter, Hughes, Smith, Tabata, Tetrahedron Lett.*, 1976, 4385; *Sinclair, Brown, J. Org. Chem.*, 41, 1078 (1976).
339. *Whitesides, SanFilippo, Casey, Panek, J. Am. Chem. Soc.*, 89, 5302 (1967). См. также: *Kauffmann, Kuhlmann, Sahm, Schrecken, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 541 (1968) [*Angew. Chem.*, 80, 566].
340. *Whitesides, Casey, Krieger, J. Am. Chem. Soc.*, 93, 1379 (1971); *Walborsky, Banks, Banks, Duraisamy, Organometallics*, 1, 667 (1982). См. также: *Lambert, Duffley, Razdan, J. Org. Chem.*, 47, 3350 (1982).
341. *Sato, Mori, Sato, Chem. Lett.*, 1978, 1337.
342. *Zweifel, Miller, J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6678 (1970).
343. *Larock, Bernhardt, J. Org. Chem.*, 42, 1680 (1977). Получение несимметричных 1,3-диенов описано в работе: *Larock, Riefling, J. Org. Chem.*, 43, 1468 (1978).
344. *Kretschmer, Glowinski, J. Org. Chem.*, 41, 2661 (1976). См. также: *Бумагин, Калиновский, Белецкая*.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 1324; *Larock, Bernhardt* [343].
345. *Morizur, Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 1331.
346. *Larock, Leach, Tetrahedron Lett.*, 1981, 3435; *Organometallics*, 1, 74 (1982). Другой метод см.: *Larock, Herschberger, Tetrahedron Lett.*, 1981, 2443.
347. Восстановление тиоэфиров см. в обзоре: *Block, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement E, pt. 1, pp. 585—600, Wiley, New York, 1980.*

348. См. обзоры: *Pettit, van Tamelen*, *Org. React.*, **12**, 356—529 (1962); *Haupmann, Walter*, *Chem. Rev.*, **62**, 347—404 (1962).
349. *Baxter, Bradshaw*, *J. Org. Chem.*, **46**, 831 (1981).
350. *Fishman, Torigoe, Guzik*, *J. Org. Chem.*, **28**, 1443 (1963).
351. Описано, например, использование триэтилфосфита: *Hoffmann, Ess, Simmons, Hanzel*, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 6414 (1956); натрия в жидком аммиаке: *Truce, Tate, Burdge*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2872 (1960); Мо (CO)₆ и уксусной кислоты: *Alper, Blais*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 169. См. также: *Trost, Ornstein*, *Tetrahedron Lett.*, **1981**, 3463.
352. *Schut, Engberts, Wynberg*, *Synth. Commun.*, **2**, 415 (1972).
353. *Clive, Chittattu, Wong*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1978**, 41.
354. См. обзор: *Bonner, Grimm*, in: *Kharasch, Meyers, The Chemistry of Organic Sulfur Compounds*, vol. 2, pp. 35—71, 410—413, Pergamon, New York, 1966.
355. *Owens, Ahmberg*, *Can. J. Chem.*, **40**, 941 (1962).
356. См. обзоры: *Schäfer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 911—934 (1981) [*Angew. Chem.*, **93**, 978—1000]; *Gilde*, *Methods Free-Radical Chem.*, **3**, 1—82 (1972); *Ebersson*, in: *Patai, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters*, pp. 53—101, Interscience, New York, 1969; *Свадковская, Войткевич*.—*Усп. хим.*, **1960**, **29**, с. 364—403; *Weedon*, *Adv. Org. Chem.*, **1**, 1—34 (1960); *Vijh, Conway*, *Chem. Rev.*, **67**, 623—664 (1967). Электрохимическим реакциям посвящена монография: *Kyriacou*, *Basics of Electroorganic Synthesis*, Wiley, New York, 1981. См. также обзоры: *Baizer*, *Tetrahedron*, **40**, 935—969 (1984); *Ebersson, Schäfer*, *Fortschr. Chem. Forsch.*, **21**, 1—182 (1971).
357. Другие доказательства см. в работе: *Kraeutler, Jaeger, Bard*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4903 (1978).
358. *Lindsey, Peterson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2073 (1959); *Хризолитова, Муркинд, Фиошин*.—*ЖОрХ*, **1968**, **4**, с. 1705; *Bruno, Dubois*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 2270.
359. *Smith, Gilde*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5325 (1959), **83**, 1355 (1961); *Schäfer, Pistorius*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **11**, 841 (1972) [*Angew. Chem.*, **84**, 893].
360. *Fristad, Klang*, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 2219.
361. См. обзоры: *Wilson*, *Org. React.*, **9**, 332—388 (1957); *Johnson, Ingham*, *Chem. Rev.*, **56**, 219—269 (1957); *Sosnovsky* [72], pp. 383—386.
362. *Bachman, Kite, Tuccarbasu, Tullman*, *J. Org. Chem.*, **35**, 3167 (1970).
363. *Cristol, Firth*, *J. Org. Chem.*, **26**, 280 (1961). См. также: *Meyers, Fleming*, *J. Org. Chem.*, **44**, 3405 (1979) и цитированные в этой статье работы.
364. *McKillop, Bromley, Taylor*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1172 (1969); *Cambie, Hayward, Jurlina, Rutledge, Woodgate*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 2608.
365. *Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2500 (1965), *J. Org. Chem.*, **30**, 3265 (1965). См. обзоры: *Sheldon, Kochi*, *Org. React.*, **19**, 279—421 (1972), pp. 326—334, 390—399.
366. *Becker, Geisel, Grob, Kuhnen*, *Synthesis*, **1973**, 493.
367. *Jenkins, Kochi*, *J. Org. Chem.*, **36**, 3095, 3103 (1971).
- 367a. *Barton, Crich, Motherwell*, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 4979.
368. *Patrick, Johri, White*, *J. Org. Chem.*, **48**, 4158 (1983). Другой метод приведен в работе: *Grakauskas*, *J. Org. Chem.*, **34**, 2446 (1969).
369. *Oae, Kashiwagi, Kozuka*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 2441 (1966); *Bunce, Murray*, *Tetrahedron*, **27**, 5323 (1971).
370. См. обзоры: *Baird*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement B*, pt. 2, pp. 825—857, Wiley, New York, 1979; *Tsuji*, in: *Wender, Pino, Organic Synthesis Via Metal Carbonyls*, vol. 2, pp. 595—654, Wiley, New York, 1977 (есть русский перевод: *Органические синтезы*

- через карбонилы металлов. Пер. с англ./Под ред. И. Уэндера, П. Пино.— М.: Мир, 1970); *Tsuji, Ohno*, *Synthesis*, 1969, 157—169; *Bird*, *Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis*, pp. 239—247, Academic Press, New York, 1967.
371. *Tsuji, Ohno*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 3969; *Ohno, Tsuji*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 99 (1968); *Baird, Nyman, Wilkinson*, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 348.
372. См. обзор: *Rylander* [207], pp. 260—267.
373. См. обзор по этому катализатору: *Jardine*, *Prog. Inorg. Chem.*, 28, 63—202 (1981).
374. См. обзоры по свободнорадикальному декарбонилированию альдегидов: *Виноградов, Никушин*.— *Усп. хим.*, 1971, 40, с. 1960—1994; *Schubert, Kintner*, in: *Patai* [168], pp. 711—735.
375. *Kampmeier, Rodenhorst, Philip*, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 1847 (1981); *Blum*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 1605; *Blum, Oppenheimer, Bergmann*, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2338 (1967).
376. *Blum, Rosenman, Bergmann*, *J. Org. Chem.*, 33, 1928 (1968).
377. *Tsuji, Ohno*, *Tetrahedron Lett.*, 1966, 4713, *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 3452 (1966).
378. *Blum, Oppenheimer, Bergmann* [375].
379. *Verbicky, Dellacoletta, Williams*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 371.
380. *Billingham, Jackson, Malek*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1979, 1137.
381. *Slaugh*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2262 (1958); *Berman, Stanley, Sherman, Cohen*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 4010 (1963).
382. *Suggs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 640 (1978); *Kampmeier, Harris, Mergelsberg*, *J. Org. Chem.*, 49, 621 (1984).
383. *Walborsky, Allen*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 5465 (1971). См. также: *Tsuji, Ohno*, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 2173.
384. *Prince, Raspin*, *J. Chem. Soc., (A)*, 1969, 612; *Walborsky, Allen* [383].
385. *Kampmeier, Harris, Wegegaertner*, *J. Org. Chem.*, 45, 315 (1980).
386. *Kampmeier, Rodehorst, Philip* [375]; *Kampmeier, Mahalingam*, *Organometallics*, 3, 489 (1984).

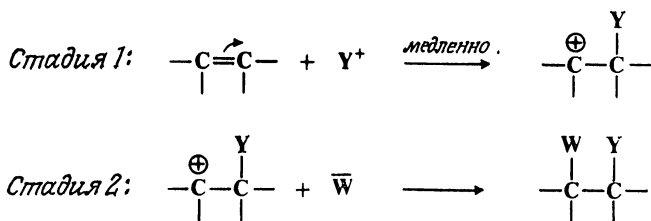
Реакции присоединения к кратным связям углерод—углерод

Присоединение к двойной или тройной связи может происходить по четырем основным путям. Три из них представляют собой двустадийные процессы, в которых первая стадия — это атака нуклеофила, электрофила или свободного радикала. Вторая стадия заключается в рекомбинации получающегося интермедиата соответственно с положительной, отрицательной или нейтральной частицей. В механизме четвертого типа атака на оба атома углерода двойной или тройной связи происходит одновременно. Реализация одного из этих четырех типов механизмов в каждом конкретном случае определяется природой субстрата и реагента и условиями реакции. Некоторые реакции, рассмотренные в данной главе, могут идти по механизмам всех четырех типов.

МЕХАНИЗМЫ

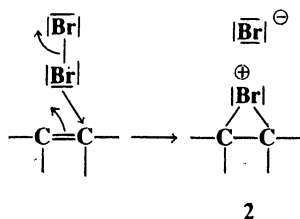
15.1. Электрофильное присоединение [1]

При осуществлении этого механизма к двойной или тройной связи приближается положительная частица, и на первой стадии происходит образование связи путем превращения пары электронов π -связи в σ -связь:



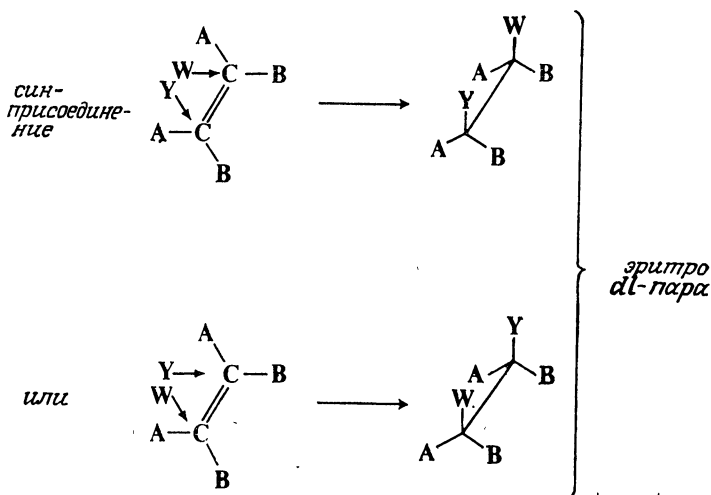
Как и в случае электрофильного замещения (т. 2, разд. 11.1), Y не обязательно должен быть положительным ионом, но мо-

жет представлять собой положительную часть диполя или индуцированного диполя, причем отрицательно заряженная часть отщепляется либо на первой стадии, либо вскоре после ее завершения. В любом случае ион 1 несет положительный заряд на втором атоме углерода. На второй стадии ион 1 соединяется с частицей, несущей пару электронов и обычно обладающей отрицательным зарядом. Эта стадия идентична второй стадии механизма S_N1 . Имеются доказательства того, что не во всех случаях интермедиатом действительно является ион 1. Для многих реакций бромирования довольно точно установлено, что ион 1, если вообще образуется, очень быстро циклизуется в ион бромония 2:

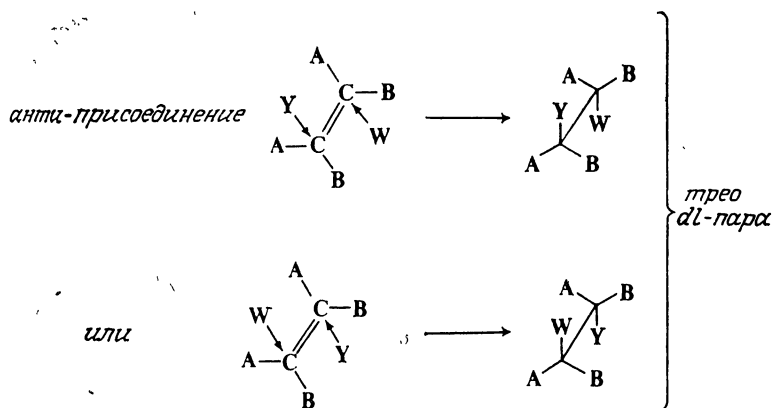


Этот ион аналогичен интермедиатам в механизме нуклеофильного замещения с участием соседней группы (см. т. 2, разд. 10.5). Атака частицы $\bar{W}$ на интермедиат типа 2 представляет собой нуклеофильное замещение. И в случае интермедиата 1, и в случае интермедиата 2 механизм носит название Ad_E2 (addition electrophilic bimolecular — присоединение электрофильное бимолекулярное).

При исследовании механизма присоединения к двойной связи, по-видимому, наиболее ценную информацию можно получить из стереохимии реакции [2]. Два атома углерода двойной связи и четыре непосредственно соединенных с ними атома лежат в одной плоскости (т. 1, разд. 1.4). Таким образом существуют три возможности: частицы Y и W могут входить в молекулу с одной стороны плоскости, и тогда это стереоспецифичное *син*-присоединение; эти частицы могут атаковать с разных сторон плоскости молекул, и тогда это стереоспецифичное *анти*-присоединение; реакция может идти нестереоспецифично. Для того чтобы установить, какая из трех возможностей реализуется в данной реакции, часто проводят следующий эксперимент. Молекулу YW присоединяют к *цис*- и *транс*-изомерам олефина типа $ABC=СВА$. Рассмотрим для примера *цис*-изомер. Если реакция идет как *син*-присоединение, в результате должна получиться *эритро-dl*-пара, так как вероятность атаки каждого атома углерода атомом Y равна 50%:



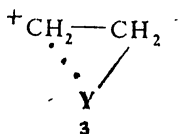
Если это *анти-присоединение*, образуется *трео-dl-пара*:



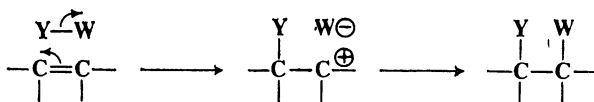
В результате *син-присоединения* к *транс*-изомеру образуется *трео-пара*, а при *анти-присоединении* — *эритро-пара*. *трео*- и *эритро*-Изомеры отличаются по своим физическим свойствам. В особых случаях, когда $Y=W$ (как при присоединении молекулярного брома), «*эритро-пара*» представляет собой *мезо-соединение*. В реакциях присоединения к тройным связям типа $AC \equiv CA$ *син-атака* дает *цис*-олефин, а в результате *анти-присоединения* получается *транс*-изомер. Согласно определению, данному т. 1, разд. 4.18, присоединение к тройным связям не

может быть стереоспецифичным, хотя оно может быть и часто на самом деле является стереоселективным.

Легко видеть, что в реакциях, включающих образование циклических интермедиатов типа 2, присоединение должно идти как *анти*-процесс, так как атака на второй стадии может идти только с тыла. Стереохимию реакций, идущих через интермедиат типа 1, предсказать не так легко. Если интермедиат 1 имеет относительно большое время жизни, присоединение должно быть нестереоспецифичным, так как вокруг одинарной связи будет происходить свободное вращение. Однако возможна ситуация, когда некий фактор способствует сохранению конфигурации интермедиата, и тогда, частица W в зависимости от обстоятельств может присоединяться либо с той же, либо с противоположной стороны. Например, положительный заряд может стабилизироваться притяжением к Y без образования связи:

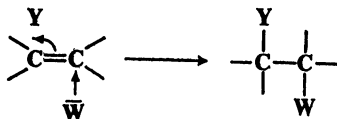


Тогда вторая группа присоединится по *анти*-направлению. Фактором, который способствует *син*-присоединению, может быть образование ионной пары после присоединения Y [3]:

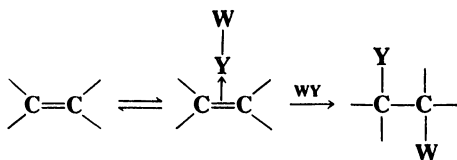


Поскольку частица W находится с той же стороны молекулы, что и Y, то схлопывание ионной пары приведет к *син*-присоединению.

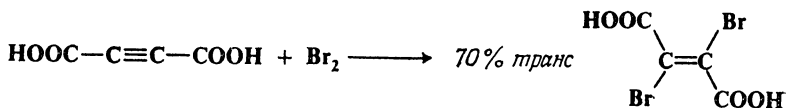
Другая возможность заключается в том, что по крайней мере в некоторых случаях *анти*-присоединение может быть обусловлено механизмом, в котором атака частиц Y и W происходит практически одновременно, но с разных сторон:



Этот механизм, обозначаемый Ad_E3 (*тримолекулярное присоединение*), характеризуется тем недостатком, что в переходном состоянии должны встретиться три молекулы. Однако он обратен механизму $E2$ реакции элиминирования, для которого известно, что переходное состояние имеет указанную геометрию (т. 4, разд. 17.1). Предложен и еще один тримолекулярный механизм (также обозначаемый Ad_E3). В этом случае одна молекула YW образует π -комплекс (т. 1, гл. 3) с субстратом [4], а вторая молекула при этом атакует с тыла, что приводит к *анти*-присоединению [5].



Имеется множество доказательств того, что при атаке Br^+ (или носителем этого иона) часто в качестве интермедиата образуется ион бромония 2 и происходит *анти*-присоединение. Еще в 1912 г. МакКензи показал, что при обработке малеиновой кислоты бромом получается *dl*-пара 2,3-дибромоянтарной кислоты, тогда как фумаровая кислота (*транс*-изомер) приводила к *мезо*-соединению [6]. С тех пор проведено большое число аналогичных экспериментов, которые давали похожие результаты. Для тройной связи стереоселективность *анти*-присоединения брома была показана еще раньше. При бромировании ацетилендикарбоновой кислоты было получено более 70 % *транс*-изомера продукта [7].



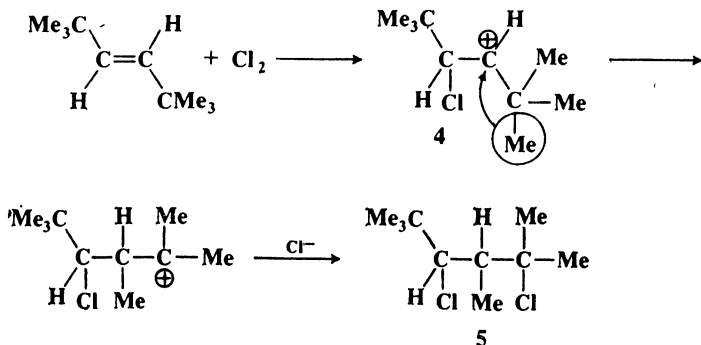
Имеются и другие доказательства реализации механизмов с промежуточным образованием ионов типа 2. Ранее уже указывалось (т. 2, разд. 10.5), что ионы бромония были зарегистрированы как стабильные соединения в реакциях нуклеофильного замещения с анхимерным содействием брома. Такие ионы были выделены также и в реакциях, включающих присоединение Br^+ к двойной связи [8]. Дополнительным доказательством этого механизма служит следующее. Если два атома брома подходят к двойной связи с разных сторон плоскости молекулы олефина, то чрезвычайно маловероятно, чтобы источником этих двух атомов была одна и та же молекула брома.

Это означает, что если реакция проводится в присутствии нуклеофилов, то на второй стадии будет наблюдаться конкуренция их с бромидом, освободившимся из молекулы брома. Действительно, было установлено, что при действии брома на этилен в присутствии хлорид-ионов наряду с дибромоэтаном образуется некоторое количество 2-бromo-1-хлорэтана [9]. Аналогичные результаты получены при проведении реакции в присутствии нитрат-ионов и воды.

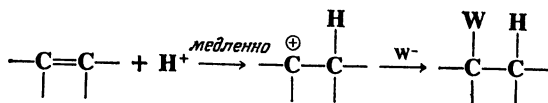
Однако в ряде случаев реакция с бромом идет не как стереоспецифичное *анти*-присоединение. Например, присоединение брома к *цис*- и *транс*-1-фенилпропенам в CCl_4 протекает нестереоспецифично [10]. Кроме того, стереоспецифичность присоединения брома к стильбену зависит от диэлектрической проницаемости растворителя. В растворителях с низкой диэлектрической проницаемостью присоединение на 90—100 % идет как *анти*-процесс, но по мере роста диэлектрической проницаемости реакция становится все менее стереоспецифичной до тех пор, пока при значении диэлектрической проницаемости примерно 35 присоединение не становится полностью нестереоспецифичным [11]. Аналогично в случае тройных связей стереоселективное *анти*-присоединение обнаружено в реакции бромирования 3-гексина, тогда как при бромировании фенилацетилена получаются как *цис*-, так и *транс*-изомеры продукта [12]. Эти результаты показывают, что ион бромония не образуется в тех случаях, когда открытый катион может стабилизироваться иными путями (например, при присоединении Br^+ к 1-фенилпропену получается ион $\text{Ph}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}\text{C}\text{HBr}\text{C}\text{H}_3$, который представляет собой относительно стабильный бензильный катион), и по-видимому, между крайними случаями образования иона бромония (ион 2, отсутствие вращения) и открытого катиона (ион 1, свободное вращение) реализуется целый спектр механизмов, включающий пути реакции с участием ионов бромония с частичной мостиковой связью (ион 3, ограниченное вращение) [13]. Как уже рассматривалось в т. 2, разд. 10.6, катионы требуют участия внешних факторов для стабилизации тем больше, чем менее они стабильны сами по себе [14].

Атака Cl^+ [15], I^+ [16] и RS^+ [17] аналогична атаке Br^+ , и здесь тоже может реализоваться множество механизмов, включающих в качестве крайних случаев образование циклических интермедиатов и катионов с открытой цепью. Как и следует ожидать, иодониевые ионы конкурируют с открытыми карбокатионами более эффективно, чем ионы бромония, тогда как для ионов хлорония эта конкуренция менее эффективна. Например, при обработке *транс*-1,2-ди-*трет*-бутилэтилена хлором получается не простой продукт присоединения, а соединение

5 [18]. Этот продукт мог образоваться только в результате перегруппировки карбокатиона, что предполагает участие в качестве интермедиата открытого катиона 4.



Если электрофилом служит протон [19], то циклический интермедиат не может образоваться, и механизм будет следующим:



Этот механизм называется $\text{A}-\text{S}_{\text{E}}2$ (т. 2, описание реакции 10-7). Получено огромное количество данных [20], подтверждающих этот механизм, и среди них следующие:

1. В реакции действует общий, а не специфический кислотный катализ. Это указывает на то, что скорость определяется переносом протона с кислоты на двойную связь [21].

2. В пользу существования карбокатионных интермедиатов с открытой цепью свидетельствуют резкие различия в общей картине влияния алкильных заместителей [22] при сравнении с реакциями бромирования, включающими образование циклических интермедиатов. В последнем случае введение алкильных заместителей в $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ приводит к аддитивному ускорению



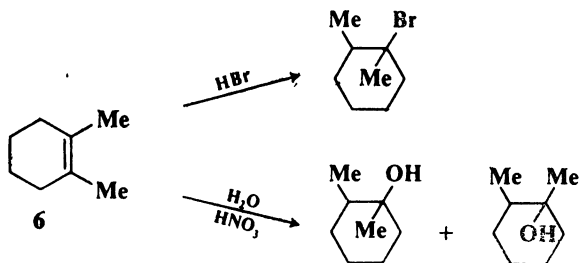
реакции до тех пор, пока все атомы водорода не будут замещены на алкильные группы. Это происходит потому, что каждая группа способствует стабилизации положительного заряда [23]. В реакциях присоединения HX эффект оказывается неаддитивным. Замещение двух атомов водорода, соединенных с од-

ним атомом углерода, приводит к значительному увеличению скорости (первичный→вторичный→третичный карбокатион), но дополнительные заместители у другого атома углерода приводят к лишь небольшому ускорению или вообще не оказывают влияния на скорость реакции [24]. Это служит доказательством образования открытых карбокатионов в тех реакциях, где электрофилом является протон.

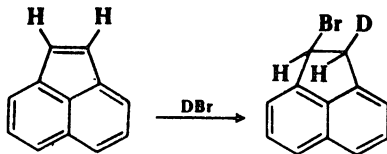
3. Открытые карбокатионы склонны к перегруппировкам (т. 4, гл. 18). Обнаружено, что реакции присоединения HX и H_2O часто сопровождаются перегруппировками [25].

Уместно вспомнить, что виниловые простые эфиры взаимодействуют с донорами протонов аналогичным образом (см. т. 2, реакцию 10-7).

Стереохимия присоединения HX бывает различной. Известны примеры доминирующего *син*- или *анти*-присоединения, а также нестереоселективных процессов. Найдено, что при обработке 1,2-диметилциклогексена (6) бромоводородом присоединение преимущественно идет как *анти*-процесс [26], тогда как присоединение воды к 6 приводит к равным количествам *цис*- и *транс*-спиртов [27]:



Однако в реакциях DBr с аценафтиленом (7), а также с инденом и 1-фенилпропеном происходит преимущественное *син*-присоединение [28]:

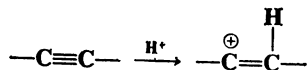


7

Было даже показано, что стереоселективность присоединения HCl можно регулировать изменением условий реакции. Присоединение HCl к субстрату 6 в CH_2Cl_2 при $-98^\circ C$ происхо-

дит в основном как *син*-реакция, а в диэтиловом эфире при 0°С — главным образом как *анти*-присоединение [29].

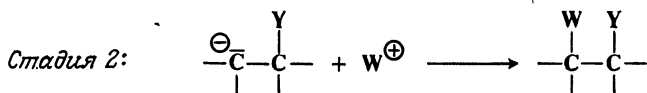
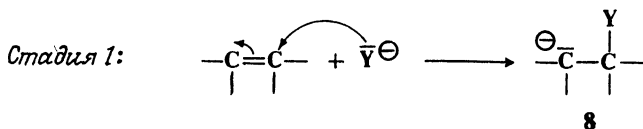
Присоединение НХ к тройным связям протекает по тому же механизму, но в этом случае интермедиат представляет собой винильный катион [30]:



Для всех описанных выше механизмов (кроме механизмов $\text{Ad}_{\text{E}3}$) предполагалось, что медленной стадией является образование интермедиата (типа 1, 2 или 3) и что атака нуклеофила на интермедиат происходит быстро. По-видимому, это верно для большинства реакций. Однако обнаружены некоторые реакции присоединения, в которых лимитирующей является вторая стадия [31].

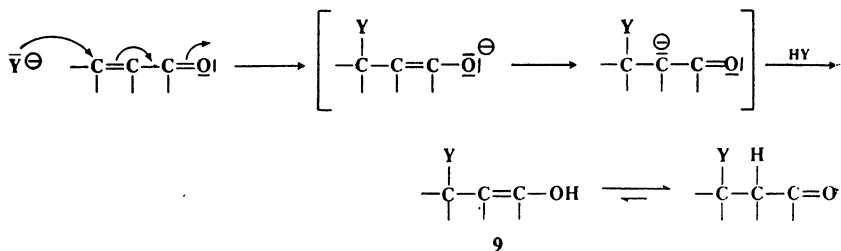
15.2. Нуклеофильное присоединение [32]

На первой стадии реакций нуклеофильного присоединения нуклеофил отдает свою пару электронов на образование связи с одним из атомов углерода двойной или тройной связи, приводя тем самым к локализации π -электронов на другом атоме углерода, в результате чего образуется карбанион. Вторая стадия — это рекомбинация образовавшегося карбаниона с положительной частицей:

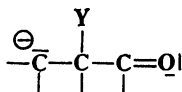


Этот механизм ничем не отличается от механизма простого электрофильного присоединения, описанного в разд. 15.1, за исключением того, что знаки зарядов обратные. Если олефин содержит хорошую уходящую группу (по определению, данному для нуклеофильного замещения в т. 2, разд. 10.13), побочно может идти замещение (это нуклеофильное замещение в винильных субстратах, т. 2, разд. 10.10). Имеются по крайней мере еще пять типов побочных реакций, в которые могут вступать интермедиаты, аналогичные 8 [33].

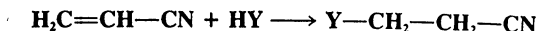
В частном случае присоединения НУ к субстрату типа $-\text{C}=\text{C}-\text{Z}$, где $\text{Z}=\text{CHO}$, COR (включая хиноны [34]), COOR, CONH₂, CN, NO₂, SOR, SO₂R и т. д., присоединение почти всегда идет по нуклеофильному механизму, причем Y⁻ образует связь с атомом углерода двойной связи, более удаленным от группы Z, например:



Протонирование енолят-иона идет в основном по кислороду, так как этот атом более отрицателен, чем атом углерода, что приводит к енолу 9, который таутомеризуется. Поэтому, хотя общий результат реакции — это присоединение к двойной углерод-углеродной связи, механизм на самом деле представляет собой нуклеофильное 1,4-присоединение к системе $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (или аналогичной системе) и поэтому очень похож на механизм присоединения к двойной углерод-кислородной или другим сходным связям (см. гл. 16). Когда Z представляет собой группу CN или C=O, то Y⁻ может атаковать и этот атом углерода, и такая реакция иногда конкурирует с основной. Этот процесс называется 1,2-присоединением. 1,4-Присоединение к этим субстратам известно также под названием *сопряженного присоединения*. Ион Y⁻ никогда не атакует положение 3, поскольку получающийся карбанион не может быть резонансно стабилизирован:



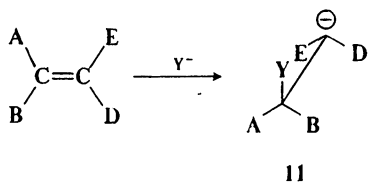
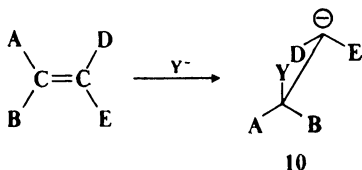
Важнейшим примером субстратов этого типа является акрилонитрил. Реакция 1,4-присоединения к акрилонитрилу называется *цианоэтилизацией*, поскольку этот процесс можно рассматривать как цианоэтилирование Y⁻:



Для любых субстратов, если Y представляет собой ион типа $\text{Z}-\text{C}^-\text{R}_2$ (Z — те же группы, что перечислены выше; R может

быть алкилом, арилом, водородом или другой группой Z), реакция носит название *реакции Михаэля* (см. реакцию 15-17). В данной книге все другие реакции, которые идут по этому механизму, будут называться реакциями *присоединения по Михаэлю*. Системы $C=C-C=Z$ могут давать 1,2-, 1,4- и 1,6-присоединение. Реакции присоединения по Михаэлю обратимы, и соединения типа YCH_2CH_2Z часто можно разложить на YN и $CH_2=CHZ$ при нагревании в присутствии или в отсутствие щелочи.

Если нуклеофильное присоединение следует простому карбанионному механизму, приведенному выше в этом разделе, то реакция должна быть нестереоспецифичной, хотя она может быть стереоселективной (различие между этими терминами объяснено в т. 1, разд. 4.18). Например, *цис*- и *транс*-формы олефина типа $ABC=CDE$ должны давать соответственно ионы 10 и 11:

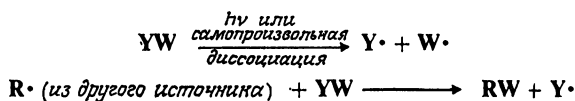


Даже если время жизни карбаниона невелико, ионы 10 и 11 примут наиболее благоприятные конформации до атаки частицы W . Наиболее благоприятная конформация для обоих этих карбанионов одинакова, поэтому при атаке W из них получается один и тот же продукт. Этим продуктом будет один из двух возможных диастереомеров, поэтому реакция оказывается стереоселективной, но поскольку из *цис*- и *транс*-форм не получаются различные изомеры, то реакция не будет стереоспецифичной. К сожалению, это предсказание не проверено на олефинах с открытой цепью. За исключением субстратов Михаэля стереохимия нуклеофильного присоединения к двойным связям изучалась только на циклических системах, для которых существует только *цис*-изомер. Для этих случаев показано, что реакция протекает стереоселективно, причем в одних случаях сообщается о *син*-присоединении (см., например, [35]),

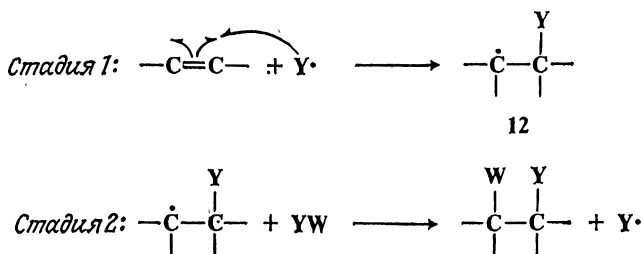
а в других — об *анти*-присоединении [36]. При проведении реакции с субстратами Михаэля $C=C-Z$ атом водорода соединяется с атомом углерода не непосредственно, а в результате таутомерного равновесия. Продукт, естественно, принимает термодинамически наиболее устойчивую конфигурацию, которая не зависит от направления первоначальной атаки Y . По очевидным причинам присоединение к тройным связям не может быть стереоспецифичным [37]. Как и для электрофильных реакций, нуклеофильное присоединение к тройным связям обычно идет стереоселективно и представляет собой *анти*-процесс [38], хотя сообщается также и о *син*-присоединении [39], и нестереоселективных реакциях [40].

15.3. Свободнорадикальное присоединение [41]

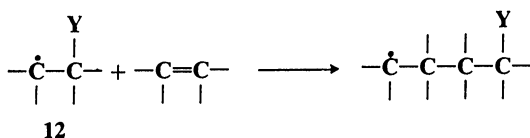
Механизм свободнорадикального присоединения следует схеме, обсуждавшейся в разд. 14.1. Радикал генерируется в результате следующих процессов:



Стадия роста цепи включает приведенные ниже реакции:

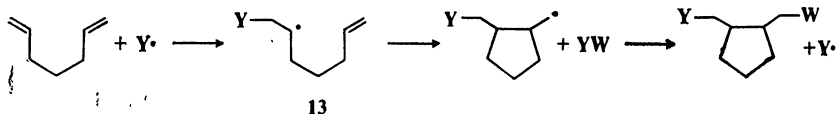


Стадия 2 представляет собой реакцию отщепления, поэтому частица W почти всегда одновалентна и является либо водородом, либо галогеном (разд. 14.4). Обрыв цепи может происходить любым из способов, обсуждавшихся в гл. 14. При присоединении радикала 12 к другой молекуле олефина образу-



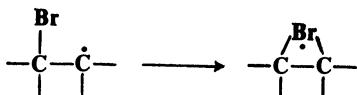
ется димер. Димерный радикал может присоединяться к еще одной молекуле олефина, и таким образом могут возникать цепи различной длины. Это механизм свободнорадикальной полимеризации. Полимерные молекулы с небольшой цепью (называемые *теломерами*), образующиеся в результате таких реакций, часто являются побочными продуктами процессов свободнорадикальных реакций.

При присоединении свободных радикалов к 1,5- или 1,6-диенам первоначально образующийся радикал может вступать во внутримолекулярную реакцию присоединения ко второй двойной связи, что приводит к циклическому продукту, например [42]:



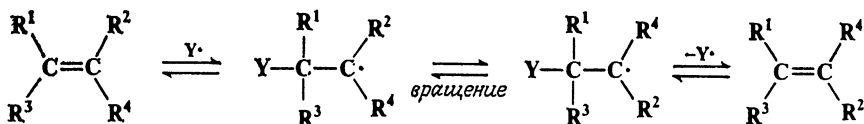
Такие реакции циклизации дают свободные радикалы типа 13, полученные и другими методами. В этих процессах образуются как пяти-, так и шестичленные циклы (см. разд. 15.7).

Согласно приведенной схеме механизма свободнорадикального присоединения, реакция должна идти нестереоспецифично, если, конечно, интермедиат 12 не имеет исключительно малое время жизни. Однако эти реакции могут быть стереоселективными по причинам, сходным с теми, что обсуждались для нуклеофильного присоединения в разд. 15.2 [43]. В самом деле, обнаружено, что многие реакции свободнорадикального присоединения стереоселективны, но это относится не ко всем реакциям. Например, присоединение HBr к 1-бромциклогексену давало только *цис*-1,2-дибромциклогексан (*анти*-присоединение) [44], а из пропина (при температуре от -78 до -60°C) получался только *цис*-1-бромопропен (*анти*-присоединение) [45]. Однако стереоспецифичность была обнаружена лишь в немногих случаях, наиболее важные из которых это присоединение HBr к 2-бromo-2-бутену в условиях протекания свободнорадикальной реакции при -80°C . В этих условиях из *цис*-изомера образовалось 92% *мезо*-соединения, а из *транс*-изомера — в основном *dl*-пара [46]. При комнатной температуре такая стереоспецифичность не наблюдается и оба олефина дают одинаковую смесь продуктов (примерно 78% *dl*-пары и 22% *мезо*-соединения), т. е. присоединение остается стереоселективным, но теряет стереоспецифичность. Стереоспецифичность при низкой температуре, по-видимому, обусловлена стабилизацией промежуточного радикала в результате образования мостиковой структуры типа обсуждавшейся в разд. 14.4:



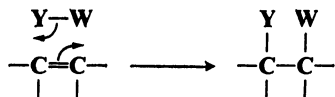
Эти частицы аналогичны иону бромония, образование которого объясняет стереоспецифичное *анти*-присоединение в электрофильном механизме. Дополнительные доказательства образования таких мостиковых радикалов были получены при присоединении $\text{Br}\cdot$ к олефинам при 77 К. ЭПР-спектры получающихся частиц соответствовали мостиковой структуре [47].

Для многих радикалов стадия 1 ($\text{C}=\text{C} + \text{Y}\cdot \rightarrow \cdot\text{C}-\text{C}-\text{Y}$) обратима. В таких случаях свободные радикалы могут вызывать изомеризацию *цис*-олефина в *транс*-олефин по следующему пути [48]:



15.4. Циклические механизмы

Некоторые реакции присоединения происходят таким образом, что атака на оба атома двойной связи осуществляется одновременно. Некоторые из этих реакций идут через четырехцентровой механизм, который можно изобразить следующим образом:

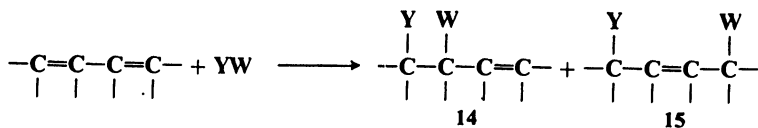


В других реакциях реализуется пяти- или шестичленное переходное состояние. В этих случаях присоединение к двойной или тройной связи должно идти как *син*-процесс. Важнейшей реакцией этого типа является реакция Дильса—Альдера (реакция 15-47).

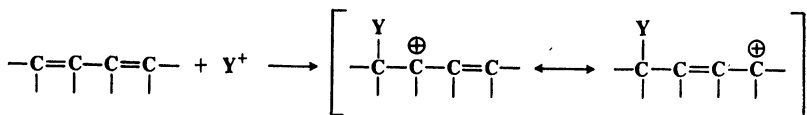
15.5. Присоединение к сопряженным системам

При проведении электрофильного присоединения к субстрату, содержащему две сопряженные двойные связи, часто получают продукт 1,2-присоединения 14, хотя в большинстве случаев

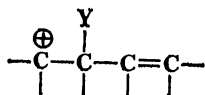
образуется также и продукт 1,4-присоединения 15, причем нередко он образуется с большим выходом:



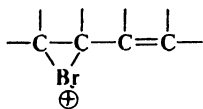
Если диен несимметричен, могут образоваться два продукта 1,2-присоединения. Конкуренция процессов 1,2- и 1,4-присоединения возникает из-за того, что карбокатион, образующийся в результате атаки Y^+ , представляет собой резонансный гибрид, имеющий частичные положительные заряды в положениях 2 и 4:



и частица W^- может атаковать любое из них. Исходная атака частицы Y^+ всегда происходит по концу сопряженной системы, так как атака на средний атом углерода приведет к катиону, не стабилизированному резонансом:



В случае таких электрофилов, как Br^+ , способных к образованию циклических интермедиатов, получение продуктов как 1,2-, так и 1,4-присоединения можно объяснить, предположив, что реакция идет через интермедиат типа 16. Непосредственная нуклеофильная атака частицы W^- даст продукт 1,2-присоединения, а продукт 1,4-присоединения может получиться в результате атаки на положение 4 по механизму типа $\text{S}_{\text{N}}2'$ (т. 2,



16



17

разд. 10.8). Были постулированы интермедиаты типа 17, но они были исключены из рассмотрения для хлорирования и бромии-

рования на основании того, что эти реакции с бутадиеном приводят к *транс*-изомерам продуктов 1,4-присоединения [49]. Если бы интермедиатом был ион, аналогичный иону 17, то продукты 1,4-присоединения имели бы *цис*-конфигурацию.

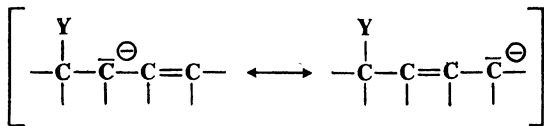
В большинстве случаев выходы продуктов 1,4-присоединения выше, чем выходы продуктов 1,2-присоединения. Это может быть результатом того, что образование продуктов контролируется термодинамически, а не кинетически. Как правило, в реакционных условиях изомер 14 превращается в смесь 14 и 15 с преобладанием 15. Таким образом, каждый изомер дает смесь, в которой изомера 15 содержится больше. Найдено, что при низких температурах реакция бутадиена с HCl приводит к образованию продукта 1,4-присоединения с выходом не более 20—25%, тогда как при высоких температурах, когда больше вероятность достижения равновесия, реакционная смесь содержит 75% продукта 1,4-присоединения [50]. В реакции между DCl и 1,3-пентадиеном, где образуется симметричный интермедиат (если не учитывать дейтериевую метку) типа

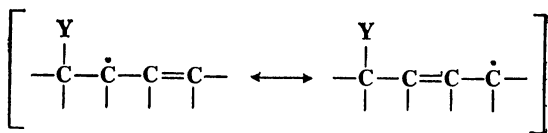
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{D}$, 1,2-присоединение доминирует над ре-

акцией, приводящей к 1,4-продукту [51]. Для объяснения этого результата предполагается участие ионных пар, так как свободный ион с одинаковой вероятностью атаковался бы ионом Cl^- по обоим положениям, не считая очень небольшого изотопного эффекта.

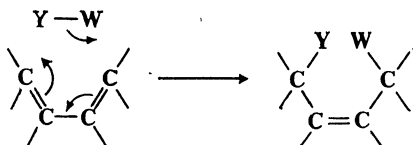
Другой аспект стереохимии 1,4-присоединения помимо конфигурации (*цис* или *транс*) новой двойной связи — с одной и той же или с противоположных сторон плоскости сопряженной системы атакуют частицы Y и W. Ответ на этот вопрос можно дать лишь для диенов типа $\text{XZC}=\text{CR}-\text{CR}=\text{CUV}$ (где X может быть той же группой, что U, а Z — той же, что V, но $\text{X} \neq \text{Z}$ и $\text{U} \neq \text{V}$). Электрофильное бромирование и хлорирование таких систем показало, что главным образом происходит *син*-присоединение, т. е. оба атома брома или хлора атакуют молекулу в основном с одной и той же стороны плоскости [52].

Присоединение к сопряженным системам может осуществляться и по любому из трех других механизмов присоединения. В каждом случае 1,2 и 1,4-присоединение конкурируют. В случае нуклеофильной или свободнорадикальной атаки [53] интер-





медиаты представляют собой резонансные гибриды, которые ведут себя так же, как и интермедиаты, образующиеся в результате электрофильной атаки. Синхронное 1,4-присоединение к диенам может происходить следующим образом:



Другие сопряженные системы, включая, триены, енины, диины и т. д., исследованы в значительно меньшей степени, но их реакции аналогичны [54]. 1,4-Присоединение к енинам — это важный метод синтеза алленов [55]:



ОРИЕНТАЦИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

15.6. Реакционная способность

Как и в случае ароматического электрофильного замещения (т. 2, гл. 11), электронодонорные группы повышают реакционную способность двойной связи в отношении электрофильного присоединения, а электроакцепторные группы снижают ее. Это проиллюстрировано данными табл. 15.1 и 15.2 [56]. В качестве еще одной иллюстрации уместно упомянуть, что реакционная способность в реакциях электрофильного присоединения для ряда олефинов изменяется следующим образом: $\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2 < < \text{Cl}_2\text{CHCH}=\text{CH}_2 < \text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 < \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ [57]. Для нуклеофильного замещения ситуация обратная. Эта реакция лучше всего идет с субстратами, содержащими три или четыре электроакцепторные группы, среди которых наиболее широко используются $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ [58] и $(\text{NC})_2\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ [59]. Влияние заместителей настолько велико, что можно утверждать следующее: *простые олефины не реагируют по нуклеофильному механизму, а полигалогено- и полицианоолефины обычно не вступают в реакции, идущие по электрофильному механизму* [60].

Известны реагенты, которые атакуют только как нуклеофилы, например аммиак, и эти реагенты присоединяются только к субстратам, чувствительным к нуклеофильной атаке. Другие реагенты атакуют только как электрофилы, поэтому, например, $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ не будет вступать в реакцию с ними. Известны также

Таблица 15.1. Относительная реакционная способность некоторых олефинов в реакции с бромом в уксусной кислоте при 24°C [56]

Олефин	Относительная скорость
$\text{PhCH}=\text{CH}_2$	Очень быстро
$\text{PhCH}=\text{CHPh}$	18
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$	1,6
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	1,0
$\text{PhCH}=\text{CHBr}$	0,11
$\text{CH}_2=\text{CHBr}$	0,0011

Таблица 15.2. Относительная реакционная способность некоторых олефинов в реакции с бромом в метаноле [56]

Олефин	Относительная скорость
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$3,0 \cdot 10^1$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$2,9 \cdot 10^3$
<i>цис</i> - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	$1,3 \cdot 10^5$
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	$2,8 \cdot 10^7$

случаи, когда один и тот же реагент с простыми олефинами взаимодействует по электрофильному механизму, а с полигалогенированным олефином — по нуклеофильному. Например, Cl_2 и HF обычно являются электрофильными реагентами, но показано, что присоединение хлора к $(\text{NC})_2\text{C}=\text{CHCN}$ происходит через первоначальную атаку ионом Cl^- [61] и что присоединение HF к $\text{F}_2\text{C}=\text{CClF}$ идет с первоначальной атакой ионом F^- [62]. Соединения, содержащие двойную связь в сопряжении с группой Z (Z — те же группы, что перечислены в разд. 15.2), почти всегда взаимодействуют по нуклеофильному механизму. На деле они представляют собой реакции 1,4-присоединения, обсуждавшиеся в разд. 15.2. Относительная активирующая способность различных групп Z была предметом ряда исследований (см., например, [63]). На основании этих исследований был предложен следующий ряд, в котором активирующая способ-

ность групп снижается: $Z=\text{NO}_2$, COAr , CHO , COR , SO_2Ar , CN , COOR , SOAr , CONH_2 , CONHR [64]. При проведении реакций присоединения по Михаэлю с субстратами типа $\text{ZCH}=\text{CHZ}'$ в общем случае положение атаки определяется более сильно активирующей группой Z [65]. Так, например, атака на $\text{PhCOCH}=\text{CHCN}$ происходит по атому углерода, соседнему с группой CN [66]. Однако известны и исключения.

Кажется очевидным, что электроноакцепторные группы способствуют протеканию нуклеофильного присоединения и ингибируют реакции электрофильного присоединения в результате того, что они понижают электронную плотность двойной связи. Это, по-видимому, верно, хотя аналогичные рассуждения не всегда оказываются справедливыми при сравнении субстратов с двойными и с тройными связями [67]. Между атомами углерода тройной связи концентрация электронов выше, чем между атомами углерода двойной связи, и тем не менее тройные связи менее склонны реагировать по электрофильному механизму и легче вступают в реакции нуклеофильного присоединения, чем двойные связи [68]. Это утверждение не носит универсального характера, но справедливо в большинстве случаев. При бромировании соединений, содержащих одновременно двойные и тройные связи (несопряженные), бром (электрофильный реагент) всегда присоединяется к двойной связи [69]. В сущности все реагенты, способные образовывать мостиковые интермедиаты типа 2, с двойными связями взаимодействуют быстрее, чем с тройными. В то же время присоединение электрофильного H^+ (кисотно-катализируемая гидратация, реакция 15-2; присоединение галогеноводородов, реакция 15-1) идет примерно с одинаковыми скоростями в случае алкенов и соответствующих алкинов [70].

И все же действительно тройные связи, как правило, более подвержены нуклеофильным и менее — электрофильным атакам, чем двойные связи, несмотря на более высокую электронную плотность в алкинах. Одно из объяснений этого заключается в том, что электроны тройной связи удерживаются более прочно из-за меньшего расстояния между атомами углерода; поэтому атакующему электрофилу труднее оторвать пару электронов от такой связи. Данные спектроскопии в дальней УФ-области свидетельствуют в пользу этого вывода [71]. Другое возможное объяснение базируется на доступности свободной орбитали алкина. Показано, что π^* -орбиталь изогнутых алкинов (таких, как циклооктин) имеет более низкую энергию, чем π^* -орбиталь алкенов, и предполагается [72], что линейные алкины могут принимать изогнутые конфигурации в переходных состояниях при взаимодействии с электрофилами. В тех случаях, когда электрофильное присоединение включает образова-

ние мостиковых интермедиатов, эти интермедиаты, полученные из тройных связей (18), оказываются более напряженными, чем соответствующие интермедиаты 19, и, кроме того, они представляют собой антиароматические системы (т. 1, разд. 2.14) в отличие от интермедиатов типа 19. Это может служить при-



18



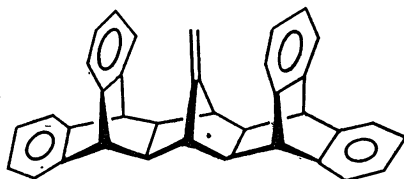
19

чиной того, что электрофильное присоединение таких электрофилов, как Br^+ , I^+ , SR^+ и т. д., к тройным связям идет медленнее, чем к двойным связям [73]. Как и следует ожидать, тройные связи, соединенные с группами Z ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{Z}$), вступают в реакции нуклеофильного присоединения особенно хорошо [74].

Хотя алкильные группы, как правило, способствуют увеличению скорости электрофильного присоединения, в разд. 15.1 уже указывалось, что в зависимости от того, является ли интермедиат мостиковым ионом или открытым карбокатионом, общая картина влияния этих групп будет различной.

Свободнорадикальное присоединение может происходить с субстратами любых типов. Главный фактор здесь — присутствие свободнорадикальных атакующих частиц. Некоторые реагенты, например HBr , RSH , атакуют по ионным механизмам в отсутствие инициатора, но в присутствии свободнорадикального инициатора механизм изменяется и идет присоединение свободнорадикального типа. Поведение нуклеофильных радикалов (разд. 14.5) аналогично поведению нуклеофилов в том плане, что присутствие электроноакцепторных групп в субстрате способствует увеличению скорости реакции. Противоположное утверждение верно для электрофильных радикалов [75]. Однако нуклеофильные радикалы взаимодействуют с алкинами медленнее, чем с соответствующими алкенами [76], в противоположность тому, что следовало бы ожидать.

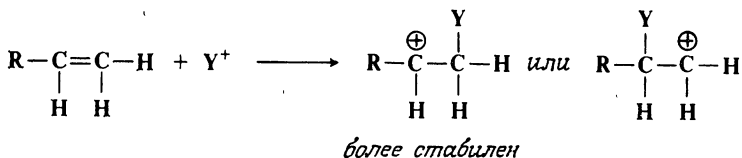
В некоторых случаях важную роль играют стерические препятствия. При каталитическом гидрировании, когда субстрат должен адсорбироваться на поверхности катализатора, реакция затрудняется при увеличении числа и объема заместителей.



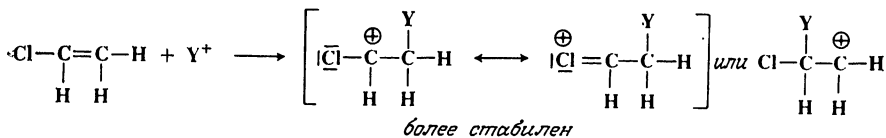
Так, углеводород **20**, в котором двойная связь скрыта между бензольными кольцами, не вступает в реакции с бромом, серной кислотой, озоном, бораном, CBr_2 и другими реагентами, которые взаимодействуют с большинством двойных связей [77]. Аналогично нереакционноспособным оказывается тетра-*трет*-бутилаллен (*трет*-Bu) $_2\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{трет-Bu})_2$, который инертен в реакциях с бромом, хлором, озоном и в реакции каталитического гидрирования [78].

15.7. Ориентация

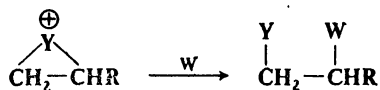
При присоединении несимметричных реагентов к несимметричным субстратам возникает вопрос: с какой стороны двойной или тройной связи присоединится тот или иной фрагмент реагента? В случае электрофильной атаки ответ на этот вопрос дает *правило Марковникова*: *положительно заряженная часть реагента присоединяется к тому атому двойной или тройной связи, с которым связано больше атомов водорода* [79]. Для такой региоселективности был предложен ряд объяснений, наиболее вероятное из которых заключается в том, что Y^+ присоединяется так, чтобы получился наиболее стабильный карбокатион. Так, для алкильной группы вторичные карбокатионы более стабильны, чем первичные:



Можно задать вопрос: откуда Y^+ «знает», присоединение к какому атому даст наиболее стабильный карбокатион? Как и в аналогичном случае ароматического электрофильного замещения (т. 2, разд. 11.3), на основании постулата Хэммонда можно утверждать, что карбокатиону более низкой энергии предшествует переходное состояние с более низкой энергией. Правило Марковникова справедливо и для галогенозамещенных ненасыщенных соединений, так как галогены стабилизируют карбокатион резонансом:



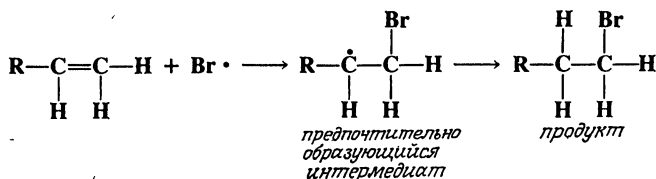
Правило Марковникова обычно соблюдается также и в тех случаях, когда в качестве интермедиатов образуются ионы бромония или другие трехчленные циклы [80]. Это означает, что в таких случаях атака частицы W должна быть более похожей на S_N1 -, чем на S_N2 -механизм (т. 2, разд. 10.17), хотя общее стереоспецифичное *анти*-присоединение в этих реакциях указывает на то, что стадия нуклеофильного замещения идет с обращением конфигурации.



Для олефинов, содержащих сильные электроноакцепторные группы, правило Марковникова может нарушаться. Например, атака на $Me_3\overset{\oplus}{N}-CH=CH_2$ по правилу Марковникова приведет к иону, имеющему положительные заряды на двух соседних атомах. Сообщается, что реакция электрофильного присоединения кислот к $CF_3CH=CH_2$ идет против правила Марковникова, но было показано [81], что при обработке кислотами это соединение вообще не вступает в реакции электрофильного присоединения и, по-видимому, продукты присоединения против правила Марковникова образуются другими путями.

Направление атаки в нуклеофильном присоединении исследовано очень мало, кроме случая реакций присоединения по Михаэлю к соединениям типа $C=C-Z$. Здесь отрицательно заряженная часть реагента всегда региоселективно атакует атом углерода двойной связи, более удаленной от Z (см. разд. 15.2).

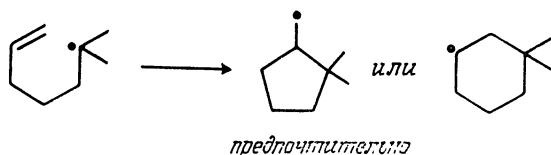
В реакциях свободнорадикального присоединения [82] основное влияние, по-видимому, оказывают стерические факторы. Все субстраты типа $CH_2=CHX$ предпочтительно атакуются по CH_2 -группе независимо от природы X и атакующего радикала [83]. В случае такого реагента, как HBr, это означает, что присоединение происходит против правила Марковникова:



Таким образом, наблюдаемая ориентация в обоих типах реакций присоединения HBr (электрофильного по правилу Марковникова и свободнорадикального против этого правила) обу-

словлена образованием вторичного интермедиата. В электрофильной реакции такой интермедиат образуется потому, что он более стабилен, чем первичный, а в свободнорадикальной реакции этому способствуют стерические причины. Устойчивость свободнорадикальных интермедиатов обычно изменяется в том же порядке: третичный > вторичный > первичный (т. 1, разд. 5.8), но этот фактор, по-видимому, оказывает меньшее влияние, чем стерический. Олефины с неконцевой двойной связью, не содержащие групп, способных стабилизировать радикал, обычно дают эквимольную смесь изомерных продуктов.

В реакциях *внутримолекулярного* присоединения радикалов, содержащих двойную связь между атомами углерода в положениях 5 и 6, могут образовываться как пяти-, так и шестичленные циклы, но в большинстве случаев кинетически значительно более предпочтительно образование пятичленных колец

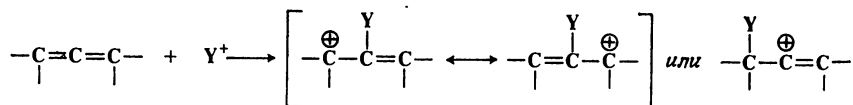


даже в тех случаях, когда циклизация, дающая пятичленное кольцо, приводит к первичному радикалу, а шестичленное — к вторичному (как в приведенном на схеме примере). Это может быть обусловлено более благоприятными энтропийными факторами, приводящими к пятичленному циклу, а также стереоэлектронными факторами; предлагались и другие объяснения [84]. Аналогично ведут себя и соединения, содержащие двойную связь в других положениях (от 3,4 до 7,8). В каждом случае меньшее кольцо (*экзо*-присоединение) оказывается более предпочтительным, чем больший цикл (*эндо*-присоединение) [85].

На сопряженные диены атака положительно или отрицательно заряженным ионом, а также свободным радикалом всегда происходит *по концу* сопряженной системы, так как в каждом случае это приводит к интермедиату, стабилизированному резонансом. В случае несимметричных диенов наиболее устойчивым является ион, который действительно образуется. Например, из изопрена $\text{CH}_2=\text{CMeCH}=\text{CH}_2$ при обработке HCl получают только $\text{Me}_2\text{CClCH}=\text{CH}_2$ и $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ и не образуются продукты, возникающие в результате атаки по другому концу молекулы. Из $\text{PhCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ получается только $\text{PhCH}=\text{CHCHClCH}_3$, поскольку это единственный из восьми возможных продуктов, в котором двойная связь сопряжена с кольцом и который по-

лучается в результате атаки протона на концевой атом сопряженной системы.

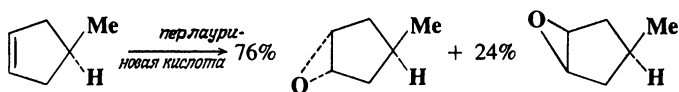
Согласно правилу Марковникова, при действии электрофильных агентов на аллены [86] атака должна происходить по



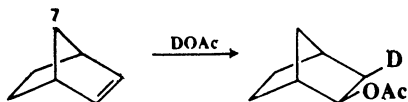
концевым атомам системы, поскольку у среднего атома углерода нет водородов. Атака по центру приводит к карбокатиону, стабилизированному резонансом, но этот резонанс проявляется не сразу. Для того чтобы такая стабилизация начала действовать, все три *p*-орбитали должны быть параллельны, а для того чтобы выполнить это условие, необходимо осуществить вращение вокруг связи С—С [87]. Следовательно, устойчивость аллильного катиона не оказывает влияния на переходное состояние, которое по-прежнему имеет геометрию, близкую к геометрии исходного аллена (т. 1, разд. 4.2). Вероятно, поэтому атака на незамещенный $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ чаще всего происходит по концевому атому углерода, что приводит к винильному катиону [30], хотя сообщается и об атаке по центральному атому углерода. Однако при введении алкильных или арильных групп в алленовый фрагмент атака по центральному атому углерода становится более выгодной, поскольку получающийся катион стабилизируется алкильными или арильными группами (при этом он становится вторичным, третичным или бензильным катионом). Например, аллены типа $\text{RCH}=\text{C}=\text{CH}_2$ все еще атакуются главным образом по концевому атому углерода, но в случае субстратов типа $\text{RCH}=\text{C}=\text{CHR}'$ преимущественной становится атака по центральному атому углерода. Тетраметилаллен также атакуется в основном по центральному атому углерода (см., например, [88]). Свободные радикалы [89] атакуют аллены чаще всего по концевому атому углерода [90], хотя имеются сообщения и об атаке на средний атом. Как и при электрофильной атаке и по той же причине, устойчивость аллильного радикала не оказывает влияния на переходное состояние реакции свободных радикалов с алленами. И снова, как и при электрофильной атаке, присутствие алкильных групп способствует увеличению доли атаки свободного радикала на центральный атом углерода [91].

15.8. Стереохимическая ориентация

Ранее уже указывалось, что некоторые реакции идут как *син*-присоединение, когда обе группы, присоединяющиеся к ненасыщенной системе, приближаются с одной и той же стороны, а другие реакции — как *анти*-присоединение, когда две группы приближаются с разных сторон двойной или тройной связи. Для циклических систем существуют дополнительные аспекты стерической ориентации. При *син*-присоединении к несимметричному циклическому олефину две группы могут присоединиться с более или с менее затрудненной стороны двойной связи. Как правило, хотя это и не всегда так, *син*-присоединение происходит с менее стерически затрудненной стороны [92]. Например, эпексидирование 4-метилциклопентена на 76 %, идет как присоединение с менее затрудненной стороны и на 24 % — как присоединение с более затрудненной стороны [93]:



В случае *анти*-присоединения к циклическому субстрату первоначальная атака электрофила также происходит с менее затрудненной стороны. Однако многие реакции электрофильного присоединения (хотя и не все) к норборнену и аналогичным напряженным бициклоалкенам представляют собой *син*-процессы [94]. В этих случаях атака всегда происходит с *экзо*-стороны, например [95]:



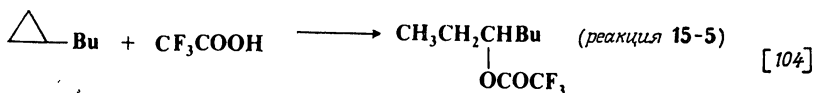
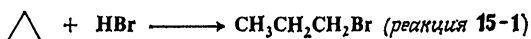
кроме случаев, когда *экзо*-сторона заблокирована заместителями в положении 7; с такими субстратами преимущественно может идти *эндо*-атака. В частности, эпексидирование (реакция 15-37) и гидроборирование [96] (реакция 15-13) 7,7-диметилнорборнена происходят как *син-эндо*-присоединение, хотя присоединение DCl и F₃CCOOD к тому же субстрату и его оксимеркурирование (реакция 15-2) представляют собой *син-экзо*-процессы, несмотря на наличие двух метильных групп

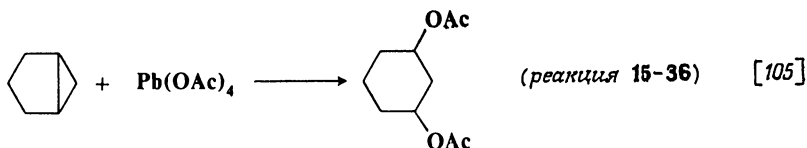
в положении 7 [97]. Аналогично свободнорадикальное присоединение к норборнену и другим подобным молекулам часто идет как *син-экзо*-реакция, хотя известны случаи *анти*-присоединения и *эндо*-атаки [98].

Ранее уже отмечалось, что присоединение Br_2 и NOBr часто происходит как *анти*-процесс, обусловленный образованием ионов бромония, и что свободнорадикальная реакция HBr также представляет собой *анти*-присоединение. При введении в любую из этих реакций циклогексена происходит не просто *анти*-присоединение, но, кроме того, первоначально образующийся продукт отличается и специфичностью конформации — в основном это диаксиальный конформер [99]. Это происходит потому, что диаксиальное раскрытие трехчленного цикла обеспечивает максимальное сохранение копланарности участвующих реакционных центров в переходном состоянии. И действительно, при расщеплении эпоксидов также образуются диаксиальные продукты (см., например, [100]). Однако получающийся первоначально диаксиальный продукт может затем превращаться в диэкваториальный конформер (см. т. 1, разд. 4.20), кроме тех случаев, когда другие заместители в кольце делают последний конформер менее устойчивым, чем первый. В реакциях свободнорадикального присоединения к циклогексенам, когда циклический интермедиат не образуется, первоначальная атака радикала тоже, как правило, происходит по аксиальному направлению [101], в результате чего вначале образуется диаксиальный продукт, если общая реакция идет как *анти*-присоединение.

15.9. Присоединение к циклопропановым кольцам [102]

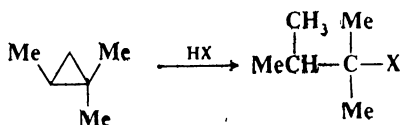
Ранее уже обсуждалось (т. 1, разд. 4.23), что циклопропановые кольца в некоторых отношениях напоминают двойные связи [103]. Поэтому не удивительно, что циклопропаны вступают в реакции присоединения, аналогичные реакциям олефинов. Эти реакции приводят к раскрытию трехчленных циклов, например (в скобках указаны номера аналогичных реакций присоединения к двойной связи):





Другие примеры приведены при рассмотрении реакций 15-12, 15-48 и 15-49.

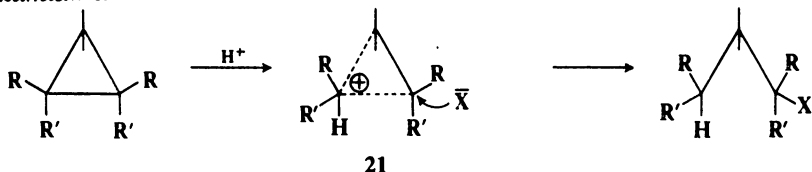
Присоединение к циклопропанам может идти по любому из четырех обсуждавшихся в настоящей главе механизмов, но наиболее важен механизм с электрофильной атакой [106]. Реакции присоединения к замещенным циклопропанам обычно подчиняются правилу Марковникова, хотя известны и исключения; часто эти реакции вообще характеризуются низкой региоселективностью. Применение правила Марковникова к таким субстратам можно продемонстрировать на примере взаимодействия 1,1,2-триметилциклопропана с HX [107]. Согласно правилу Марковникова, электрофил (в данном случае H^+) должен атаковать атом углерода, соединенный с большим числом атомов водорода, а нуклеофил должен присоединяться к атому углерода, который лучше стабилизирует положительный заряд (в данном случае скорее к третичному атому углерода, чем



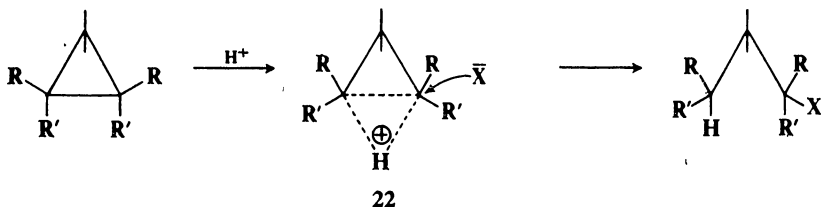
к вторичному). Стереохимию этой реакции можно изучить, исследуя два положения в молекуле продукта — положение, к которому присоединяется электрофил, и положение, к которому присоединяется нуклеофил. Для первого положения получены различные результаты: присоединение может идти со 100%-ным сохранением конфигурации [108], со 100%-ным обращением конфигурации [109], а также одновременно с частичным сохранением и частичным обращением конфигурации [110]. Конфигурация атома углерода, который соединяется с нуклеофилом, обычно претерпевает инверсию, хотя иногда конфигурация сохраняется [111]; часто с присоединением конкурируют элиминирование, перегруппировки и рацемизация, что указывает на генерирование положительного заряда в этом положении.

Для электрофильного присоединения предложены по крайней мере три механизма (эти механизмы изображены для атаки HX , но аналогичные схемы можно изобразить и для других электрофилов):

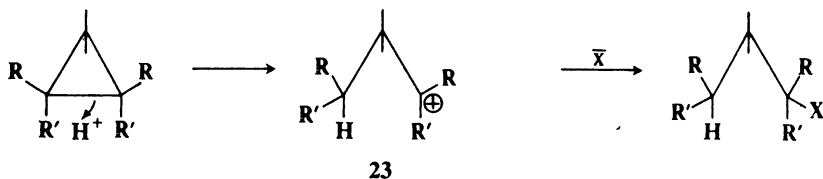
Механизм а:



Механизм б:

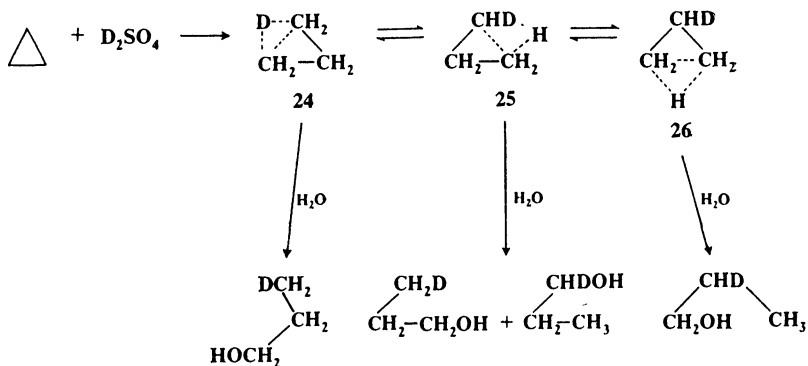


Механизм в:



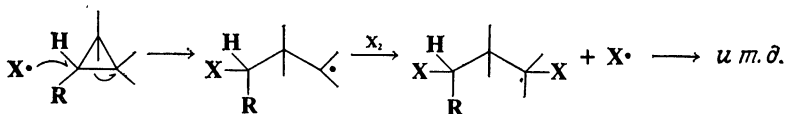
Механизм а включает образование протонированного по углу циклопропана 21 [112]; примеры таких ионов уже рассматривались для 2-норборнил- и 7-норборненил-катионов (т. 2, разд. 10.6). Согласно механизму б, интермедиат представляет собой протонированный по ребру циклопропан 22. Механизм в — это одностадийная атака ионом H^+ по S_E2 -типу, что приводит к классическому катиону 23, который затем взаимодействует с нуклеофилом. Хотя все три механизма в том виде, в котором они изображены здесь, предсказывают сохранение конфигурации атома углерода, который соединяется с протоном, механизмы а и в могут приводить также и к инверсии конфигурации у этого атома углерода. К сожалению, имеющиеся в настоящее время данные не позволяют сделать однозначного вывода о том, какой из механизмов является исключительным путем реакции в каждом случае. Ситуация осложняется возможностью образования более одного протонированного по ребру циклопропана, по крайней мере в некоторых случаях. При обработке циклопропана D_2SO_4 (реакция 15-2) дейтерий обнаружен у всех трех атомов углерода получающегося 1-пропанола [113]. Этот результат можно объяснить рав-

новесием, устанавливающимся между тремя протонированными по ребру частицами 24—26.



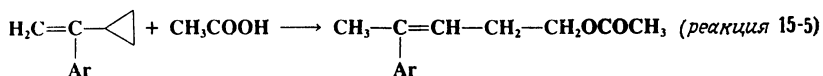
Аналогичным равновесием (с участием CH_3CO^+ вместо D^+) можно объяснить результаты реакции циклопропана с CH_3COCl , которая приводит к $CH_3COCH_2CH_2CH_2Cl$, $CH_3COCHMeCH_2Cl$ и $CH_3COCH_2CH_2Cl$ (а также к $CH_3COCHMe=CH_2$, получающемуся при элиминировании HCl из $CH_3COCHMeCH_2Cl$) [114]. Три протонированных по углу циклопропана тоже могут находиться в равновесии друг с другом (водородный сдвиг от угла к углу), а также с протонированными по ребру частицами; кроме того, в некоторых случаях вначале могут получаться ионы 21 и 22, которые затем превращаются в 23.

Свободнорадикальное присоединение к циклопропанам изучено значительно хуже, но известно, что молекулярные бром и хлор присоединяются к циклопропанам по свободнорадикальному механизму при облучении УФ-светом. Реакция подчиняется правилу Марковникова, причем первоначально радикал атакует менее замещенный атом углерода, а вторая группа присоединяется к более замещенному атому углерода. В ряде исследований показано, что реакция стереоспецифична у одного атома углерода (инверсия) и нестереоспецифична у другого [115]. Такое поведение можно объяснить следующим механизмом:



В некоторых случаях сопряженное присоединение проводи-

лось с применением систем, содержащих двойную связь в «сопряжении» с циклопропановым кольцом, например [116]:



РЕАКЦИИ

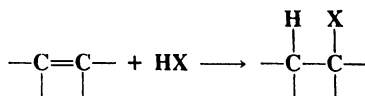
Классификация реакций основывается на типе реагента. Вначале рассматриваются реакции, в которых к одному атому углерода двойной связи присоединяется водород.

15.10. Реакции, в которых к одному атому углерода ненасыщенной связи присоединяется водород

А. Присоединение галогена к другому атому углерода ненасыщенной связи

15-1. Присоединение галогеноводородов.

Гидро-галогено-присоединение

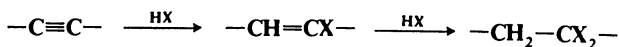


К двойным связям присоединяются все галогеноводороды. Реакция с HI, HBr и HF [117] идет при комнатной температуре. Присоединение HCl обычно требует нагревания [19]. В реакцию вступают разнообразные соединения, содержащие двойные связи, включая сопряженные системы, в которых возможно как 1,2-, так и 1,4-присоединение. Удобный метод присоединения HF заключается в использовании раствора полифтороводорода в пиридине [118]. При смешении субстратов с этим раствором в таком растворителе, как тетрагидрофуран, при 0 °C алкилфториды получаются с выходами от средних до высоких.

Присоединение галогеноводородов к простым олефинам в отсутствие пероксидов происходит по электрофильному механизму с ориентацией, соответствующей правилу Марковникова [119]. В присутствии пероксидов присоединение HBr происходит по свободнорадикальному механизму с ориентацией против правила Марковникова (разд. 15.7) [120]. Следует подчеркнуть, что такое утверждение верно только для HBr. Свободнорадикальное присоединение HF и HI никогда не наблюдалось даже в присутствии пероксидов, с HCl оно реализуется

лишь в редких случаях. В тех редких случаях, когда отмечалось свободнорадикальное присоединение HCl ориентация по-прежнему соответствовала правилу Марковникова, по-видимому, потому, что образуется наиболее стабильный *продукт* [121]. Свободнорадикальное присоединение HF, HI и HCl энергетически невыгодно (см. обсуждение в разд. 14.5 и при описании реакции 14-1). Присоединение HBr против правила Марковникова часто наблюдалось и в отсутствие пероксидов. Это происходит в результате того, что субстрат (алкен) адсорбирует кислород воздуха, образуя небольшие количества пероксидов (реакция 14-8). Присоединение по правилу Марковникова можно обеспечить тщательной очисткой субстрата, но практически этого нелегко добиться, и поэтому большее распространение получило проведение реакции в присутствии ингибиторов, например фенолов или хинонов, которые предотвращают протекание реакции по свободнорадикальному пути. Присутствие свободнорадикальных инициаторов, таких, как пероксиды, не ингибирует ионный путь реакции, но свободнорадикальное присоединение, будучи цепным процессом, идет намного быстрее, чем электрофильная реакция. В большинстве случаев оказывается возможным контролировать механизм (а следовательно, и ориентацию), добавляя пероксиды для проведения свободнорадикального присоединения или ингибиторы для осуществления электрофильного пути, хотя известны случаи, когда реакция по ионному пути идет так быстро, что может конкурировать со свободнорадикальным механизмом, и полного контроля достичь не удастся. Присоединение HBr, HCl и HI по правилу Марковникова с высокими выходами осуществлено с использованием межфазного катализа [122]. Альтернативные методы присоединения HBr (или HI) против правила Марковникова рассмотрены в разделе, посвященном реакции 12-28 (т. 2).

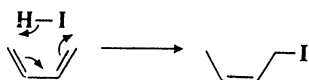
К тройным связям можно присоединить один [123] или два моля любого из четырех галогеноводородов:



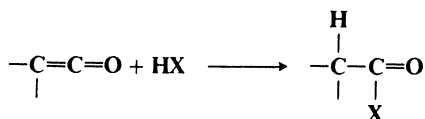
В соответствии с правилом Марковникова при добавлении 2 молей галогеноводорода получаются *гем*-дигалогениды, а не *вицинальные* изомеры.

Галогеноводороды представляют собой электрофильные агенты, поэтому многие полигалогено- и полицианоалкены, например $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$, не реагируют с ними, если условия проведения реакции не способствуют реализации свободнорадикального процесса. Если такие реакции все же проходят, то они осуществляются по нуклеофильному механизму, т. е. первона-

чально атакует X^- . Механизм такого типа наблюдается в случае субстратов Михаэля $C=C-Z$ [124], когда ориентация всегда такова, что галоген присоединяется к атому углерода, не содержащему связи с группой Z , поэтому получается продукт типа $X-C-CH-Z$ даже в присутствии свободнорадикальных инициаторов. 1,4-Присоединение HI к сопряженным диенам в газовой фазе осуществляется по перициклическому механизму [125]:



При присоединении HX к кетенам [126] получают ацилгалогениды [127]:

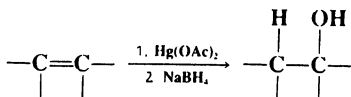


OS, I, 166; II, 137, 336; III, 576; IV, 238, 543; 57, 26.

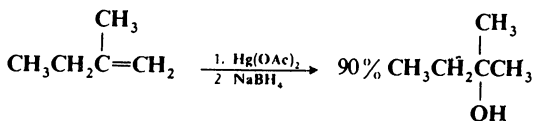
Б. Присоединение кислорода к другому атому углерода ненасыщенной связи

15-2. Гидратация двойных связей.

Гидро-гидокси-присоединение

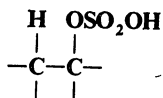


Гидратация олефинов происходит быстро в мягких условиях с высокими выходами без перегруппировки при использовании оксимеркурирования [128] (присоединения кислорода и ртути) с последующей обработкой *in situ* боргидридом натрия [129] (т. 2, реакция 12-22). Например, при обработке 2-метил-1-бутена ацетатом ртути [130] с последующим действием боргидрида натрия 2-метил-2-бутанол получается с выходом 90%:



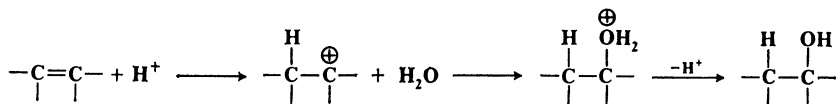
Этот метод, который применим к моно-, ди-, три- и тетраалкилзамещенным олефинам, а также к фенилзамещенным олефинам, дает почти исключительное присоединение по правилу Марковникова. В субстрате могут присутствовать гидрокси-, метокси- и ацетоксигруппы, а также галогены, что, как правило, не осложняет реакции [131].

Гидратацию двойных связей можно осуществить и действием воды в присутствии кислотных катализаторов. Наиболее широко применяется серная кислота, но можно использовать и другие кислоты, например азотную или хлорную. Здесь действует электрофильный механизм с первоначальной атакой протона (см. разд. 15.1). Отрицательно заряженной атакующей частицей может быть HSO_4^- (или аналогичный ион в случае других кислот), так что вначале образуется 27



27

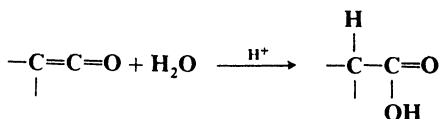
который может быть выделен, но в условиях проведения реакции он обычно гидролизуется до спирта (т. 2, реакция 10-4). Однако сопряженное основание кислоты — это не единственная частица, которая может атаковать первоначально образующийся карбокатион. Возможно также взаимодействие с водой:



Если реакция происходит по этому пути, интермедиат 27 и подобные ему не образуются, а механизм в точности является обратным (по принципу микроскопической обратимости) механизму E1 -элиминирования для спиртов (т. 4, реакция 17-1) [132]. Вероятно, реакция идет по обоим путям. Иногда первоначально образующийся карбокатион перегруппировывается в более стабильный ион. Например, гидратация $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$ приводит к $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COH}(\text{CH}_3)_2$. В случае простых олефинов присоединение идет в основном по правилу Марковникова. Воду можно присоединять и косвенным путем с ориентацией против правила Марковникова при обработке смесью TiCl_4 и NaBH_4 (в соотношении 1 : 2) в 1,2-диметоксиэтаноле с последующим добавлением воды [133]. Другой метод гидратации против правила Марковникова описан при рассмотрении реакции 15-13. При введении в реакцию субстратов типа $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$

(Z — это группы, перечисленные в разд. 15.2) всегда образуется HO—C—CH—Z, а механизм обычно представляет собой нуклеофильное присоединение [134], хотя и электрофильная реакция приводит к тому же продукту [135], поскольку катион $\text{CH}^{\oplus}\text{—C—Z}$ будет дестабилизирован положительными зарядами (полными или частичными) на двух соседних атомах. Сопряженные диены редко подвергаются гидратации.

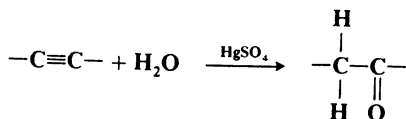
Присоединение воды к простым виниловым эфирам приводит к гидролизу до альдегидов или кетонов (т. 2, реакция 10-7). Кислотно-катализируемая гидратация кетенов дает карбоновые кислоты [136]:



OS, IV, 555, 560; 53, 94. См. также: OS, V, 818.

15-3. Гидратация тройных связей.*

Дигидро-оксо-диприсоединение

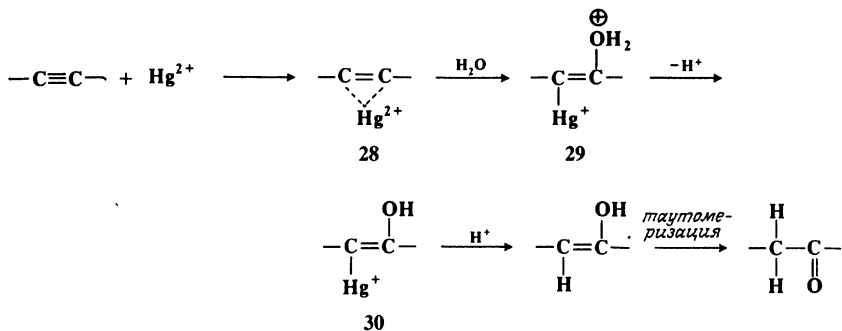


Гидратацию тройных связей обычно проводят с применением в качестве катализаторов солей ртути (часто сульфатов) [137]. Поскольку эта реакция подчиняется правилу Марковникова, то только ацетилен приводит к альдегиду. Все остальные алкины дают кетоны (при рассмотрении реакции 15-13 описан метод обращения ориентации для терминальных алкинов). В реакции алкинов типа $\text{RC}\equiv\text{CH}$ почти исключительно получаются метилкетоны, но субстраты типа $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ обычно приводят к обоим возможным продуктам. Однако если R — первичная группа, а R' — вторичная или третичная, то карбонильная группа предпочтительно образуется по соседству с вторичным или третичным атомом углерода [138]. Удобный метод проведения реакции заключается в использовании катализатора, приготовленного пропиткой Nafion-H (полимерная суперкислая перфторированная сульфокислота) оксидом ртути(II) [139].

Первая стадия механизма — образование комплекса 28 (ионы типа Hg^{2+} способны образовывать комплексы с алки-

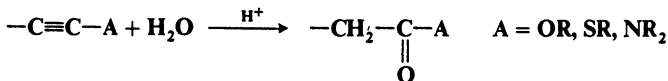
* Реакция носит название реакции Кучерова. — Прим. ред.

нами — т. 1, разд. 3.1). Затем S_N2 -атака воды дает интермедиат **29**, который теряет протон и дает **30**. Ион **30** при гидро-



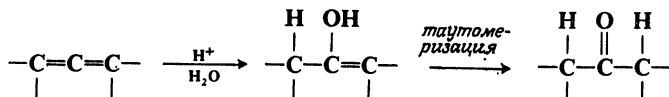
лизе (пример реакции 12-22, т. 2) приводит к енолу, таутомеризующемуся в продукт.

Сложные эфиры карбоновых кислот, тиоловые эфиры и амины можно синтезировать с помощью кислотно-катализируемой гидратации соответствующих ацетиленовых простых эфиров, тиозэфиров [140] и инаминов без ртутисодержащего катализатора [141]:



Это обычное электрофильное присоединение, лимитирующей стадией которого является первоначальное протонирование [142]. Некоторые другие алкины также вступают в реакцию гидратации под действием сильных кислот в отсутствие солей ртути. Среди них $\text{AgC}\equiv\text{CCOOH}$ [143], $\text{AgC}\equiv\text{CCH}_3$ [144] и 3-гексин [145].

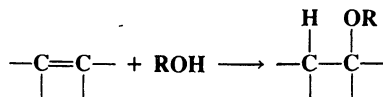
Аллены в присутствии кислотного катализатора можно гидролизовать до кетонов [146]:



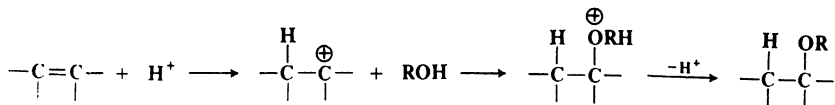
OS, III, 22; IV, 13; V, 1024.

15-4. Присоединение спиртов и фенолов.

Гидро-алкокси-присоединение

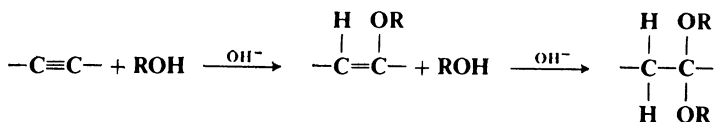


Присоединение спиртов и фенолов к двойным связям катализируется кислотами и основаниями. При кислотном катализе реакция идет по электрофильному механизму, а атакующей частицей является H^+ . Получающийся карбокатион взаимодействует с молекулой спирта:

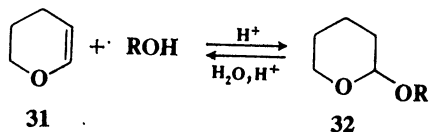


Следовательно, такое присоединение подчиняется правилу Марковникова. Первичные спирты дают результаты лучшие, чем вторичные, а третичные спирты весьма инертны в этой реакции. Реакция представляет собой удобный метод синтеза третичных простых эфиров при использовании подходящего олефина, такого, как $Me_2C=CH_2$.

С субстратами, более подверженными атаке нуклеофилов, например полигалогеноолефинами и олефинами типа $C=C-Z$, лучше проводить реакцию в щелочном растворе, где атакующей частицей является RO^- [147]. Реакции с субстратами типа $C=C-Z$ относятся к реакциям присоединения по Михаэлю, и группа OR всегда присоединяется к атому углерода, более удаленному от группы Z . Поскольку тройные связи более чувствительны к нуклеофильной атаке, чем двойные, то можно ожидать, что основания будут катализировать реакции присоединения к тройным связям особенно эффективно. Так оно и есть на самом деле, и эта реакция применяется для синтеза простых эфиров енолов и ацеталей [148]:



Простые эфиры енолов более чувствительны к электрофильной атаке, чем тройные связи, поэтому присоединение спиртов к этим эфирам может также катализироваться кислотами. Одно из часто использующихся применений этой реакции — защита OH -групп первичных и вторичных спиртов и фенолов с помощью дигидропирана **31** [149]. Образующийся при таком взаи-



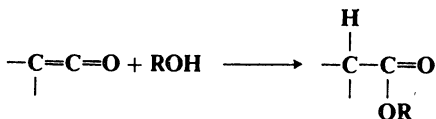
модействии тетрагидропиририлацеталь 32 устойчив к действию оснований, реактивов Гриньяра, алюмогидрида лития и окислителей. Любые из перечисленных реагентов можно использовать для взаимодействия с функциональными группами, содержащимися в R. По завершении этих реакций 32 легко расщепляется при действии разбавленных кислот (т. 2, реакция 10-7).

Скорость катализируемых основаниями реакций присоединения к тройным связям снижается при переходе от первичных к третичным спиртам, а взаимодействие с фенолами требует более жестких условий. Для проведения присоединения ROH к тройным связям использовались и другие катализаторы, а именно BF_3 и соли ртути(II).

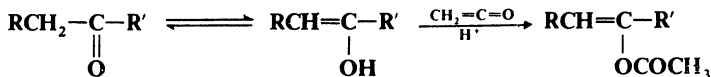
Фотохимическое присоединение спиртов к некоторым олефинам (циклогексенам, циклопентенам) происходит в присутствии таких фотосенсибилизаторов, как бензол. Здесь реализуется электрофильный механизм и обнаружена ориентация, соответствующая правилу Марковникова. Олефины реагируют в первых возбужденных триплетных состояниях [150].

Упомянутую при рассмотрении реакции 15-2 методику оксимеркурирования — демеркурирования можно приспособить для приготовления простых эфиров (ориентация по Марковникову), если оксимеркурирование проводить с использованием в качестве растворителя ROH, например 2-метил-1-бутен в этаноле дает EtMe_2COEt [151]. Первичные и вторичные спирты дают хорошие выходы при использовании ацетата ртути(II), но для третичных спиртов необходимо использовать трифтороацетат ртути(II). Однако и с этим реагентом дитретичный простой эфир получить не удастся. Если оксимеркурирование проводят в присутствии гидропероксида, а не спирта, продукт (после демеркурирования под действием боргидрида натрия) представляет собой алкилпероксид (пероксимеркурирование) [152].

Как спирты, так и фенолы присоединяются к кетенам, давая сложные эфиры [153]:



Аналогично из $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ получаются малоновые эфиры: $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O} + 2\text{ROH} \rightarrow \text{ROOCCH}_2\text{COOR}$ [154]. В присутствии сильных кислот кетены взаимодействуют с альдегидами или кетонами (в их енольных формах), давая енолацетаты:

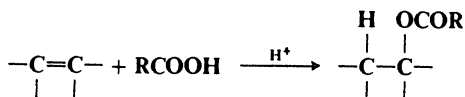


Спирты могут присоединяться к олефинам и иным образом (см. реакцию 15-21).

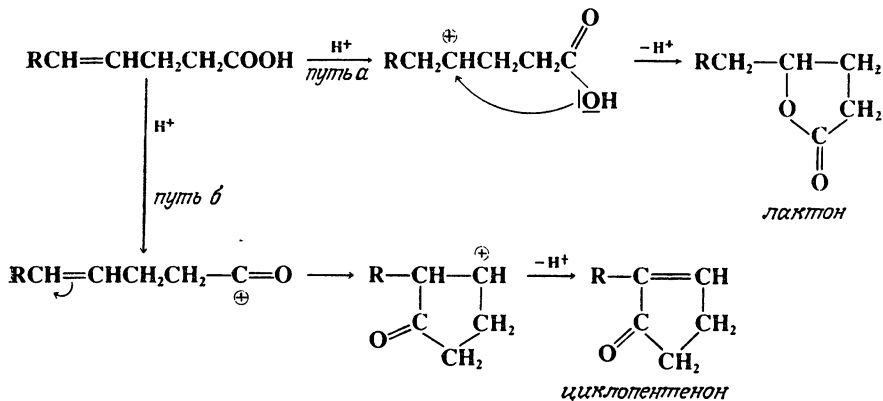
OS, III, 371, 774, 813; IV, 184, 558; 52, 128; 60, 81; 61, 112, 116.

15-5. Присоединение карбоновых кислот.

Гидро-ацилокси-присоединение



Сложные эфиры карбоновых кислот получают при присоединении карбоновых кислот к олефинам. Эта реакция обычно катализируется кислотами (протонными или кислотами Льюиса [155]) и по механизму аналогична реакции 15-4. Поскольку здесь соблюдается правило Марковникова, то из олефинов типа $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$ можно синтезировать труднодоступные сложные эфиры третичных спиртов (см., например, [156]). Наиболее подходящим растворителем для этой реакции является *трет*-бутиловый спирт [157]. При обработке сильной кислотой карбоновой кислоты, содержащей углерод-углеродную двойную связь, присоединение происходит внутримолекулярно, а продуктом является γ - и (или) δ -лактон независимо от исходного положения двойной связи в цепи, поскольку сильные кислоты катализируют и перемещение двойных связей (т. 2, реакция 12-2) [158]. Двойная связь всегда мигрирует в положение, удобное для реакции, независимо от того, приближение это или удаление от карбоксильной группы. Но с обсуждаемым процессом конкурирует еще одна реакция, в которой образуется производное циклопентенона или циклогексенона. По существу, это пример реакции 12-14 (т. 2). Но в каждом слу-

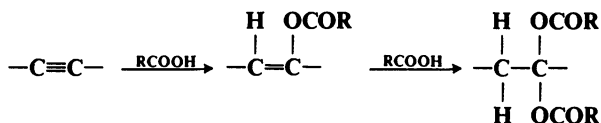


чае двойная связь сначала мигрирует в удобное для реакции положение, а затем преимущественное протекание реакции по пути *a* или *b* зависит главным образом от типа кислоты, используемой в качестве катализатора. Протонные кислоты, такие, как серная, муравьиная и HF, дают в основном лактоны, тогда как кислоты Льюиса, например уксусный ангидрид, хлорид цинка в уксусной кислоте, P_2O_5 и т. д., преимущественно дают кетоны. Поскольку интермедиатами являются карбокатионы, то в обеих реакциях наблюдаются перегруппировки.

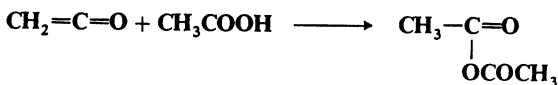
При обработке карбоновыми кислотами тройные связи могут давать сложные эфиры енолов или ацилалли. В качестве катализаторов обычно используют соли ртути(II), а интерме-

диаты представляют собой винилртутные соединения $\begin{array}{c} \text{—C=C—} \\ | \\ \text{HgX} \end{array}$

—OCOR [159]. При взаимодействии кетенов с карбоновыми кислотами получают ангидриды [160]. Приведенная ниже



реакция служит основой промышленного метода синтеза уксусного ангидрида:



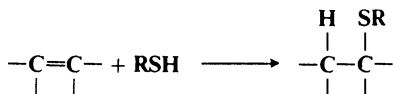
Сложные эфиры можно получать также и присоединением к олефинам ацилпероксидов [161]. Эти реакции катализируются медью и представляют собой свободнорадикальные процессы.

OS, III, 853; IV, 261, 417, 444; V, 852, 863; 60, 66. См. также: OS, I, 317.

В. Присоединение серы к другому атому углерода ненасыщенной связи

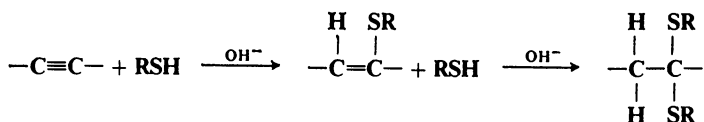
15-6. Присоединение сероводорода и тиолов.

Гидро-алкилтио-присоединение

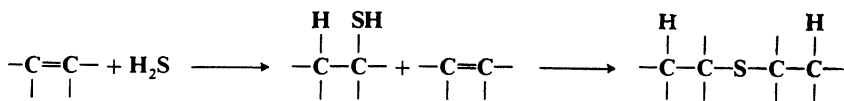


Присоединение сероводорода и тиолов к олефинам может идти по электрофильному, нуклеофильному или свободнорадикальному механизму [162]. В отсутствие инициаторов присоединение к простым олефинам осуществляется по электрофильному механизму, аналогичному механизму реакции 15-4, и правило Марковникова соблюдается. Однако это присоединение обычно происходит очень медленно, и часто в отсутствие кислотного катализатора не может быть осуществлено вообще или требует очень жестких условий. Реакцию, например, можно провести в концентрированной серной кислоте [163]. В присутствии свободнорадикальных инициаторов сероводород и тиолы присоединяются к двойным и тройным связям по свободнорадикальному механизму с ориентацией против правила Марковникова [164]. По существу, направление ориентации можно использовать для установления типа реализующегося механизма. В реакции свободнорадикального присоединения можно ввести сероводород, RSH (группа R может быть первичной или третичной), ArSH и RCOSH [165]. Фрагмент R может содержать различные функциональные группы. Олефины, к которым идет присоединение, могут быть терминальными и внутренними, иметь разветвления или циклическую структуру, содержать различные функциональные группы, включая OH, COOH, COOR, NO₂, RSO₂ и т. д. К ацетиленам можно присоединить один или два моля RSH.

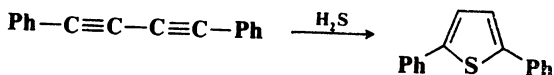
При присоединении тиолов к субстратам, чувствительным к нуклеофильной атаке, реакция катализируется основаниями и идет по нуклеофильному механизму. Такими субстратами могут быть акцепторы Михаэля [166], а также полигалогеноолефины или алкины [148]. Как и в случае свободнорадикального механизма, алкины могут давать либо виниловые тиоэфиры, либо тиацетали:



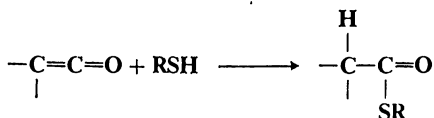
При осуществлении любого механизма первоначальным продуктом присоединения сероводорода к двойной связи является тиол, который способен присоединиться к другой молекуле олефина, поэтому часто получают сульфиды:



Реакции присоединения этих реагентов к сопряженным диенам редки. Сообщается об 1,4-присоединении в условиях электрофильной (катализируемой кислотой) реакции [167]. Для свободнорадикального процесса продемонстрировано как 1,2- [167], так и 1,4-присоединение [168]. При обработке сопряженных динов сероводородом получают тиофены [169]:



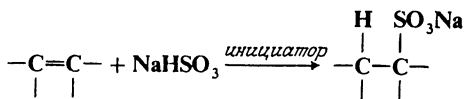
Присоединение тиолов к кетенам приводит к сложным эфирам тиолов:



OS, III, 458; IV, 669.

15-7. Присоединение бисульфита натрия.

Гидро-сульфонато-присоединение

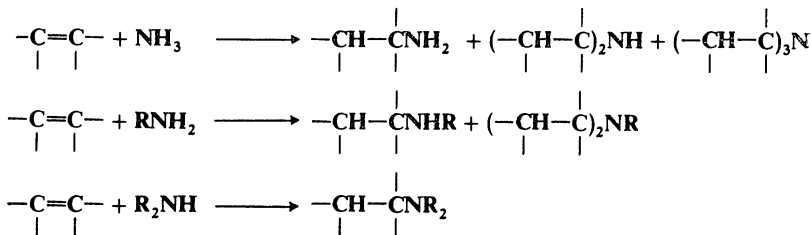


В результате присоединения бисульфитов к олефинам в присутствии свободнорадикальных инициаторов можно получить соли алифатических сульфоновых кислот [170]. Присоединение происходит против правила Марковникова.

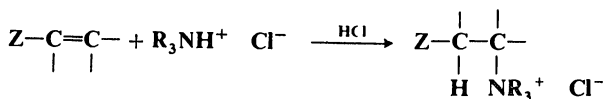
Г. Присоединение азота к другому атому углерода ненасыщенной связи

15-8. Присоединение аммиака и аминов.

Гидро-амино-присоединение



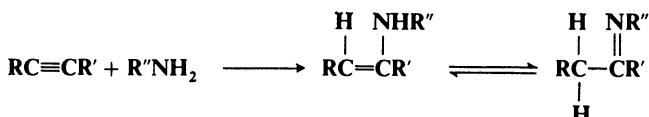
Аммиак, а также первичные и вторичные амины присоединяются к олефинам, чувствительным к нуклеофильной атаке [171]. В реакции присоединения аммиака возможно образование трех продуктов, поскольку продукт первоначального присоединения представляет собой первичный амин, который может присоединяться ко второй молекуле олефина и т. д. Аналогично из первичных аминов получают вторичные и третичные продукты. На практике обычно удается добиться преимущественного образования одного продукта. Поскольку аммиак и амины представляют собой значительно более слабые кислоты, чем вода, спирты и тиолы (см. реакции 15-2, 15-4 и 15-6), и поскольку кислоты практически не катализируют эти реакции (так как под их действием NH_3 превратится в NH_4^+), то это взаимодействие не может идти по электрофильному механизму, и поэтому с обычными олефинами реакция если и идет, то выходы очень низкие, кроме случаев проведения процессов в очень жестких условиях (например, при 178—200 °C, 800—1000 атм и в присутствии металлического натрия для реакции аммиака с этиленом [172]). Механизм таких превращений почти всегда нуклеофильный, и реакции чаще всего проводят с полигалогеноолефинами [173], субстратами Михаэля и алкинами. Как и следует ожидать, в случае субстратов Михаэля азот присоединяется к атому углерода, не соединенному с группой Z. К олефинам присоединяются и другие азотсодержащие соединения, например гидроксилламин, гидразины, амиды [174] (RCONH_2 и RCONHR' , включая имиды и лактамы), а также сульфамиды. В случае амидов требуется катализ основаниями, поскольку сами амиды — недостаточно сильные нуклеофилы для проведения реакции и их необходимо превратить в RCONH^- . Основные катализаторы часто используются даже для присоединения аминов так, чтобы действующим нуклеофилом были ионы RNH^- или R_2N^- . Третичные амины (кроме тех, стерический объем которых слишком велик) присоединяются к субстратам Михаэля по реакции, которая катализируется такими кислотами, как HCl или HNO_3 , давая соответствующие четвертичные аммониевые соли [175]:



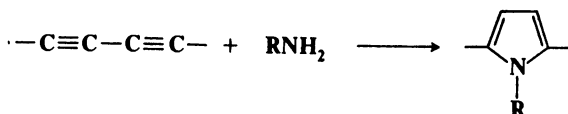
Третичный амин может быть алифатическим, алициклическим или гетероциклическим (включая пиридин).

Первичные амины, присоединяясь к тройным связям [176], дают енамины, в которых водород соединен с атомом азота и

которые (аналогично енолам) таутомеризуются в более устойчивые имины:

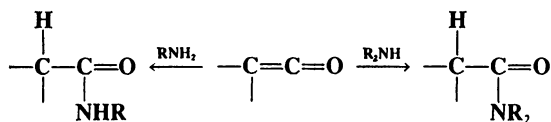


Эти соединения часто оказываются достаточно устойчивыми для выделения (см., например, [177]). При использовании аммиака вместо первичного амина получающийся $\text{RCH}_2-\text{CR}'$
 HN
 нельзя выделить, так как он нестабилен и полимеризуется. Из вторичных аминов получаются енамины $\text{RCH}=\text{CR}'\text{NR}_2''$, не содержащие атомов водорода, соединенных с азотом, поэтому они довольно устойчивы. Аммиак и первичные амины (алифатические и ароматические) присоединяются к сопряженным диенам, давая пирролы [178]:

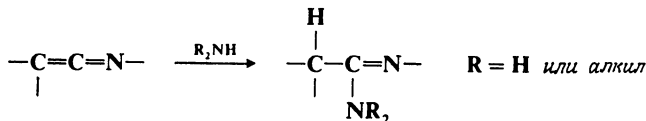


Это не 1,4-присоединение, а два акта 1,2-присоединения.

Первичные и вторичные амины присоединяются к кетенам, давая соответственно N-замещенные и N,N-дизамещенные амиды [179]:



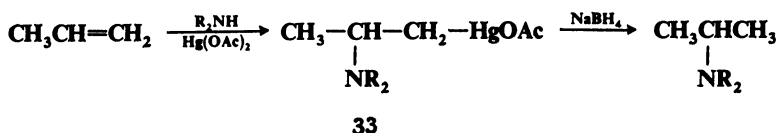
В случае кетениминов получают амидины [180]:



Вторичные амины присоединяются к некоторым неактивированным олефинам при использовании в качестве катализаторов комплексов палладия(II) [181]. При этом присоединение происходит по правилу Марковникова.

Присоединение аммиака к двойным связям (даже обычным) можно осуществить косвенным путем через гидроборирование

(реакция 15-13) с последующей обработкой NH_2Cl или $\text{NH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ (т. 2, реакция 12-29). Эта методика приводит к первичному амину с ориентацией против правила Марковникова. Косвенный метод присоединения первичного или вторичного амина к двойным связям заключается в аминимеркурировании с последующим восстановлением (аналогичная методика оксимеркурирования — демеркурирования описана при рассмотрении реакции 15-2), например [182]:

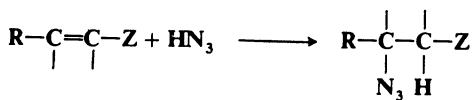


При присоединении вторичного амина (как показано на схеме выше) получается третичный амин, а реакция первичного амина дает вторичный амин. Общая ориентация соответствует правилу Марковникова. Кроме того, осуществлены реакции амидо- и сульфамидомеркурирования — демеркурирования [183], а также нитромеркурирования [184]. В разделах, посвященных реакциям 15-40 и 15-41, описаны превращения 33 в другие продукты.

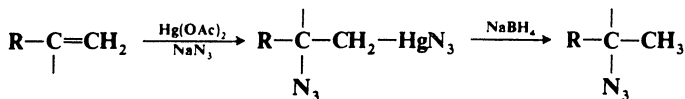
OS, I, 196; III, 91, 93, 244, 258; IV, 146, 205; V, 39, 575, 929; 53, 13; 58, 32. См. также: OS, 53, 98.

15-9. Присоединение азотистоводородной кислоты.

Гидро-азидо-присоединение



Азотистоводородная кислота присоединяется к определенным субстратам типа $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ (Z — группы, перечисленные в разд. 15.2), давая β -азидосоединения [185]. Реакцию не удастся провести, если R — фенильная группа. Косвенным путем HN_3 присоединяется к обычным олефинам через азидомеркурирование с последующим демеркурированием [186] аналогично похожим процедурам, упоминавшимся при рассмотрении

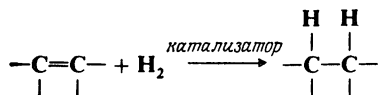


реакций 15-2, 15-4 и 15-8. Этот метод применим к терминальным алкенам и напряженным циклоалкенам (например, к норборнену), непригоден в случае ненапряженных внутренних алкенов.

Д. Присоединение водорода к обоим атомам углерода ненасыщенной связи

15-10. Гидрирование двойных и тройных связей [187].

Дигидро-присоединение



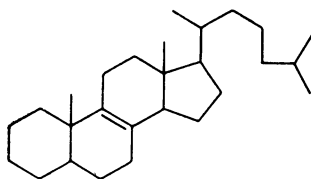
Большинство углерод-углеродных двойных связей, имеющих как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители, каталитически гидрируются с количественным или почти количественным выходом [188]. Почти все известные алкены присоединяют водород при температуре в интервале от 0 до 275 °С. Молекула субстрата может содержать многие функциональные группы, например OH, COOH, NH₂, CHO, COR, COOR или CN. Некоторые из этих групп также подвергаются каталитическому гидрированию, но обычно удается подобрать условия, при которых происходит селективное восстановление двойной связи (см. т. 4, табл. 19.2). Применяемые катализаторы можно разделить на два больших класса, каждый из которых состоит в основном из переходных металлов и их соединений.

1. Катализаторы, нерастворимые в реакционной среде (*гетерогенные катализаторы*). Это традиционно используемый тип катализаторов. Среди них наиболее эффективны никель Ренея [190], палладий на угле (по-видимому, это наиболее широко распространенный катализатор), боргидрид натрия — восстановленный никель (называемый также боридом никеля), металлическая платина или ее оксид, родий, рутений, NaH — R₃ONa—Ni(OAc)₂ [192] и оксид цинка [193].

2. Катализаторы, растворимые в реакционной среде (*гомогенные катализаторы*) [194]. Такие катализаторы были обнаружены позднее. Наиболее важным из них является хлоротрис-(трифенилфосфин)родий RhCl(Ph₃P)₃ [195] (*катализатор Уилкинсона*) [196], который позволяет проводить гидрирование многих олефинов, в молекуле которых могут присутствовать такие группы, как COOR, NO₂, CN или COR [197]. Даже ненасыщенные альдегиды можно восстанавливать до соответствующих насыщенных аналогов [198], хотя в этом случае побочно может идти декарбонилирование (реакция 14-40). Среди других гомогенных катализаторов отметим хлоротрис-(трифенилфосфин)гидридрутений(II) (Ph₃P)₃RuClH [199], который специфически восстанавливает концевые двойные связи (другие двойные связи либо вообще не затрагиваются, либо гидрируются очень

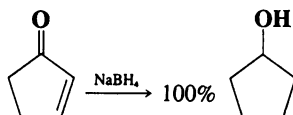
медленно), и пентацианокобальтат-ион $\text{Co}(\text{CN})_5^{3-}$, который эффективно действует на двойные и тройные связи только в том случае, если они представляют собой часть сопряженной системы [200] (сопряжение может быть со связями $\text{C}=\text{C}$ или $\text{C}=\text{O}$ или с ароматическим кольцом). Преимущества гомогенных катализаторов часто заключаются в лучшей воспроизводимости катализатора и селективности. Такие катализаторы менее чувствительны к действию каталитических ядов [201] (гетерогенные катализаторы часто отравляются небольшими количествами серы, которые обычно присутствуют в резиновых пробках, а также такими серосодержащими соединениями, как тиолы и сульфиды). В то же время гетерогенные катализаторы легче отделить от реакционной смеси. Оптически активные гомогенные (а также и гетерогенные) катализаторы применялись для проведения частично асимметрических (энантиоселективных) реакций гидрирования [202]. В последние годы эти методы получили дальнейшее развитие, и в некоторых случаях достигается оптическая чистота, превышающая 90%, [203].

Гидрирование в большинстве случаев проводят при комнатной температуре при давлении водорода, немного превышающем атмосферное, но некоторые более устойчивые двойные связи требуют повышенных температур и давлений. Устойчивость двойных связей в реакциях гидрирования возрастает обычно с увеличением числа заместителей, что, по-видимому, обусловлено стерическими факторами. Гидрирование тризамещенных двойных связей можно провести, например, при 25°C и 100 атм, тогда как в случае тетразамещенных субстратов иногда требуются 275°C и 100 атм. Наиболее трудно провести гидрирование (а иногда это вообще не удается) двойных связей, которые являются общими для двух колец, как в изображенном ниже стероиде:



Реакции гидрирования даже при атмосферном давлении обычно проводят в особых реакторах (водородизаторах), но это не всегда необходимо. Как катализатор, так и сам водород можно генерировать *in situ* при обработке H_2PtCl_4 или RhCl_3 боргидридом натрия [204], используя обычную стеклянную лабораторную посуду.

Хотя каталитическое гидрирование представляет собой наиболее широко применяемый метод, для восстановления двойных связей можно использовать и другие реагенты и среди них натрий в этаноле, натрий и *трет*-бутиловый спирт в ГМФТА [205], литий и алифатические амины [206] (см. также реакцию 15-11), ион хрома(II) [207], цинк в кислотах, гидротеллурид натрия NaTeH [208], вода и осажденный никель [209], трифтороуксусная кислота и триэтилсилан Et_3SiH [210], гидразин [в присутствии небольшого количества окислителя, такого, как воздух, H_2O_2 или ионы меди(II)] [211], гидроксиламин и этилацетат [212] и $\text{NH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ [213]. Гидриды металлов, такие, как алюмогидрид лития и боргидрид натрия, как правило, не восстанавливают двойную связь [214], хотя в особых случаях эту реакцию можно провести, если двойная связь полярна, как, например, в 1,1-диарилэтенах [215]. В ряде случаев [216] эти реагенты могут восстанавливать также двойные связи, находящиеся в сопряжении со связями $\text{C}=\text{O}$; кроме того, при этом могут восстанавливаться и сами связи $\text{C}=\text{O}$, например [217]:



Способность восстанавливать сразу две двойные связи у боргидрида натрия выше, чем у алюмогидрида лития, хотя и при взаимодействии с боргидридом натрия продукт восстановления одной связи (связи $\text{C}=\text{O}$) обычно образуется в большем количестве, чем дважды восстановленный продукт. Значительное восстановление двойной связи под действием алюмогидрида лития происходит только в системах, аналогичных коричной кислоте $\text{PhCH}=\text{CHCOOH}$ [218].

Двойного восстановления можно также избежать, применяя AlH_3 [219], боргидрид натрия в присутствии хлоридов лантаноидов (например, LaCl_3 , CeCl_3 , SmCl_3) [220], 9-ББН (см. описание реакции 15-13) [221], Et_3SiH [222], *n*-бутилборгидрид лития [223] или гидрид диизобутилалюминия [224], которые селективно восстанавливают группы $\text{C}=\text{O}$ в присутствии сопряженных с ними связей $\text{C}=\text{C}$ (см. также описание реакции 16-26). Связи $\text{C}=\text{C}$ можно селективно восстанавливать в присутствии сопряженных с ними связей $\text{C}=\text{O}$ при гидрировании в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [225], а также [226] при использовании ряда других методов [227]. Под действием алюмогидрида лития восстанавливаются двойные связи аллиловых спиртов [228]. Кроме того, как алюмогидрид лития, так и боргидрид натрия, а также

гидрид натрия восстанавливают простые алкены и алкины, если они входят в состав комплексов с солями переходных металлов, такими, как FeCl_2 или CoBr_2 (см., например, [229]).

Инертность простых двойных связей по отношению к гидридам металлов оказывается весьма полезной, так как это позволяет проводить восстановление, например, карбонильной или нитрогруппы, не затрагивая двойной связи в той же молекуле (селективность реакций восстановления обсуждается в т. 4, гл. 19). Натрий в жидком аммиаке не восстанавливает простые двойные связи [230], хотя в этой системе идет восстановление алкинов, алленов, сопряженных диенов [231] и ароматических колец (реакция 15-11).

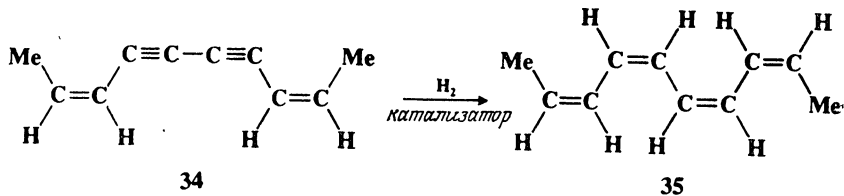
Другой метод гидрирования носит название *гидрирования с переносом водорода* [232]. В этом методе источником водорода служит другая органическая молекула, которая сама окисляется. Часто применяют катализаторы на основе переходных металлов. Широко распространенным восстановительным агентом является циклогексен, который при использовании палладиевого катализатора окисляется до бензола, отдавая 2 моля водорода.

Восстановление тройных связей проводят либо как каталитическое гидрирование, либо с помощью других перечисленных методов. Сравнительная реакционная способность двойных и тройных связей зависит от природы катализатора [233]. В присутствии большинства катализаторов, в частности палладия, тройные связи гидрируются легче и, следовательно, оказывается возможным присоединить только 1 моль водорода и восстановить тройную связь до двойной (обычно этот процесс протекает как стереоселективное *син*-присоединение). Кроме того, можно провести восстановление тройной связи, не затронув двойную связь, присутствующую в той же молекуле [234]. Наиболее удобным для этой цели оказался катализатор Линдлара ($\text{Pd}-\text{CaCO}_3-\text{PbO}$) [235]. Селективное восстановление тройных связей до двойных можно осуществить и при действии гидрида диизобутилалюминия [236], пары цинк—медь [237] (обычно это стереоселективное *син*-присоединение) или (только для внутренних тройных связей) щелочных металлов (натрия, лития) в жидком аммиаке или низкомолекулярном амине (стереоселективное *анти*-присоединение). Терминальные алкины не восстанавливаются в системе $\text{Na}-\text{NH}_3$, так как в этих условиях они превращаются в ацетиленид-ионы. Однако и терминальные тройные связи можно восстановить до двойных добавлением к системе металлический натрий—жидкий аммиак сульфата аммония, что приводит к освобождению молекулы ацетилена [238].

Косвенный метод восстановления [239] двойной связи заключается в гидролизе боранов (полученных по реакции 15-13). Триалкилбораны можно гидролизовать при кипячении с карбоновыми кислотами [240], а моноалкилбораны $R\text{BH}_2$ гидролизуются под действием оснований [241]. При восстановлении соединений с тройными связями образуются *цис*-олефины [242].

Реакция водорода с сопряженными диенами может идти либо как 1,2-, либо как 1,4-присоединение. Селективное 1,4-присоединение достигается при гидрировании в присутствии монооксида углерода, а также катализатора — бис(циклопентадиенил)хрома [243]. При каталитическом гидрировании алленов, как правило, восстанавливаются обе двойные связи; восстановление только одной двойной связи с образованием олефина осуществлено при использовании системы $\text{Na}-\text{NH}_3$ [244] или гидроксида диизобутилалюминия [245], а также при каталитическом гидрировании в присутствии $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [246].

Показано, что большинство реакций восстановления двойных и тройных связей, как гетерогенных, так и гомогенных, протекают как *син*-процессы, причем атомы водорода присоединяются с менее стерически затрудненной стороны молекулы [247]. Стереоспецифичность можно исследовать только на тетразамещенных олефинах (кроме случаев, когда реагентом является D_2), которые вступают в эту реакцию с наибольшим трудом. Однако полученные результаты показывают, что реакция на 80—100 % идет как *син*-процесс, хотя обычно обнаруживается некоторое количество продуктов *анти*-присоединения, а в некоторых случаях эти продукты образуются преимущественно. Каталитическое гидрирование алкинов почти всегда идет стереоселективно, давая *цис*-олефин (обычно не менее 80 %) даже в тех случаях, когда этот изомер термодинамически менее стабилен. Например, из субстрата 34 получается продукт 35, даже несмотря на то что стерические препятствия

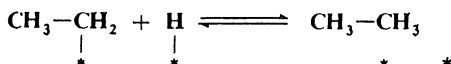
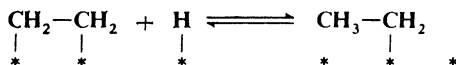
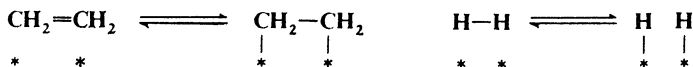


не позволяют такой молекуле быть планарной [248]. Таким образом обсуждаемая реакция представляет собой полезный метод синтеза таких *цис*-олефинов [249]. Однако, если стерические препятствия слишком велики, может образоваться *транс*-олефин. Одним из факторов, осложняющих исследование

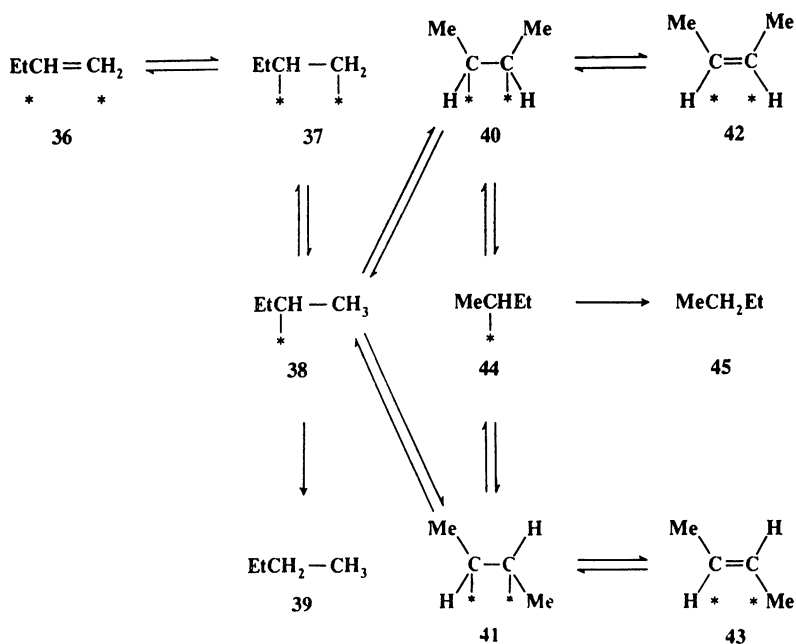
стереохимии гетерогенного каталитического гидрирования, является водородный обмен, реализация которого показана в реакциях гидрирования дейтерием. Так, при дейтерировании этилена получаются все возможные дейтерированные этилены и этаны (даже C_2H_6), а также HD [250]. Для 2-бутена найдено, что могут происходить миграция двойной связи, *цис* — *транс*-изомеризация и даже обмен водорода с группами, не содержащими двойной связи; например, при обработке *цис*-2-бутена дейтерием в присутствии катализатора обнаружены $C_4H_2D_8$ и C_4HD_9 [251]. И действительно, установлено, что алканы обменивают водород на дейтерий в присутствии катализатора [252] и даже в отсутствие дейтерия, т. е., например, по реакции $CH_4 + CD_4 \rightarrow CHD_3 + CH_3D$ в газовой фазе в присутствии катализатора. Все это усложняет исследование стереохимии гетерогенного каталитического гидрирования.

Уже указывалось, что каталитическое гидрирование тройных связей, а также взаимодействие с гидридом диизобутилалюминия обычно приводят к *цис*-олефину. Большинство других методов восстановления тройных связей приводят к термодинамически более устойчивому *транс*-олефину. Однако методы, включающие гидролиз боранов или восстановление гидразином или NH_2OSO_3H , также дают *цис*-продукты.

Механизм гетерогенного каталитического гидрирования двойных связей до конца не выяснен, так как изучение этой реакции весьма затруднительно [253]. Поскольку реакция гетерогенна, то кинетические данные, хотя и легко получить (измеряя снижение давления водорода), но трудно интерпретировать. Кроме того, возникают трудности, связанные с упомянутым выше водородным обменом. Принимаемый в настоящее время механизм для обычной двухфазной реакции был впервые предложен в 1934 г. [254]. В соответствии с этим механизмом олефин адсорбируется на поверхности металла, хотя природа образующейся связи неизвестна [255], несмотря на многочисленные попытки ее выяснения [256]. Реакционный центр на поверхности металла обычно обозначается звездочкой. Ясно,

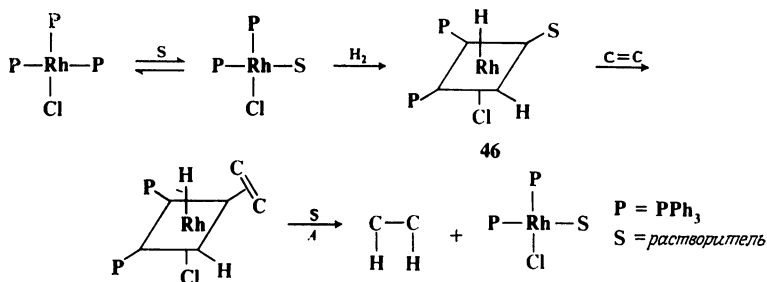


что по стерическим соображениям адсорбция олефина происходит так, что с поверхностью катализатора оказывается связана менее затрудненная сторона. Тот факт, что присоединение водорода также происходит с менее затрудненной стороны, указывает, что, по-видимому, водород, прежде чем прореагировать с олефином, тоже адсорбируется на поверхности катализатора. Вероятно, что при адсорбции молекула водорода расщепляется на атомы. Показано, что платина катализирует гомолитический распад молекул водорода [257]. На второй стадии один из адсорбированных атомов водорода соединяется с атомом углерода, в результате чего образуется алкильный радикал (который остается связанным с поверхностью катализатора, но теперь уже только одной связью) и освобождаются два реакционных центра на катализаторе. Наконец, второй атом водорода (необязательно тот, который был ранее связан с первым атомом водорода) взаимодействует с радикалом, давая продукт реакции, освобождающийся с поверхности катализатора, и при этом вакантными становятся еще два реакционных центра на поверхности. С помощью такого процесса можно объяснить все различные побочные реакции, включая водородный обмен и изомеризацию. Например, на приведенной ниже схеме указаны элементарные стадии, которые могут реа-



лизоваться при гидрировании 1-бутена [258]. Согласно этой схеме, нормальная реакция идет по пути $36 \rightarrow 37 \rightarrow 38 \rightarrow 39$, миграция двойной связи — по пути $36 \rightarrow 37 \rightarrow 38 \rightarrow 40 \rightarrow 42$, *цис* — *транс*-изомеризация — по пути $43 \rightarrow 41 \rightarrow 38 \rightarrow 40 \rightarrow 42$, а водородный обмен — по пути $36 \rightarrow 37 \rightarrow 38 \rightarrow 40 \rightarrow 44 \rightarrow 45$. В известной степени этот механизм можно считать удовлетворительным, хотя остаются вопросы, на которые он не может дать ответа. Среди нерешенных проблем — выяснение природы реакционного центра, отмеченного звездочкой, типа связывания субстрата с катализатором, причин различий, проявляющихся при изменении природы каждого катализатора [259].

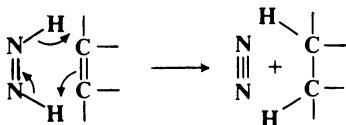
Механизм гомогенного гидрирования, катализируемого $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ [260], включает реакцию катализатора с водородом с образованием гидроида металла $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{RhH}_2\text{Cl}$ (46), который быстро переносит два атома водорода на алкен. Интермедиат 46 может быть выделен. При проведении реакции со



смесью H_2 и D_2 продуктами являются только дидейтерированные и недеийтерированные соединения; монодейтерированных соединений не обнаружено. Это указывает на то, что (в отличие от случая гетерогенного катализа) к молекуле олефина присоединяется H_2 или D_2 и никакой водородный обмен не происходит [260]. И хотя присоединение идет как *син*-процесс, имеются доказательства, что в действительности присоединение двух атомов водорода к двойной связи (стадия А) не согласованно, а протекает постадийно, по крайней мере в некоторых случаях [261].

В упоминавшихся выше реакциях с гидразином и гидроксиламином на деле восстановителем служит диимид $\text{HN}=\text{NH}$, который образуется из гидразина под действием окислителя, а из гидроксиланамина под действием этилацетата [262]. И хотя образуются как *син*-, так и *анти*-формы диимида, только *син*-

форма способна восстанавливать двойную связь [263] по синхронному механизму [264]:



Следовательно, реакция происходит как стереоспецифическое *син*-присоединение [265] и, как и при каталитическом гидрировании, атака идет с менее затрудненной стороны двойной связи, хотя если различие в стерических объемах невелико, то избирательность реакции в этом отношении также оказывается незначительной [266]. Наилучшие результаты при восстановлении с помощью диимида получены для симметричных кратных связей ($C=C$, $C\equiv C$, $N=N$), и труднее провести восстановление связей, имеющих полярную природу ($C\equiv N$, $C=N$, $C=O$ и т. д.). Диимид недостаточно стабилен для выделения его при обычных температурах, но при -196°C он был приготовлен в виде твердого вещества желтого цвета [267]. Диимид можно генерировать также и при обработке кислотой азодикарбоксилата калия ($\text{KOOC}-\text{N}=\text{N}-\text{COOK}$) [268], и при катализируемом основанием или термическом элиминировании протона и заместителя из ацил- или сульфогидрида [269].

Реакция восстановления двойных связей литием в аммиаке или аминах по механизму аналогична восстановлению по Бёрчу (реакция 15-11). Восстановление в трифтороуксусной кислоте под действием триэтилсилана происходит по ионному механизму, причем кислота служит источником H^+ , а силан — ионов H^- [210]. В соответствии с этим механизмом в реакцию можно вводить только такие олефины, которые при протонировании могут давать либо третичный карбокатион, либо карбокатион, стабилизированный иным образом, например в результате $\alpha\text{-OR}$ -замещения [270]. Методом ХПЯ показано, что восстановление α -метилстирола с помощью гидридопентакарбонилмарганца (I) $\text{HMn}(\text{CO})_5$ — это процесс свободнорадикального присоединения [271].

Водородный обмен и миграция двойной связи, происходящие при гетерогенном каталитическом гидрировании, предполагают, что реакция не обязательно идет как прямое присоединение двух атомов водорода по двойной связи исходного соединения. Следовательно, этот метод не может служить для региоселективного или стереоспецифического присоединения D_2 к двойным или тройным связям. Однако такое присоединение можно провести (*син*-процесс) с помощью гомогенного катали-

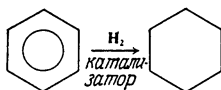
тического гидрирования, при котором присоединение D_2 обычно происходит без перемешивания метки [272], а также при использовании методов, основанных на генерировании диимида [265]. Региоселективное присоединение дейтерия можно осуществить и по методике гидроборирования — восстановления, упоминавшейся выше.

Восстановление двойных и тройных связей описано в OS, I, 101, 311; II, 191, 491; III, 385, 586, 742, 794; IV, 136, 298, 302, 304, 408, 887; V, 16, 96, 277, 281, 993; 53, 63; 54, 1; 60, 72.

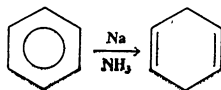
Описание катализаторов и аппаратов для гидрирования см.: OS, I, 61, 463; II, 142; III, 176, 181, 685; V, 880.

15-11. Гидрирование ароматических соединений.

Гексагидро-триприсоединение



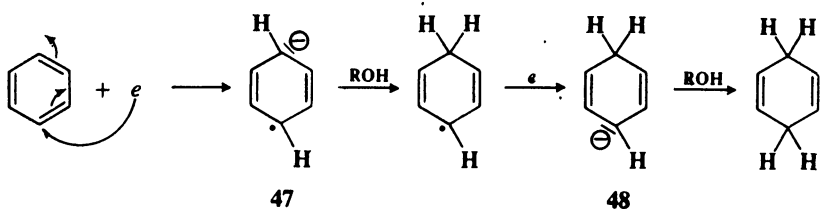
1/4/Дигидро-присоединение



Ароматические соединения можно восстанавливать по реакции каталитического гидрирования [273], но в этом случае требуются более высокие температуры ($100\text{--}200^\circ\text{C}$), чем для восстановления обычных двойных связей. Хотя реакцию, как правило, проводят с гетерогенными катализаторами, известно также применение и гомогенных катализаторов, причем в этом случае условия реакции значительно мягче [274]. Использование межфазного катализа также позволяет успешно проводить гидрирование в мягких условиях [275]. Многие функциональные группы, такие, как OH , O- , COOH , COOR , NH_2 и т. д., не затрагиваются в этой реакции, но некоторые группы восстанавливаются легче, чем ароматическое кольцо. Среди таких групп CH_2OH , которая гидрируется до CH_3 (т. 2, реакция 10-79). Фенолы могут восстанавливаться до циклогексанонов, по-видимому, через образование енола. Часто восстановлению подвергают и гетероциклические соединения. Так, из фурана получают тетрагидрофуран. Реакцию ароматических соединений бензольного ряда обычно не удается остановить на стадии образования диена или олефина, поскольку эти соединения восстанавливаются легче, чем ароматические субстраты. Так, при обработке бензола 1 молем водорода образуется $1/3$ моля

циклогексана и регенерируется $\frac{2}{3}$ моля бензола (циклогексадиен и циклогексен не получаются). Но это верно не для всех ароматических систем. Например, восстановление фенантрена легко остановить после гидрирования одной 9,10-связи (см. т. 1, разд. 2.8).

При восстановлении ароматических соединений натрием (или калием или литием) в жидком аммиаке (такие реакции называются *восстановлением растворенным металлом*) обычно в присутствии спирта (часто этилового, изопропилового или трет-бутилового) идет 1,4-присоединение водорода и образуются несопряженные циклогексадиены. Эта реакция называется *восстановлением по Бёрчу* [276]. В коммерчески доступном аммиаке часто в качестве примесей содержатся соли железа, что снижает выход восстановления по Бёрчу. Поэтому часто необходимо предварительно перегнать аммиак. При проведении восстановления по Бёрчу с замещенными ароматическими соединениями электронодонорные группы, такие, как алкильные или алкоксильные, приводят к снижению скорости реакции и обычно оказываются в продукте при двойной связи. Например, из анизолла получается 1-метокси-1,4-циклогексадиен, а не 3-метокси-1,4-циклогексадиен. Электроноакцепторные группы, такие, как COOH или CONH₂, способствуют увеличению скорости реакции, а в продукте связаны с восстановленным атомом [277]. Механизм реакции включает прямой перенос электронов от металла [278]:

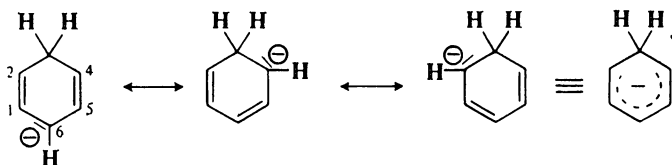


Натрий передает электрон ароматическому кольцу, окисляясь при этом до Na⁺, что приводит к образованию ион-радикала 47 [279]. Большой объем информации получен об этих частицах из спектров ЭПР [280]. Ион-радикал отщепляет протон от спирта, давая радикал, который восстанавливается до карбаниона под действием второго атома натрия. И наконец, анион 48 присоединяет еще один протон. Таким образом, спирт служит источником протонов, так как для большинства субстратов кислотность аммиака оказывается недостаточной. В отсутствие спирта часто получают продукты димеризации анион-радикала 47. Имеются доказательства [281], что по крайней мере в некоторых случаях, например в реакциях бифенила, ион-радикал, аналогичный 47, превращается в аналогичный аниону

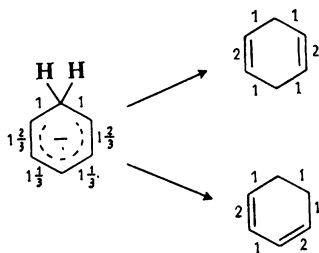
48 карбанион по другому пути, в котором обращена последовательность стадий: вначале принимается второй электрон, что приводит к дианиону [279], а затем дианион присоединяет протон и образуется интермедиат, соответствующий карбаниону 48.

Восстановление по Бёрчу, как правило, не затрагивает простые олефины, поэтому в молекуле субстрата могут присутствовать двойные связи, но только не сопряженные с ароматическим кольцом. Но все же в этих условиях восстанавливаются фенилированные олефины, внутренние алкины (реакция 15-10) и сопряженные олефины (со связями как $C=C$, так и $C=O$).

Следует отметить, что карбанион 48 представляет собой резонансный гибрид, т. е. можно изобразить две дополнительные канонические формы:



Возникает вопрос: почему карбанион присоединяет протон к положению 6, давая 1,4-диен, почему не происходит присоединения к положению 2, что привело бы к 1,3-диену [281a]? На этот вопрос ответил Хайн, который предположил, что этот случай является иллюстрацией действия *принципа наименьшего движения* [282]. В соответствии с этим принципом легче протекают те элементарные реакции, в которых происходят наименьшие изменения взаимного расположения атомов и электронной конфигурации [282]. К рассматриваемому случаю этот принцип может быть применен следующим образом (в упрощенном виде): порядок связи (по методу валентных схем) (т. 1, начало гл. 2) шести углерод-углеродных связей (в предположении, что каждая из трех форм вносит равный вклад) следующий (при движении по кольцу): $1\frac{2}{3}$, 1, 1, $1\frac{2}{3}$, $1\frac{1}{3}$ и $1\frac{1}{3}$. При превращении карбаниона в диен порядок этих связей изменяется следующим образом:

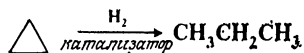


Легко видеть, что две связи, имевшие порядок 1, остаются неизменными в обоих продуктах, но в остальных четырех связях происходят изменения. При образовании 1,4-диена это изменение выражается следующей суммой: $\frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}$, тогда как при образовании 1,3-диена соответствующее изменение составляет $\frac{1}{3} + \frac{2}{3} + \frac{2}{3} + \frac{1}{3}$. Получение 1,3-диена должно сопровождаться бóльшим изменением порядка связей, поэтому, согласно принципу наименьшего движения, продуктом будет 1,4-диен. Это может оказаться не единственным фактором, так как данные спектроскопии ^{13}C -ЯМР карбаниона 48 показывают, что электронная плотность в положении 6 несколько больше, чем в положении 2, что делает положение 6 более привлекательным для атаки протона [283].

Восстановление ароматических соединений литием [284] или кальцием [285] в аминах (вместо аммиака) идет более глубоко, в результате чего получают циклогексены. Таким образом, при правильном выборе реагентов можно восстановить в бензольном кольце только одну, две или все три двойные связи. Сообщается, что ароматические соединения восстанавливаются до циклогексанов и под действием боргидрида натрия в присутствии родиевого катализатора в этаноле [286].

OS, I, 99, 499; II, 566; III, 278, 742; IV, 313, 887, 903; V, 398, 400, 467, 591, 670, 743, 989; 50, 50, 88; 51, 103; 52, 66; 54, 11; 57, 74, 107; 61, 59.

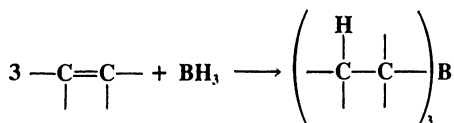
15-12. Восстановительное расщепление циклопропанов.



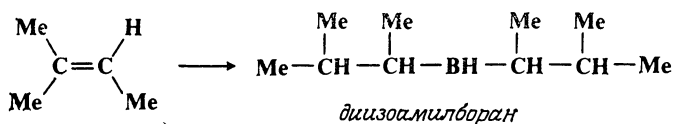
Циклопропаны расщепляются при каталитическом гидрогенолизе [287]. Среди используемых для этой цели катализаторов — никель, палладий и платина. Часто реакцию удается провести в мягких условиях (см., например, [288]). Некоторые циклопропановые соединения, в частности циклопропилкетоны и арилзамещенные циклопропаны [289], подвергаются восстановительному расщеплению под действием щелочных металлов (обычно натрия или лития) в жидком аммиаке [290].

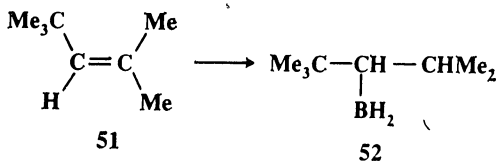
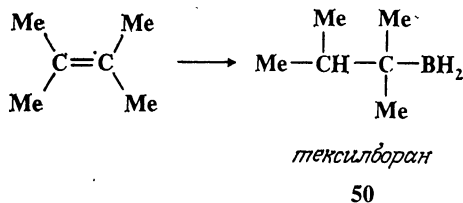
Е. Присоединение элемента к другому атому углерода ненасыщенной связи

15-13. Гидроборирование.



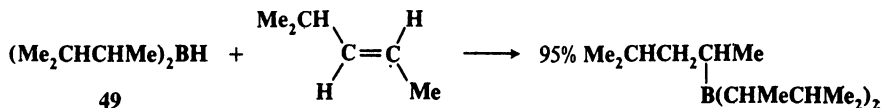
При обработке олефинов боранами [291] в эфирных растворителях BH_3 присоединяется по двойной связи [292]. Боран нельзя приготовить в виде устойчивого чистого соединения [293] (происходит димеризация в диборан B_2H_6), но он поступает в продажу в виде комплексов с тетрагидрофураном, диметилсульфидом [294] или третичными аминами. На олефин действуют раствором одного из этих комплексов (ТГФ—BH_3 реагирует при 0°C и наиболее удобен для применения; $\text{R}_3\text{N—BH}_3$ обычно требует температур около 100°C ; однако последний тип реагентов представляет собой устойчивые на воздухе жидкости или твердые вещества, тогда как первый комплекс можно использовать только в виде относительно разбавленных растворов в тетрагидрофуране, которые разлагаются под действием влаги воздуха) или смесью боргидрида натрия и эфира трифторида бора (или боргидридом натрия и уксусной кислотой [295]), в результате чего боран генерируется *in situ*. Обычно процесс не удается остановить после присоединения одной молекулы BH_3 , так как получающийся RBH_2 присоединяется к еще одной молекуле олефина, давая R_2BH , который в свою очередь взаимодействует с третьей молекулой олефина, поэтому выделяют триалкилборан R_3B . В реакцию вступают алкены, содержащие от одного до четырех заместителей, включая циклические олефины, но если олефин умеренно затруднен [296], то продуктом будет диалкилборан R_2BH или даже моноалкилборан RBH_2 [297]. Например, **49** (диизоамилборан), **50** (тексилборан) [298] и **52** были получены следующим образом:



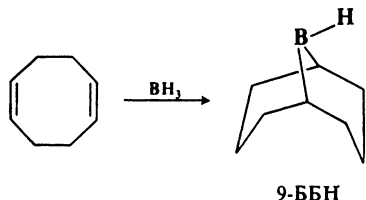


Моноалкилбораны RBH_2 (которые можно синтезировать из напряженных олефинов, как показано выше) и диалкилбораны R_2BH также присоединяются к олефинам, давая смешанные триалкилбораны $\text{RR}_2'\text{B}$ и $\text{R}_2\text{R}'\text{B}$ [299] соответственно [300].

Во всех случаях атом бора присоединяется к тому атому углерода двойной связи, который соединен с большим числом атомов водорода независимо от того, являются ли заместители алкильными или арильными группами [301]. Так, реакция олефина **51** с бораном дает 98% продукта **52** и только 2% другого продукта. Это, по существу, соответствует правилу Марковникова, поскольку бор более электроположителен, чем водород. Однако такая региоселективность обусловлена в основном стерическими факторами, хотя и электронные факторы также играют определенную роль. Исследование влияния заместителей в кольце на скорость и направление атаки при гидроборировании замещенных стиролов показало, что атака бора носит электрофильный характер [302]. Если двойная связь с каждой стороны содержит по одному или по два заместителя, получаются примерно равные количества обоих изомеров. Однако и в таких случаях удается добиться региоселективности при использовании объемистой атакующей молекулы. Например, обработка *изо*- $\text{PrCH}=\text{CHMe}$ бораном дает 57% продукта, в котором бор присоединен к атому углерода, несущему метильную группу, и 43% другого продукта, тогда как обработка диизоамилбораном (**49**) дает 95% продукта **53** и лишь 5% другого изомера [303].



Другой реагент, отличающийся высокой региоселективностью,— это 9-борабицикло[3.3.1]нонан (9-ББН), который синтезируют гидроборированием 1,5-циклооктадиена [304]:



Важное преимущество 9-ББН заключается в том, что он стабилен на воздухе. Сам боран довольно неселективен и атакует самые разнообразные двойные связи. Диизоамилборан, 9-ББН и другие аналогичные молекулы намного более селективны и предпочтительно атакуют менее затрудненные связи, поэтому часто оказывается возможным селективно подвергнуть гидроборированию одну двойную связь в молекуле, не затронув других, или провести гидроборирование одного олефина в присутствии другого, менее реакционноспособного [305]. Например, 1-пентен можно выделить из смеси 1-пентенов и 2-пентенов, а *цис*-олефин можно селективно гидроборировать в смеси *цис*- и *транс*-изомеров.

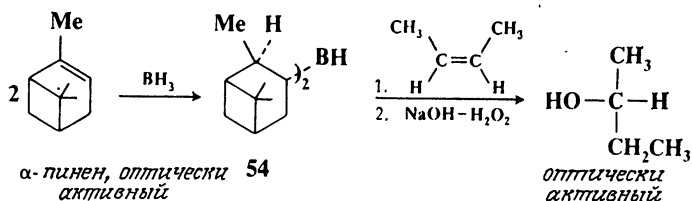
Другой реагент для гидроборирования, отличающийся еще большей региоселективностью, чем BH_3 (для терминальных алкенов или олефинов типа $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$),— это монохлорборан BH_2Cl [306] в координации с диметилсульфидом (продуктом гидроборирования является при этом диалкилхлорборан R_2BCl) [307]. Например, при взаимодействии BH_3 —ТГФ с 1-гексеном получается 94%, продукта присоединения против правила Марковникова, при использовании же BH_2Cl — SMe_2 выход его возрастает до 99,2%. Обработка алкенов комплексом дихлорборан—диметилсульфид BHCl_2 — SMe_2 в присутствии BF_3 дает алкилдихлорбораны RBCl_2 [308].

Важное применение реакции гидроборирования основывается на том, что алкилбораны при окислении пероксидом водорода в присутствии гидроксида натрия превращаются в спирты (т. 2, реакция 12-26). Следовательно, эта реакция представляет собой косвенный метод присоединения воды к двойной связи против правила Марковникова. Однако бораны вступают и в другие реакции. Помимо прочего, они реагируют с α -галогензамещенными карбонильными соединениями, давая алкилированные продукты (т. 2, реакция 10-101); взаимодействие с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями идет аналогично присоединению по Михаэлю групп R и H (реакция 15-19); с CO они приводят к спиртам и кетонам (т. 4, реакции

18-26—18-28); они могут восстанавливаться под действием карбоновых кислот, что служит основой косвенного метода восстановления двойных связей (реакция 15-10); их можно окислить хромовой кислотой или хлорохроматом пиридиния до кетонов [309] или альдегидов (в случае терминальных олефинов) [310]; под действием нитрата серебра и гидроксида натрия идет димеризация (реакция 14-35); возможны также изомеризация (т. 4, реакция 18-13), превращение в амины (т. 2, реакция 12-29) или галогениды (т. 2, реакция 12-28). Эти соединения представляют собой полезные полупродукты для синтеза широкого круга соединений.

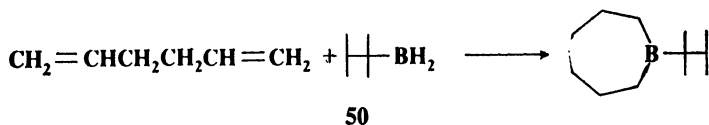
В молекуле, помимо алкильных и арильных заместителей, могут присутствовать такие функциональные группы, как OR, OH, NH₂, SMe, галогены и COOR [311], но должны отсутствовать группы, способные восстанавливаться под действием бора.

Энантиоселективное гидроборирование — окисление можно провести при использовании диизопинокамфеилборана (54), получаемого при обработке оптически активного α -пинена бораном BH₃ [312]. Этим методом получают спирты с оптической

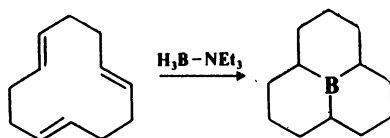


чистотой до 98%, [313]. Однако даже с умеренно затрудненными алкенами соединение 54 уже не дает хороших результатов; для этой цели более пригодны изопинокамфеилборан [314] и дилонгифолилборан [315], хотя оптические выходы в этом случае ниже. Этот метод был модифицирован [315а]: синтез хирального изопинокамфеилборана проводили в присутствии тетраметилендиамина (ТМЕДА), в результате чего образовался аддукт ТМЕДА — изопинокамфеилборан. Этот аддукт при взаимодействии в эфире с прохиральным алкеном дает диалкилборан RBHR' (R''=изокамфеил). Соединение RBHR' кристаллизуется в ТГФ с оптической чистотой 99—100%, (второй диастереомер остается в растворе). Оптически чистый RBHR' обрабатывают ацетальдегидом, что дает α -пинен и оптически чистый R₂BH, который можно превратить в оптически чистые спирты или другие продукты. Поскольку как (+)-, так и (–)- α -пинены легкодоступны, то можно синтезировать оба энантиомера.

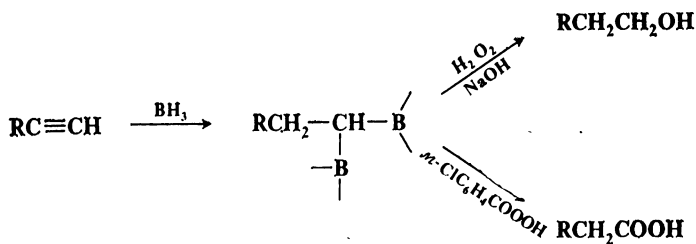
Двойные связи сопряженных диенов гидроборируются изолированно, т. е. 1,4-присоединения не наблюдается. Однако провести гидроборирование лишь одной двойной связи сопряженной системы затруднительно, так как сопряженные двойные связи менее реакционноспособны, чем изолированные. Тексилборан (50) [298] особенно полезен для проведения гидроборирования диенов как сопряженных, так и несопряженных, приводящего к циклическому продукту [316], например:



Таким образом можно получать пяти-, шести- и даже семи-членные кольца. Аналогичные реакции проводят и с другими моноалкилборанами, а в некоторых случаях — и с самим BH_3 [317]. Одним из примеров может служить синтез 9-ББН, приведенный выше, другим — превращение 1,5,9-циклододекатриена в пергидро-9*b*-борафенален [318]:

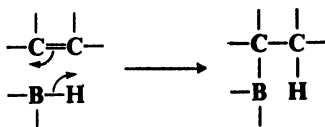


Моногидроборирование тройных связей приводит [319] к винилборанам, которые можно восстанавливать карбоновыми кислотами до *цис*-алкенов или окислять и гидролизовать до альдегидов или кетонов. Этим методом из терминальных алкинов получают альдегиды в отличие от присоединения воды, катализируемого соединениями ртути(II) или кислотами, приводящего к кетонам, которое обсуждалось при описании реакции 15-3. Однако терминальные алкины дают винилбораны [320] (а следовательно, и альдегиды) только при действии таких затрудненных боранов, как 49, 50 или катехинборан (т. 2, см. описание реакции 12-28) [321] или комплекса $\text{BHBBr}_2-\text{SMe}_2$



[322]. Реакция терминальных алкинов с BH_3 приводит к 1,1-дибор-соединениям, которые можно окислить либо до первичных спиртов (действием $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}_2$), либо до карбоновых кислот (действием *m*-хлоропербензойной кислоты) [323]. При применении в качестве реагента 9-ББН гидроборирование двойных связей можно проводить при наличии в молекуле тройных связей [324]. И наоборот, димезитилборан селективно гидроборирует тройные связи в присутствии двойных [325].

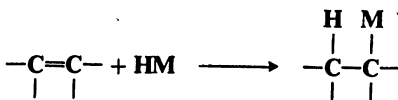
Показано, что гидроборирование протекает как стереоспецифическое *син*-присоединение, причем атака происходит с менее затрудненной стороны [326]. Реакция может протекать [327] через циклический четырехцентровой механизм [328]:



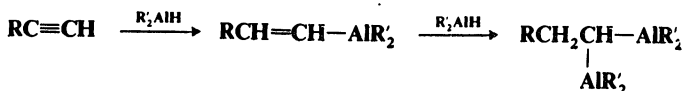
OS, 50, 88; 52, 59, 53, 77; 58, 32; 61, 103.

15-14. Другие реакции гидрометаллирования.

Гидро-металло-присоединение



Гидриды металлов групп IIIA и IVA периодической таблицы (например, AlH_3 , GaH_3), а также многие их алкильные и арильные производные (например, R_2AlH , Ar_3SnH) присоединяются к двойным связям, давая металлоорганические соединения [329]. Реакция гидроборирования (реакция 15-13) представляет собой наиболее характерный пример; среди других важных элементов, производные которых вступают в эту реакцию, — алюминий, кремний, олово [330] и цирконий [331] (элемент группы IVB). Взаимодействие с гидридами элементов группы IIIA происходит, по-видимому, по электрофильному механизму (или по четырехцентровому перициклическому с некоторыми чертами электрофильного), тогда как для гидридов элементов группы IVA более вероятен механизм с участием свободных радикалов. Диалкилмагниевые соединения получены присоединением MgH_2 к двойным связям [332]. К тройным связям [333] можно присоединить 1 или 2 моля некоторых реагентов, например [334]:

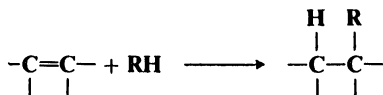


При присоединении 2 молей электрофильная реакция приводит обычно к 1,1-дизамещенным металлопроизводным (как и в случае гидроборирования), тогда как при свободнорадикальном присоединении образуются, как правило, 1,2-дизамещенные продукты.

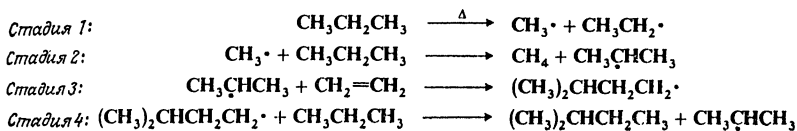
Ж. Присоединение углерода к другому атому углерода ненасыщенной связи

15-15. Присоединение алканов и алкенов.

Гидро-алкил-присоединение

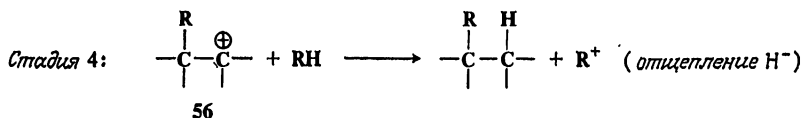
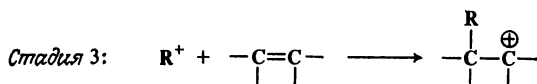
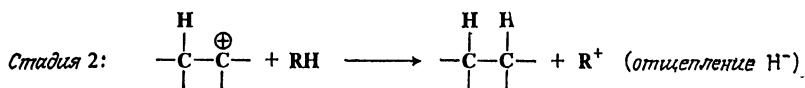
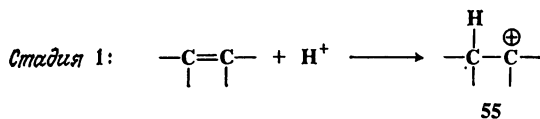


Известны два важных пути присоединения алканов к олефинам — термический и кислотно-катализируемый [335]. Обе методики приводят главным образом к смесям продуктов, и ни одна из них не пригодна для получения относительно чистых веществ с разумными выходами. Однако обе реакции находят промышленное применение. В термическом методе реагенты нагревают до высоких температур (около 500 °C) при высоком давлении (150—300 атм) без катализатора. Например, при взаимодействии пропана и этилена получаются 55,5%, изопентана, 7,3% гексанов, 10,1% гептанов и 7,4%, алкенов [336]. Несомненно, реакция идет по свободнорадикальному механизму, который может быть проиллюстрирован одной из возможных схем взаимодействия пропана и этилена:

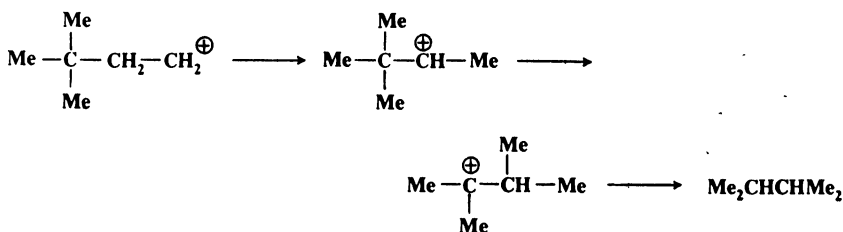


В другом методе в качестве катализатора используется протонная кислота или кислота Льюиса и реакцию проводят в температурном интервале от —30 до 100 °C. Этот процесс

Фриделя — Крафтса с карбокатионным механизмом (приведена иллюстрация для катализа протонной кислотой):



Катион 56 часто перегруппировывается до того, как присоединит гидрид-ион, что объясняет, например, почему основным продуктом реакции между изобутаном и этиленом является 2,3-диметилбутан:

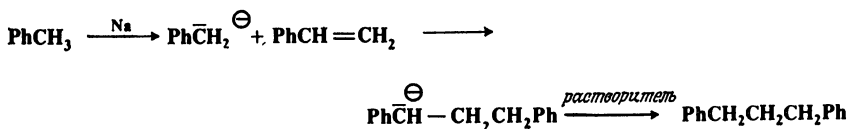


Катион 55 (или 56) вместо присоединения гидрид-иона, может присоединиться к еще одному молю олефина, поэтому часто помимо продуктов перегруппировки обнаруживаются димерные и полимерные продукты.

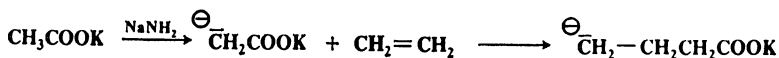
Присоединение вторичных или третичных катионов (генерированных из соответствующих спиртов, сложных эфиров или алкенов) к 1,1-дихлорэтилену приводит к карбоновым кислотам после гидролиза промежуточно образующихся ионов (см. г. 2, реакцию 10-3) [337]:



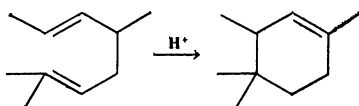
Основания также катализируют эту реакцию, и тогда она представляет собой нуклеофильное присоединение и происходит по карбанионному механизму [338]. Наиболее часто используют карбанионы, стабилизированные одной или более α -арильными группами. Например, толуол присоединяется к стиролу в присутствии натрия, давая 1,3-дифенилпропан [339]:



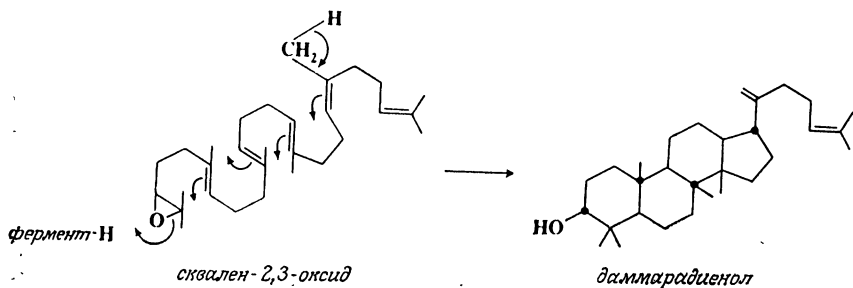
В случае сопряженных диенов идет 1,4-присоединение [340]. Эту реакцию проводят также с солями карбоновых кислот, что представляет собой метод алкилирования карбоновых кислот [341] (см. также т. 2, реакцию 10-98):



В катализируемом кислотами процессе один олефин может присоединяться к другому так, что получается димер, содержащий одну двойную связь, например: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$. Эта реакция проводилась также внутримолекулярно, например:

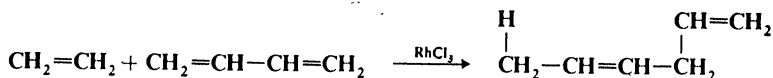


Процессы этого типа имеют большое значение в биосинтезе стероидов, тетра- и пентациклических терпенов. Например, 2,3-оксид сквалена в условиях ферментативного катализа превращается в даммарадиенол

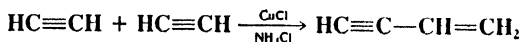


Биосинтез ланостерина из сквалена (ключевая стадия в биосинтезе холестерина) осуществляется аналогично [342].

Присоединение олефинов к олефинам происходит и под действием оснований [343], а также каталитических систем, состоящих из никелевых комплексов и алкилалюминиевых соединений (известны под названием *катализаторов Циглера*) [345], а также катализаторов, полученных на основе хлорида родия [346]. Эти и другие катализаторы позволяют проводить также 1,4-присоединение олефинов к диенам [347], например:



В присутствии хлорида меди(I) и хлорида аммония ацетилен присоединяется к самому себе, давая винилацетилен:



Такая димеризация алкинов катализируется также некоторыми комплексами никеля, а также и другими катализаторами [348].

Олефины и алкины могут также присоединяться друг к другу, приводя к циклическим продуктам (см. реакции 15-48 и 15-50).

OS, I, 229; IV, 665; 60, 58.

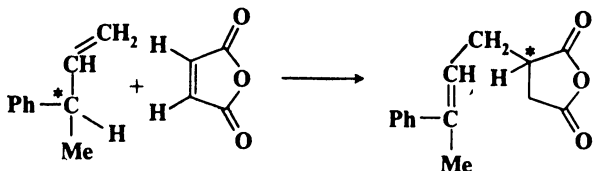
15-16. Еновый синтез.

Гидро-аллил-присоединение



Олефины могут присоединяться к двойным связям и по реакции, отличной от обсуждавшихся к предыдущем разделе. Однако формально она по-прежнему представляет собой присоединение RH к двойной связи. Эта реакция носит название *енового синтеза* [349], и в некоторых аспектах аналогична реакции Дильса — Альдера (реакция 15-47). Для протекания реакции без катализатора один из реагентов должен представлять собой реакционноспособный диенофил (определение этого термина приведено при обсуждении реакции 15-47), такой, как малеиновый ангидрид, а другой реагент (который служит источником водорода) может быть простым алкеном, например пропеном. Механизм этой реакции широко обсуждался, и

были выдвинуты предположения как о согласованном перicyклическом (как показано выше), так и о многостадийном пути. Взаимодействие малеинового ангидрида с оптически активным PhCHMeCH=CH_2 приводит к оптически активному продукту [350], что является убедительным доказательством в пользу согласованного, а не постадийного механизма [351].

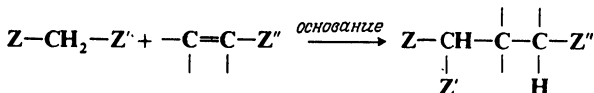


Реакцию можно распространить и на менее активные енофилы при использовании кислот Льюиса, в частности галогенидов алкилалюминия [352].

OS, IV, 766; V, 459.

15-17. Реакция Михаэля.

Гидро-бис(этоксикарбонил)метил-присоединение и т. д.



Соединения, содержащие электроноакцепторные группы Z (группы Z перечислены в разд. 15.2), в присутствии оснований присоединяются к олефинам типа $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ (включая хиноны). Эта реакция называется *реакцией Михаэля* и идет как 1,4-присоединение [353]. Основание отщепляет от метиленовой компоненты кислотный протон, а затем реакция идет, как изображено в разд. 15.2. В реакции можно использовать малонаты, цианоацетаты, ацетоацетаты, другие β -кетоэфиры, а также соединения типа ZCH_3 , ZCH_2R , ZCHR_2 и ZCHRZ' , включая сложные эфиры, кетоны, альдегиды, нитрилы, нитросоединения [354], сульфоны, а также другие соединения, содержащие относительно кислые атомы водорода, например индены и флуорены. Эти реагенты не присоединяются к обычным двойным связям, кроме случаев свободнорадикального инициирования (реакция 15-21). Часто конкурирующей реакцией является 1,2-присоединение (к группе $\text{C}=\text{O}$ или $\text{C}\equiv\text{N}$), а иногда она становится доминирующей (реакция 16-42). В частности, для α,β -ненасыщенных альдегидов 1,4-присоединение наблюдается редко [355].

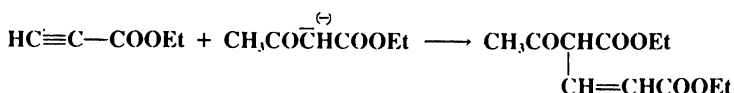
В качестве субстратов можно также использовать основания Манниха (см. реакцию 16-16) и β -галогенозамещенные карбонильные соединения; при действии оснований они превраща-

ются в субстраты типа $C=C-Z$ in situ (реакции 16-16 и 17-14) [356]. Субстраты этого типа особенно удобны в тех случаях, когда соединения $C=C-Z$ неустойчивы. Взаимодействие субстратов типа $C=C-Z$ с енаминами (т. 2, реакция 12-17) также можно рассматривать как реакцию Михаэля. Реакции Михаэля обратимы (т. 4, реакция 17-20).

Моноксид тиацетала кетена $CH_2=C(SMe)SOMe$ (57) при взаимодействии с соединениями типа ZCH_2Z' дает аддукты, которые можно гидролизовать до замещенных альдегидов $ZCHZ'CH_2CHO$ [357]. Поэтому соединение 57 можно рассматривать как синтон группы $-CH_2CHO$. Эта реакция проводилась для $Z, Z' = COR$ и $COOR$, а также со сложными эфирами $R'CH_2COOR$ и с енаминами (см. т. 2, реакцию 12-17).

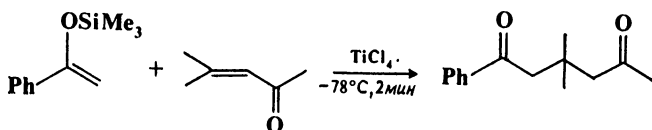
Реакцию Михаэля удалось провести диастереоселективно и энантиоселективно [358].

Иногда в реакции Михаэля вводят субстраты типа $C\equiv C-Z$, например:



На деле из-за большей чувствительности тройных связей к нуклеофильной атаке в эти реакции удастся ввести даже неактивированные субстраты, например ацетилен [359].

По родственной реакции силиловые эфиры енолов присоединяются к α, β -ненасыщенным кетонам и сложным эфирам при катализе $TiCl_4$, например [360]:

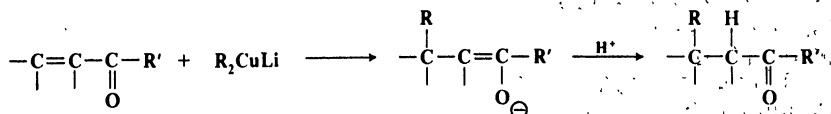


Вместо силиловых эфиров енолов можно использовать силаны аллильного типа $R_2C=CHCH_2SiMe_3$ [361].

OS, I, 272; II, 200; III, 286; IV, 630, 652, 662, 776; V, 486, 1135; 53, 1; 55, 99; 56, 36; 58, 158; 60, 117.

15-18. 1,4-Присоединение металлоорганических соединений к активированным двойным связям.

Гидро-алкил-присоединение

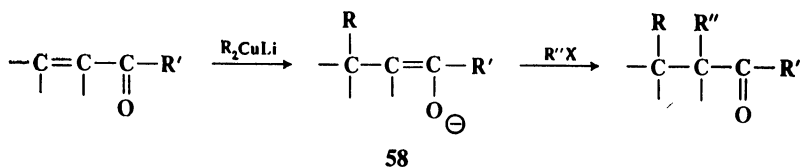


Диалкилкупраты лития (см. т. 2, реакцию 10-88) присоединяются к α,β -ненасыщенным альдегидам [362] и кетонам ($R' = H, R, Ar$), давая продукты сопряженного присоединения [363] по реакции, тесно связанной с реакцией Михаэля. α,β -Ненасыщенные сложные эфиры отличаются более низкой реакционной способностью, а соответствующие кислоты не вступают в эту реакцию вообще. Группа R может быть первичной алкильной, винильной или арильной. Субстрат может содержать различные функциональные группы, включая OH и несопряженные группы $C=O$. Для этой реакции характерно, что только одна группа R из реагента R_2CuLi присоединяется к субстрату, а другая теряется при этом. Это может служить ограничением в тех случаях, когда исходные для синтеза реагенты (RLi или RCu , см. описание реакции 10-88) дороги или доступны в малых количествах. Эту трудность можно преодолеть при использовании одного из следующих смешанных реагентов: $R(R'C\equiv C)CuLi$ [364], $R(O\text{-}трет\text{-}Bu)CuLi$ [365] или $R(PhS)CuLi$ [366], из которых к субстрату присоединяется только одна группа R . Такие реагенты легко синтезировать по реакции RLi с $R'C\equiv CCu$ ($R' = n\text{-}Pr$ или $трет\text{-}Bu$), $трет\text{-}BuOCu$ или $PhSCu$ соответственно. Еще одно преимущество этих смешанных реагентов заключается в том, что они дают хороший выход продуктов присоединения, если группа R третичная, поэтому использование любого из них позволяет вводить в молекулу третичные алкильные группы. Селективный перенос группы R происходит также в случае смешанных реагентов типа $R(CN)CuLi$ [367] (получаемых из RLi и $CuCN$) и $R_2Cu(CN)Li_2$ [368]. В реакциях реагента $[H_2C=C(OMe)]_2CuLi$ происходит перенос группы $H_2C=C(OMe)$, которую можно гидролизовать до CH_3-CO [369]. Другой путь избежать потерь органического остатка заключается в использовании реагента, приготовленного из эквимольных количеств RLi и CuI в присутствии 2—3 молей $n\text{-}Bu_3P$ [370]. Сопряженное присоединение к α,β -ненасыщенным и ацетиленовым кислотам и сложным эфирам, а также кетонам можно осуществить при действии комплексов типа $RCu \cdot BF_3$ (R = первичная группа) [371]. Показано, что некоторые из этих реагентов присоединяются к хиральным субстратам диастереоселективно [371a].

Конкуренция 1,2-присоединения (к группе $C=O$), как правило, незначительна или вообще отсутствует. Однако если R = аллильная группа, то с одними субстратами наблюдается 1,4-присоединение, а с другими — 1,2-присоединение [372]. Диалкилкупраты лития присоединяются также к α,β -ненасыщенным сульфонам ($C=C-SO_2Ar$) [373], но с простыми α,β -ненасыщенными нитрилами реакция не идет [374]. Медьорганические реагенты RCu (а также некоторые R_2CuLi) присоединяются

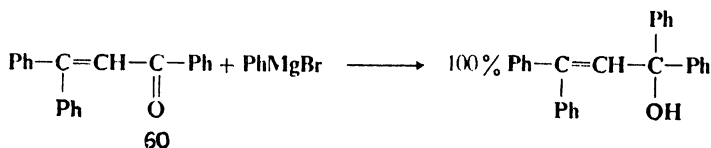
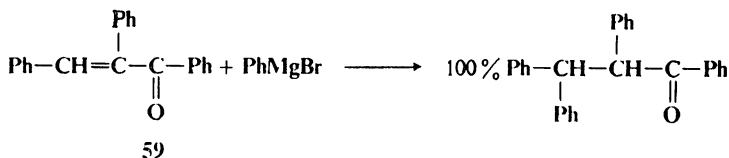
к α,β -ненасыщенным и ацетиленовым сульфоксидам типа $C=C-SOR$ и $C\equiv C-SOR$ [375].

При использовании в качестве растворителя 1,2-диметоксигетан вместо гидролиза енолят-иона **58** можно провести его непосредственное алкилирование алкилгалогенидом с первичным алкильным или аллильным R'' (т. 2, реакция 10-97). Так, с по-



мощью этого метода одним синтетическим приемом можно подвергнуть алкилированию α - и β -положения кетона одновременно (см. также реакцию 15-52).

Реактивы Гриньяра также присоединяются к субстратам такого типа, однако в этом случае серьезная конкуренция может наблюдаться со стороны 1,2-присоединения [377]: образование продукта часто регулируется стерическими факторами. Так, реакция фенилмагнийбромида с субстратом **59** на 100 % идет как 1,4-присоединение, тогда как в случае субстрата **60** происходит исключительно 1,2-присоединение:



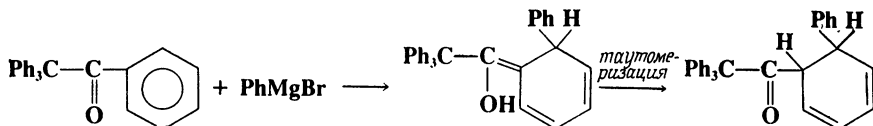
Как правило, заместители у карбонильной группы способствуют 1,4-присоединению, в то время как заместители у двойной связи приводят к увеличению доли 1,2-присоединения. В большинстве случаев получаются оба продукта, но из α,β -ненасыщенных альдегидов при обработке реактивами Гриньяра почти всегда образуются исключительно продукты 1,2-присоединения. Однако долю реакции 1,4-присоединения реактивов Гриньяра можно увеличить, используя в качестве катализатора ион меди [например, такие соединения, как CuCl , $\text{Cu}(\text{OAc})_2$] [378]. Веро-

ятно, в этих случаях на самом деле атакующими частицами являются алкилмедные реагенты, образующиеся из RMgX и Cu^+ [ацетат меди(II) под действием избытка реагента Гриньяра восстанавливается и дает ионы меди(I)] [363]. Алкиллитиевые реагенты при взаимодействии с соединениями типа $\text{C}=\text{C}-\text{COCH}_3$ и $\text{C}=\text{C}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ дают только продукты 1,2-присоединения [379], но можно добиться 1,4-присоединения этих реагентов к α,β -ненасыщенным кетонам [380] и альдегидам [381] при проведении реакции в присутствии ГМФТА. Среди алкиллитиевых реагентов, для которых обнаружено такое 1,4-присоединение,— 2-литιο-1,3-дителианы (см. т. 2, реакцию 10-99) [382]. Превращение альдегида в производное бензотиазола («маскировка» альдегидной функциональной группы) позволяет провести 1,4-присоединение алкиллитиевых реагентов к α,β -ненасыщенным альдегидам [383]. Из «замаскированного» реагента альдегид можно регенерировать.

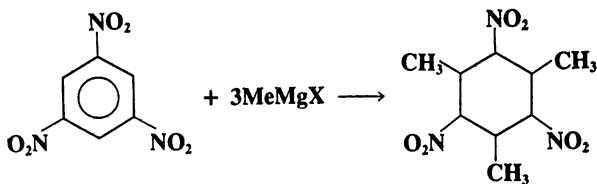
Однако реагенты Гриньяра и диалкилкупраты лития присоединяются далеко не ко всем связям $\text{C}=\text{C}$. Реагенты Гриньяра присоединяются, как правило, только к двойным связям, чувствительным к нуклеофильной атаке, например к фторолефинам и тетрацианоэтилену [384]. Активные реагенты Гриньяра (бензильного и аллильного типа) присоединяются также к двойным связям [384а] аллиламинов [385], а также аллиловых и гомоаллиловых спиртов [386]; кроме того, они присоединяются к тройным связям пропаргиловых спиртов и некоторых других алкинолов [387]. По-видимому, в этих случаях происходит образование циклических интермедиатов, в которых магний координационно связан с гетероатомом. Литийорганические реагенты (первичные, вторичные и третичные алкильные, а в некоторых случаях и арильные) также присоединяются к двойным и тройным связям аллиловых и пропаргиловых спиртов [388] (в этом случае катализатором служит тетраметилэтилендиамин) и к некоторым другим олефинам, соединенным с функциональными группами, содержащими гетероатомы, а именно: OR , NR_2 или SR [389]. Аллильные, бензильные и третичные реагенты Гриньяра присоединяются также к 1-алкенам и к напряженным внутренним алкенам, например к норборнену, в том случае, если реакцию проводят не в эфире, а в таком углеводородном растворителе, как пентан, или при использовании самого алкена в качестве растворителя при нагревании до $60-130^\circ\text{C}$ и под давлением, если это необходимо [390]. Выходы в этих реакциях бывают различными. Показано, что присоединение RMgX к неактивированным двойным и тройным связям может происходить *внутримолекулярно* [391]; например, при кипячении 6-хлоро-1-гептена с магнием в течение 5 ч с выходом 88 % после гидролиза был получен 1,2-диметилциклопентан.

Присоединение алкинильной группы к двойной связи α,β -ненасыщенного кетона можно осуществить при использовании диэтилалкинилаланов $\text{Et}_2\text{AlC}\equiv\text{CR}$ [392]. Аналогичным образом в случае алкенильных реагентов $\text{R}_2\text{AlCH}=\text{CR}_2'$ происходит перенос алкенильной группы [393]. Триалкилаланы R_3Al также вступают в реакцию 1,4-присоединения с такими кетонами в присутствии ацетилацетоната никеля [394]. 1,4-Присоединение к этим кетонам идет и с триалкилцинккатами лития R_3ZnLi [395], арилпалладиевыми соединениями [395а] и арилртутными соединениями в условиях межфазного катализа [396]. Триалкилалан R_3Al и диалкилцинк R_2Zn присоединяются к тройным связям в присутствии комплекса циркония [397].

В некоторых случаях реактивы Гриньяра дают продукты 1,4-присоединения к *ароматическим* системам, например [398]:

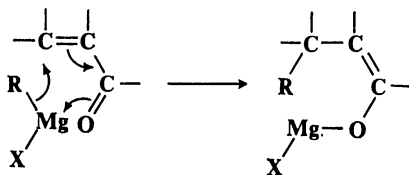


Такие циклогексадиены легко окисляются в бензолы (часто кислородом воздуха), поэтому эта реакция может служить методом алкилирования или арилирования подходящим образом замещенных (обычно стерически затрудненных) арилкетонов. Сообщается об аналогичной реакции для ароматических нитросоединений [399]:



Осуществлено присоединение к алкиновым системам типа $\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$ [401] как реагентов Гриньяра, так и диалкилкупратов лития [400].

Механизмы большинства из этих реакций изучены недостаточно. Постулировано, что некаталитическое 1,4-присоединение

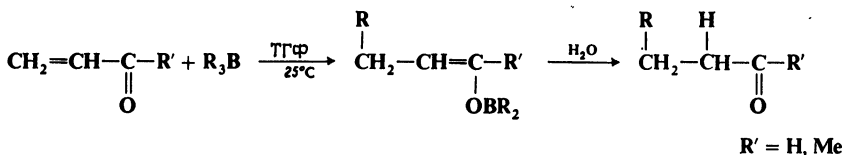


реактива Гриньяра протекает по механизму, включающему образование циклического интермедиата, однако имеются также данные против этого [402]. Реакция R_2CuLi и катализируемое медью присоединение реактивов Гриньяра могут идти по свободнорадикальному механизму [403], хотя тот факт, что в некоторых случаях было продемонстрировано сохранение конфигурации группы R, исключает возможность образования свободного радикала $R\cdot$ [404]. Присоединение R_3Al протекает по свободнорадикальному механизму [394].

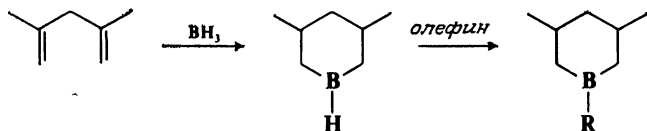
Присоединение медьорганических реагентов к алкинам и сопряженным диенам описано при рассмотрении реакции 15-52. OS, IV, 93; V, 762; 50, 38; 52, 109; 55, 1; 58, 158.

15-19. Присоединение боранов к активированным двойным связям.

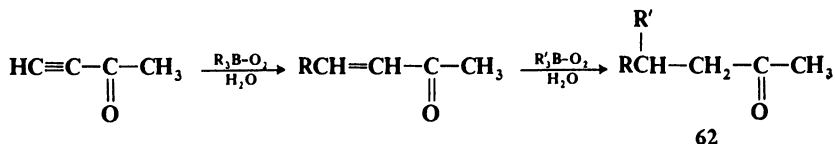
Гидро-алкил-присоединение (общее превращение)



Триалкилбораны быстро присоединяются к двойным связям акролеина, метилвинилкетона, а также к некоторым производным этих соединений в ТГФ при $25^\circ C$, давая енолборинаты, которые можно гидролизовать до альдегидов или кетонов [405]. Вода может присутствовать с самого начала, поэтому реакцию можно провести в одну лабораторную стадию. Поскольку бораны можно синтезировать из олефинов (реакция 15-13), то этот процесс представляет собой метод увеличения длины углеродной цепи на три или четыре атома углерода соответственно. Соединения, содержащие терминальную алкильную группу, такие как, кротоновый альдегид $CH_3CH=CHCHO$ и 3-пентен-2-он, не вступают в реакцию в этих условиях так же, как и акрилонитрил, но присоединение удастся осуществить при медленной и контролируемой подаче кислорода или при иницировании пероксидами или УФ-светом [406]. Как и для реакции Михаэля α, β -ненасыщенное соединение можно генерировать *in situ* из соответствующих оснований Манниха (реакция 16-16) [407]. Недостаток метода заключается в том, что только одна из трех групп R реагентов R_3B присоединяется к субстрату, а остальные теряются. Эту трудность можно преодолеть, используя, например, В-алкилборинат 61 [408], который получают, как показано ниже. Соединение 61 ($R = \text{трет-бутил}$)



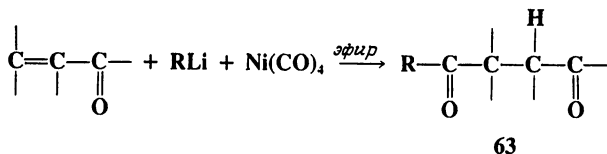
можно синтезировать путем обработки субстрата 61 ($R = \text{OMe}$) *трет*-бутиллитием. Использование этого реагента позволяет присоединять *трет*-бутильные группы. Соединения типа $B-RCH=CR'-9\text{-ББН}$ (B -1-алкенил-9-ББН, синтезируемые по реакции алкинов с 9-ББН) присоединяются к метилвинилкетонам, давая после гидролиза γ,δ -ненасыщенные кетоны [409], хотя реагенты типа $B-R$ -9-ББН (R =насыщенная группа) оказываются неприменимыми здесь, так как группа R этих реагентов не дает предпочтительного присоединения к субстрату [408]. Соответствующие B -1-алкинил-9-ББН также вступают в эту реакцию [410]. Как и в случае упомянутых выше трех субстратов, 3-бутин-2-он не реагирует в отсутствие кислорода, но вступает в реакцию при пропускании медленного потока воздуха [411]:



Поскольку продукт представляет собой α,β -ненасыщенный кетон, он может взаимодействовать с другой молекулой триалкилборана, исходного или другого, что дает возможность получать разнообразные кетоны типа 62.

Тот факт, что эти реакции катализируются свободнорадикальными инициаторами и ингибируются гальвиноксидом (свободнорадикальный ингибитор) [412], указывает на осуществление свободнорадикальных механизмов.

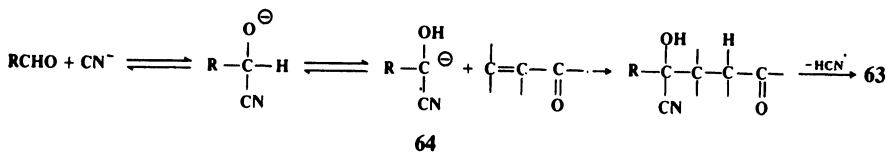
15-20. Ацилирование тройных и активированных двойных связей. Гидро-ацил-присоединение



Ацильную группу можно ввести в положение 4 α,β -ненасыщенного кетона при обработке его литийорганическим соединением и карбонилем никеля [413]. Продукт представляет собой

1,4-дикетон, группа R может быть арильной или первичной алкильной. Реакция применима и к алкинам (для которых не требуется, чтобы они были активированными), при этом присоединение происходит дважды, а продуктом по-прежнему является 1,4-дикетон, например $R'C\equiv CH \rightarrow RCOCHR'CH_2COR$ [414].

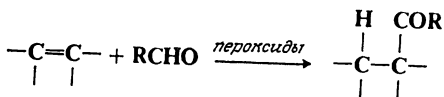
Другой метод включает обработку субстрата альдегидом и цианид-ионом (см. реакцию 16-49) в полярном апротонном растворителе, таком, как ДМФ или Me_2SO [415]:



Этот метод применим к α,β -ненасыщенным кетонам, сложным эфирам и нитрилам и дает соответственно 1,4-дикетоны, γ -кетоефиры и γ -кетонитрилы (см. также реакцию 16-55). Ион 64 представляет собой синтон недоступного аниона $R\bar{C}^\ominus=O$ (см. также описание реакции 10-97 в т. 2), т. е. это «замаскированный» анион $R\bar{C}^\ominus=O$. В этой реакции были использованы и другие «замаскированные» анионы, среди которых ион $EtS\bar{C}^\ominus RSOEt$ [416] (см. т. 2, реакцию 10-99), ион $CH_2=\bar{C}^\ominus OEt$ [417], $CH_2=C(OEt)Cu_2Li$ [418], $CH_2=CMe(SiMe_3)$ [418], а также ион $R\bar{C}^\ominus(OCHMeOEt)CN$ [419] (см. т. 2, реакцию 10-97). В последнем случае наилучшие результаты получаются, если R—это винильная группа. Анионы 1,3-дитианов (т. 2, реакция 10-99) не дают продукты 1,4-присоединения к таким субстратам (это возможно лишь в присутствии ГМФТА, см. реакцию 15-18), а вместо этого присоединяются к группе $C=O$ (реакция 16-42). OS, 59, 53.

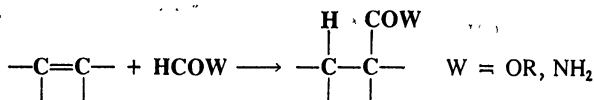
15-21. Присоединение спиртов, аминов, сложных эфиров, альдегидов и т. д.

Гидро-ацил-присоединение и т. д.

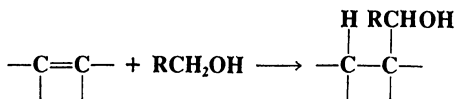


Альдегиды, формиаты, первичные и вторичные спирты, амины, простые эфиры, алкилгалогениды, соединения типа $Z-\text{CH}_2-Z'$, а также ряд других соединений присоединяются к двойным связям в присутствии свободнорадикальных инициаторов [420]. Формально это присоединение RH к двойной связи,

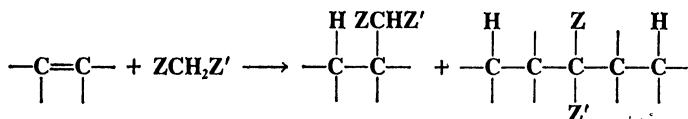
но R в этом случае представляет собой группу, которая способна присоединяться атомом углерода, связанным с электроноакцепторными группами (с кислородом или азотом, галогеном или двумя группами Z; группы Z перечислены в т. 2 при описании реакции 10-96). Присоединение альдегидов проиллюстрировано выше. Формиаты и формиамиды [421] присоединяются аналогично:



Спирты, простые эфиры, амины и алкилгалогениды присоединяются следующим образом (показано для спиртов):

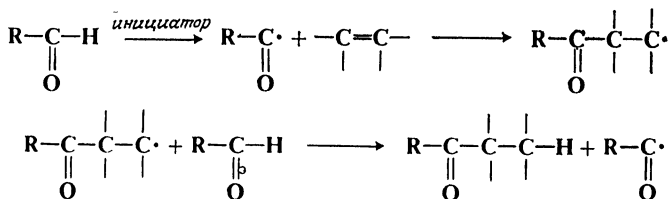


Соединения типа ZCH_2Z' реагируют так, что затрагивается тот атом углерода, который соединен с активным водородом (см., например, [422]):



Аналогичные реакции присоединения с успехом проведены и для карбоновых кислот, ангидридов [423], циклических кетон [424], ацилгалогенидов, сложных эфиров, нитрилов и соединений других типов [425].

Эти реакции не дают хороших результатов, если олефин содержит электроноакцепторные заместители, такие, как галогены или карбонильные группы. Для проведения взаимодействия необходим свободнорадикальный инициатор, обычно для этого используют пероксиды или УФ-облучение. Механизм проиллюстрирован ниже на примере альдегидов, но похожая схема реализуется и для других соединений:

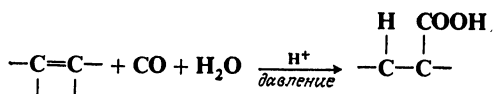


Часто побочно получают полимеры.

Аналогичные реакции осуществлены и с ацетиленом. [426]. OS, IV, 430; V, 93; 55, 57; 58, 79.

15-22. Гидрокарбоксилирование.

Гидро-карбокси-присоединение

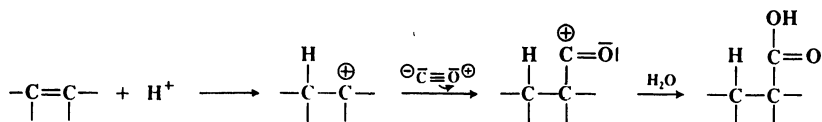


Известен ряд методов проведения кислотного катализируемого гидрокарбоксилирования олефинов (*реакция Коха*) [427]. Согласно одному из них, олефин обрабатывают монооксидом углерода и водой при температуре от 100 до 350°С и давлении от 500 до 1000 атм в присутствии в качестве катализатора минеральной кислоты. Однако эту реакцию можно провести и в более мягких условиях. Если олефин вначале обработать СО в присутствии катализатора, а затем добавить воду, то реакцию можно провести при температуре от 0 до 50°С и давлении от 1 до 100 атм. При использовании муравьиной кислоты в качестве источника как СО, так и воды это взаимодействие удастся осуществить при комнатной температуре и атмосферном давлении [428]. Методика с использованием муравьиной кислоты носит название *реакции Коха — Хаафа* (реакцию Коха — Хаафа можно применять и к спиртам, см. т. 2, реакцию 10-105). Почти все олефины можно подвергнуть гидрокарбоксилированию с помощью той или иной методики. Однако сопряженные диены при этом полимеризуются. Если олефин содержит такие функциональные группы, как OH, NH₂ или CONH₂, продуктом может быть соответствующий лактон (т. 2, реакция 10-24), лактам (т. 2, реакция 10-56) или циклический имид [429]. Циклические кетоны получают из 1,5- или 1,6-диенов.

При использовании в качестве катализатора карбонила никеля гидрокарбоксилирование можно провести в мягких условиях (160°С и 50 атм). В эту реакцию чаще вводят соединения с тройными связями и получают α,β-ненасыщенные кислоты, причем для такого взаимодействия можно использовать еще более мягкие условия. Помимо карбонила никеля, применяют и кислотные катализаторы, но возможен катализ и основаниями [430]. Применялись также другие соли металлов и комплексы, например бис(трифенилфосфин)палладийдихлорид (Ph₃P)₂PdCl₂ [431].

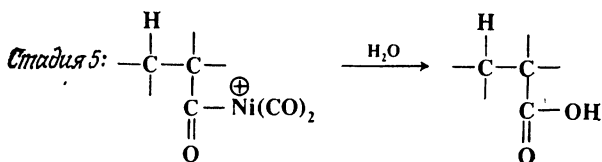
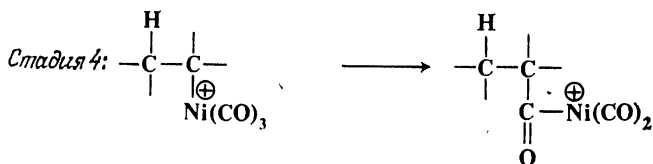
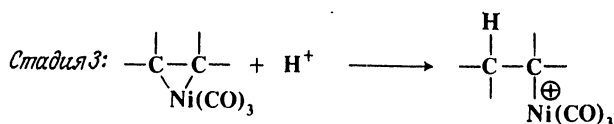
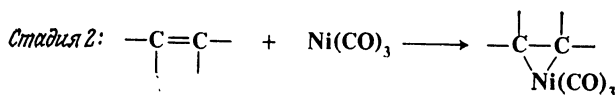
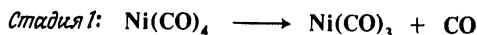
Согласно другому методу, комплекс олефина с хлоридом палладия в этаноле обрабатывают СО примерно при 100°С [432]; при этом получается этиловый эфир.

При кислотном катализе в отсутствие карбонила никеля реакция протекает по механизму [433], включающему первоначальное протонирование с последующей атакой получающегося карбокатиона на моноксид углерода, что дает ацильный катион, превращающийся в продукт при взаимодействии с водой:



Поэтому соблюдается правило Марковникова и, кроме того, до атаки СО могут происходить перегруппировки углеродного скелета и миграции двойной связи.

В реакции, катализируемой карбонилем никеля, происходит *син*-присоединение в случае как алкенов, так и алкинов [434]. Предложен следующий механизм [434]:

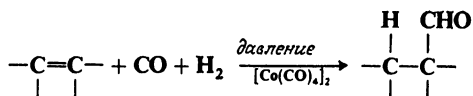


Стадия 3 представляет собой электрофильное замещение. Основная стадия механизма — стадия 4 — это перегруппировка.

При использовании вместо воды спиртов, тиолов, аминов и т. д. при катализе как кислотами, так и карбонилем никеля (или другим катализатором на основе металла) продуктами оказываются соответственно сложные эфиры, тиоловые эфиры или амиды, а не карбоновые кислоты.

15-23. Гидроформилирование.

Гидро-формил-присоединение

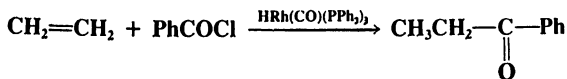


Гидроформилирование [435] олефинов проводят действием монооксида углерода и водорода в присутствии катализатора, обычно карбонила кобальта, но это может быть и родиевый комплекс [436], например гидридокарбонилтрис(трифенилфосфин)родий, или другое соединение переходного металла. В промышленности эта реакция называется *оксо-синтезом*, но ее можно провести и в лабораторных условиях в обычном аппарате для гидрирования. Субстраты по реакционной способности можно расположить в следующем порядке: терминальные олефины с нормальной цепью > внутренние олефины с нормальной цепью > олефины с разветвленной цепью. Из сопряженных диенов получаются диальдегиды при катализе соединениями родия [437], но в присутствии карбонила кобальта образуются насыщенные моноальдегиды (вторая двойная связь восстанавливается). В молекуле субстрата могут присутствовать различные функциональные группы, например OH, CHO, COOR, CN, однако галогены, как правило, мешают реакции. Гидроформилирование тройных связей происходит очень медленно, и известно лишь небольшое число примеров таких реакций [438]. Побочно протекают альдольная конденсация (реакция 16-40), образование ацетала, реакция Тищенко (т. 4, реакция 19-71) и полимеризация. Сообщалось о стереоселективном *син*-присоединении (см., например, [439]). С помощью хиральных катализаторов проведено асимметрическое гидроформилирование [440].

При использовании в качестве катализатора дикобальтоктакарбонила $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ двойная связь в действительности атакуется гидротрикарбонилкобальтом $\text{HCo}(\text{CO})_3$ [441]. Затем происходит карбонилирование: $\text{RCo}(\text{CO})_3 + \text{CO} \rightarrow \text{RCo}(\text{CO})_4$ с последующей перегруппировкой и восстановлением связи C—Co, что аналогично стадиям 4 и 5 механизма катализа карбонилем никеля, схема которого приведена при обсуждении реакции 15-22. Действующим агентом на стадии восстановления служит гидротетракарбонилкобальт $\text{HCo}(\text{CO})_4$ [442] или, возможно,

в других условиях H_2 . Спирты можно получить, если восстановление продолжить после того, как весь CO был израсходован. Показано [443], что образование спиртов — это вторая стадия, происходящая после образования альдегида, и что восстановителем здесь является $HCo(CO)_3$.

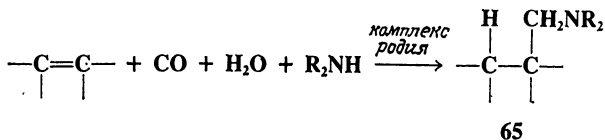
Косвенный метод гидроформилирования олефинов состоит в получении триалкилборана (реакция 15-13) и обработке его монооксидом углерода и восстановителем (см. т. 4, реакцию 18-28). *Гидроацилирование* алкенов с переменными выходами проходит при обработке их ацилгалогенидом в присутствии катализатора — комплекса родия, например [444]:



OS, 57, 11.

15-24. Аминометилирование алкенов.

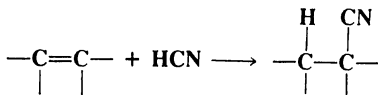
Гидро-диалкиламиноалкил-присоединение



Алкены взаимодействуют с CO, водой и вторичным амином, давая третичные амины 65. Для протекания реакции требуется катализатор; наивысшие выходы получены с комплексами родия [445].

15-25. Присоединение HCN.

Гидро-циано-присоединение



Простые олефины не реагируют с HCN, но к полигалогеноолефинам и олефинам типа $C=C-Z$ HCN присоединяется, давая нитрилы [446]. Следовательно, реакция представляет собой нуклеофильное присоединение и катализируется основаниями [447]. Если $Z=COR$ и особенно CHO , то важной конкурирующей реакцией является 1,2-присоединение (реакция 16-51), которое может стать единственной реакцией. Взаимодействие хорошо идет и с ацетиленовыми соединениями при катализе вод-

ным раствором CuCl , NH_4Cl и HCl или соединениями никеля или палладия [448]. К тройной связи можно присоединить один или два моля HCN , поскольку первоначально образующийся продукт представляет собой субстрат Михаэля. Промышленный синтез акрилонитрила основан на присоединении HCN к ацетилену. Цианиды алкилалюминия, например Et_2AlCN , или смеси HCN и триалкилаланов R_3Al — наиболее удачные реагенты для сопряженного присоединения HCN [449] к α,β -ненасыщенным кетонам и α,β -ненасыщенным ацилгалогенидам. Присоединение HCN к простым олефинам можно осуществить в присутствии дикобальтоктакарбонила [450] или некоторых других соединений переходных металлов [451]. Для присоединения HCN к олефинам типа $\text{C}=\text{C}-\text{Z}$ использовались *трет*-бутил-изоцианид и TiCl_4 [452].

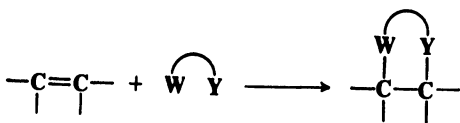
OS, I, 451; II, 498; III, 615; IV, 392, 393, 804; V, 239, 572; 52, 100.

15-26. Присоединение ArH .

См. т. 2 реакцию 11-13 (алкилирование по Фриделю—Крафту).

15.11. Реакции, в которых водород не присоединяется

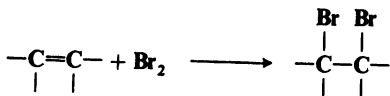
Некоторые из таких реакций являются реакциями *циклоприсоединения* (реакции 15-37, 15-38, 15-42, 15-44 и 15-46—15-51), т. е. присоединение к двойной связи сопровождается образованием цикла:



A. Присоединение галогена к одному или к обоим атомам углерода ненасыщенной связи

15-27. Галогенирование двойных и тройных связей (присоединение двух атомов галогена).

Дигалогено-присоединение



Большинство двойных связей легко галогенируются бромом, хлором, а также интергалогенными соединениями [453].

Иодирование также осуществимо, но реакция идет медленнее [454]. В условиях, способствующих реализации свободнорадикального механизма, иодирование идет легче [455]. Однако вицинальные диiodиды обычно неустойчивы и склонны снова давать иод и олефин. По реакционной способности перечисленные реагенты можно расположить в следующем порядке: $\text{BrCl} > \text{ICl} > \text{Br}_2 > \text{IBr} > \text{I}_2$ [456]. Известны и другие методы смешанного галогенирования. Для бромхлорирования используется смесь брома и хлора [457]; иодохлорирование происходит при действии CuCl_2 и либо I_2 , HI , CdI_2 , либо какого-нибудь иного донора иода [458]; иодифторирование [459] проводят смесью AgF и I_2 [460]; бромфторирование происходит под действием смеси N-бромзамещенных амидов в безводном HF [461]. Бром-, иодо- и хлорфторирование осуществлено при обработке субстрата раствором брома, иода или N-хлоро-, N-бromo- или N-иодозамещенных амидов в растворителе полифтороводород — пиридин [462]. В обычных условиях сам фтор слишком реакционноспособен, чтобы просто присоединяться; он атакует и другие связи и получаются смеси продуктов (см., например, [463]). Однако фтор успешно присоединяется к определенным двойным связям в инертном растворителе при низких температурах (-78°C) [464]. Присоединение фтора можно осуществить с помощью других реагентов, например CoF_3 [465], XeF_2 [466] и смеси PbO_2 и SF_4 [467].

Реакция с бромом протекает очень быстро и легко идет при комнатной температуре. Эта реакция часто используется в качестве теста как качественного, так и количественного на ненасыщенные связи [468]. Подавляющее большинство двойных связей бромруются с успехом. Даже если молекула содержит такие функциональные группы, как альдегидную, кетонную, аминную и т. д., присоединение к двойным связям происходит быстрее.

Присоединение хлора к двойной связи можно осуществить с помощью ряда реагентов, среди которых NCl_3 [469], SO_2Cl_2 [470], PCl_5 [471], SbCl_5 [472], MoCl_5 [473] и дихлорид иодобензола PhICl_2 (см., например, [474]). Удобный реагент для присоединения брома к двойным связям в реакциях небольшого масштаба — это имеющийся в продаже пербромид пиридинийбромида $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^+\text{Br}_3^-$ [475]. Бром и хлор присоединяются также при действии CuBr_2 или CuCl_2 в присутствии таких соединений, как ацетонитрил, метанол или трифенилфосфин [476].

Реакция обычно протекает по электрофильному механизму (см. разд. 15.1), но в присутствии свободнорадикальных инициаторов (или при облучении УФ-светом) присоединение может идти и по свободнорадикальному пути [477]. Однако при образовании радикалов $\text{Cl}\cdot$ и $\text{Br}\cdot$ конкурирующей реакцией

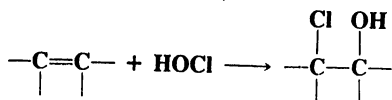
может стать замещение (реакции 14-1 и 14-2). Это особенно важно, если олефин содержит аллильные атомы водорода. В условиях протекания реакции по свободнорадикальному механизму (УФ-облучение) бром и хлор присоединяются к ароматическому кольцу, давая соответственно гексабromo- и гексахлороциклогексаны. Получающиеся продукты представляют собой смеси стереоизомеров (см. т. 1, разд. 4.14) [478].

В сопряженных системах происходит как 1,2-, так и 1,4-присоединение [478]. Бром присоединяется к тройным связям обычно медленнее, чем к двойным (см. разд. 15.6). В молекулах, содержащих как двойные, так и тройные связи, преимущественно атакуется двойная связь. К ацетиленовым соединениям можно присоединить две молекулы брома, что дает тетрабромзамещенные продукты. Имеются доказательства того, что присоединение первой молекулы брома к тройной связи происходит по нуклеофильному механизму [479]. В случае алленов реакцию очень легко остановить после присоединения одной молекулы реагента, в результате чего получают продукты типа $X-C-CX=C$ [480]. В большинстве случаев вторую молекулу галогена удастся присоединить только в жестких условиях. Присоединение галогенов к кетенам приводит к α -галогенозамещенным ацилгалогенидам, но выходы в этой реакции невелики.

OS, I, 205, 521; II, 171, 177, 270, 408; III, 105, 123, 127, 209, 350, 526, 531, 731, 785; IV, 130, 195, 748, 851, 969; V, 136, 370, 403, 467, 921; 50, 36; 55, 32, 62, 86; 59, 10.

15-28. Присоединение гипогалогенных кислот и гипогалогенидов (присоединение галогена и кислорода).

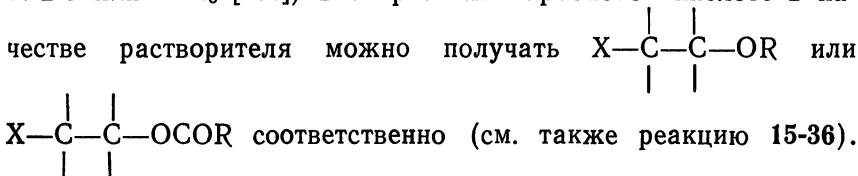
Гидрокси-хлоро-присоединение и т. д. [481]



HOCl , HOBr и HOI присоединяются к олефинам, давая галогеногидрины [482]. HOBr и HOCl часто генерируют *in situ* по реакции брома или хлора с водой. HOI , генерированный из иода и воды, также присоединяется к двойным связям, если реакцию проводят в системе тетраметилсульфон — хлорформ [483] или в присутствии такого окислителя, как HIO_3 (см., например, [484]). Описано также присоединение HOI , однако этот реагент трудно приготовить в чистом виде; кроме того, он взрывоопасен [485]. Удобный метод присоединения HOBr заключается в применении реактива, состоящего из N-бромзамещенного амида [например, N-бромосукцинимид]

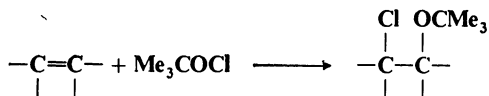
(N-БС) или N-бромацетамида] и небольшого количества воды в таком растворителе, как диметилсульфоксид или диоксан [486]. Удобный метод получения хлоргидринов состоит в обработке алкена хлорамином Т ($\text{TsNCl}-\text{Na}^+$) [487] в системе ацетон — вода [487а].

Присоединение NOX происходит по электрофильному механизму с первоначальной атакой атомом галогена — положительным концом диполя NOX . В соответствии с правилом Марковникова положительный галоген присоединяется к тому атому углерода двойной связи, с которым соединено большее число атомов водорода. Получающийся карбокатион (либо ион бромония или иодония) взаимодействует с OH^- или с водой, давая продукт. При действии на субстрат брома или хлора (или другого источника положительных галогенов, такого, как N-БС или BrN_3 [488]) в спирте или карбоновой кислоте в качестве растворителя можно получать

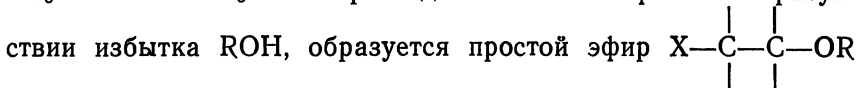


Даже такой слабый нуклеофил, как $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$, может принимать участие во второй стадии. Присоединение хлора или брома к олефинам в присутствии этого иона приводит к образованию некоторого количества β -галогеноалкилтрифлатов [489]. Имеются доказательства того, что механизм реакции олефинов с хлором и водой отличается от механизма реакции с HOCl [490]. Присоединяясь к тройным связям, HOCl и HOBr дают дигалогенозамещенные карбонильные соединения типа $-\text{CX}_2-\text{CO}-$.

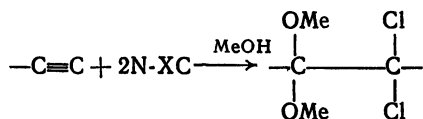
трет-Бутилгипохлорит, *трет*-бутилгипобромит и *трет*-бутилгипоидит [491] присоединяются к двойным связям, давая простые *трет*-бутиловые эфиры, например:



Это удобный метод получения простых третичных эфиров. Если Me_3COCl или Me_3COBr присоединяются к олефинам в присутствии избытка RON , образуется простой эфир



[492]. Виниловые простые эфиры дают β -галогеноацетали [493]. При действии N-хлоросукцинимиды в метаноле к тройным связям можно присоединить 2 моля « MeOCl » [494].



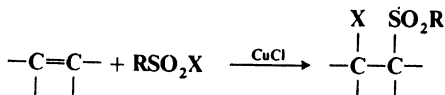
Такие ацетали гидролизуются до α,α -дихлорокетонов. Хлороацетат [растворы которого получают взаимодействием хлора с $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ в подходящем растворителе] при присоединении к олефинам дает ацетоксихлориды [495]. Эти же продукты получают и при действии на олефины смеси PdCl_2 и CuCl_2 в уксусной кислоте [496] или хромилхлорида CrO_2Cl_2 в ацетилхлориде [497].

Метод присоединения иодоацетата описан при обсуждении реакции 15-36.

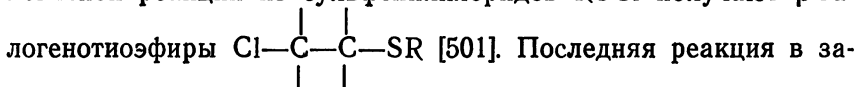
OS, I, 158; IV, 130, 157; 56, 112; 57, 41; 59, 16.

15-29. Присоединение серосодержащих соединений (присоединение галогена и серы).

Алкилсульфонил-хлоро-присоединение и т. д. [498]

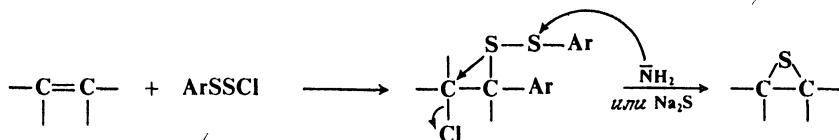


Сульфогалогениды, присоединяясь к двойным связям, дают β -галогеносульфоны, причем реакцию ведут в присутствии свободнорадикальных инициаторов. Особенно удачным катализатором для этой реакции оказался хлорид меди (I) [499]. Поведение соединений с тройной связью аналогично — при этом получают β -галогено- α,β -ненасыщенные сульфоны [500]. По аналогичной реакции из сульфенилхлоридов RSCl получают β -галогенотиоэфиры



Последняя реакция в зависимости от условий может идти как свободнорадикальное или электрофильное присоединение. Другие серосодержащие соединения также присоединяются к двойным связям по свободнорадикальным механизмам [502]. β -Иодотиоцианаты синтезируют из алкенов действием иода и KSCN [503]. Бромотиоцианирование удается осуществить обработкой бромом и тиоцианатом таллия (I) [504].

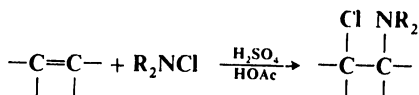
β -Галогенодисульфиды, образующиеся при присоединении к олефинам аргентиосульфенилхлоридов, легко превращаются в тираны действием амида или сульфида натрия [505].



Эписульфирование происходит стереоспецифически как *син*-присоединение.

15-30. Присоединение галогена и аминогруппы (присоединение галогена и азота).

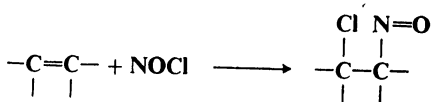
Диалкиламино-хлоро-присоединение



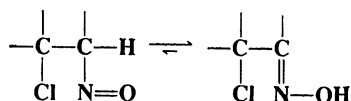
При действии диалкил-N-хлороаминов и кислот можно осуществить непосредственное присоединение групп R_2N и Cl к олефинам, алленам, сопряженным диенам и алкинам [506]. Эти реакции идут по свободнорадикальному механизму с первоначальной атакой катион-радикалом $\text{R}_2\text{NH}^{+\cdot}$ [507]. В случае N-галогеноамидов RCONHX под действием ультрафиолетового излучения или хлорида хрома(II) происходит присоединение к двойным связям групп RCONH и X [508]. Косвенный метод присоединения NH_2 и I к двойной связи описан при рассмотрении реакции 15-33.

15-31. Присоединение NOX и NO_2X (присоединение галогена и азота).

Нитрозо-хлоро-присоединение



При присоединении NOCl к олефинам возможно образование трех продуктов [509]. Первоначально всегда образуется β -галогенозамещенное нитрозосоединение, но такие продукты устойчивы только в том случае, если у атома углерода, связанного с азотом, нет атомов водорода. Если же с этим атомом углерода связан водород, то нитрозосоединение таутомеризуется в оксим:

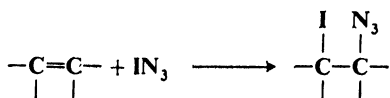


В случае некоторых олефинов первоначально образующееся β -галогенозамещенное нитрозосоединение окисляется под действием NOCl в β -галогенозамещенное нитросоединение [510]. Субстрат может содержать многие функциональные группы, например COOH , COOR , CN , OR , которые не мешают проведению реакции. В большинстве случаев, по-видимому, реакции идут по простому электрофильному механизму и обычно происходит *анти*-присоединение, хотя имеются сообщения и о *син*-присоединении [511]. Взаимодействие идет по правилу Марковникова, при этом NO — положительно заряженная часть, присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода.

Нитрилхлорид NO_2Cl также присоединяется к олефинам, давая β -галогенозамещенные нитросоединения, но этот процесс носит свободнорадикальный характер. Группа NO_2 присоединяется к наименее замещенному атому углерода [512]. Нитрилхлорид присоединяется и к тройным связям, приводя к ожидаемым 1-нитро-2-хлорозамещенным олефинам [513]. Присоединение NO_2F к олефинам [514] осуществлено при обработке их HF в азотной кислоте [515] либо добавлением олефина к раствору тетрафторобората нитрония $\text{NO}_2^+\text{BF}_4^-$ (см. т. 2, реакцию 11-2) в 70%-ном растворе полифтороводорода в пиридине [516] (см. также реакцию 15-27).

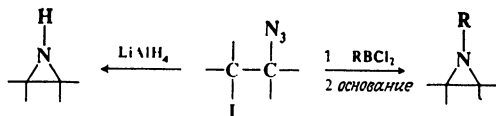
OS, IV, 711; V, 266, 863; 56, 65.

15-32. Присоединение XN_3 (присоединение галогена и азота). Азидо-иодо-присоединение



Присоединение иодазида к двойным связям дает β -иодозамещенные азиды [517]. Реакция происходит как стереоспецифичное *анти*-присоединение, что указывает на механизм с образованием интермедиата типа циклического иона иодония (см. разд. 15.1) [518]. В реакцию вводились многие соединения, содержащие двойную связь, включая α,β -ненасыщенные кетоны. Аналогичные реакции проведены с BrN_3 и ClN_3 . В случае ациклических сопряженных диенов наблюдается 1,4-присоединение [519]. Реакции BrN_3 протекают как по электрофильному, так и по свободнорадикальному механизму [520], тогда как присоединение ClN_3 носит главным образом свободнорадикальный характер [521]. При присоединении IN_3 к тройным связям образуются β -иодо- α,β -ненасыщенные азиды [522].

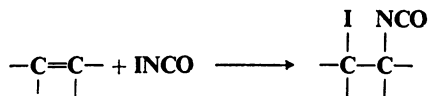
β -Иодозамещенные азиды можно восстановить до азиридинов действием алюмогидрида лития [523] или превратить в N-алкил- или N-арилазиридины действием алкил- или арилдихлорборанов с последующей обработкой основанием [524]. В обоих случаях азид вначале восстанавливается до соответствующего



амина (первичного или вторичного), а затем следует реакция циклизации (т. 2, реакция 10-45).

OS, 57, 83.

15-33. Присоединение INCO (присоединение галогена и азота). Изоцианато-иодо-присоединение

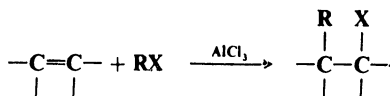


По реакции, аналогичной реакции 15-32, иодизоцианат присоединяется к двойным связям, давая β -иодозамещенные изоцианаты [525]. Взаимодействие идет как стереоспецифичное *анти*-присоединение по механизму, аналогичному механизму реакции 15-32. В реакцию вводились моно-, ди- и некоторые тризамещенные олефины. Ориентация обычно соответствует правилу Марковникова — положительно заряженный иод присоединяется к менее замещенному атому углерода. α, β -Ненасыщенные карбонильные соединения не вступают в эту реакцию. Из ацетиленов с низкими выходами получают β -иодо- α, β -ненасыщенные изоцианаты [526]. Аллены присоединяют 1 молекулу INCO, приводя к β -иодо- β, γ -ненасыщенным изоцианатам [527]. Поскольку изоцианатная группа гидролизуетс до аминогруппы ($\text{RNCO} \rightarrow \text{RNH}_2$, реакция 16-3), то эта реакция представляет собой косвенный метод присоединения NH_2 и I к двойным связям.

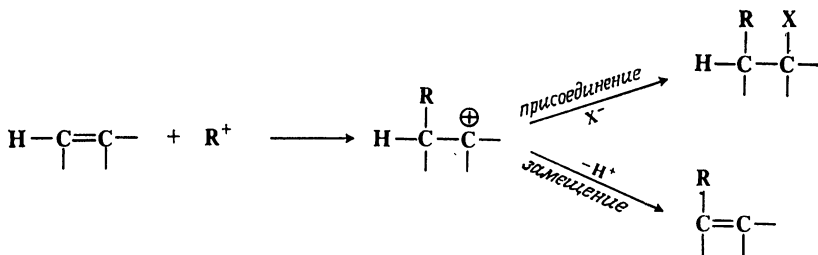
OS, 51, 112.

15-34. Присоединение алкилгалогенидов (присоединение галогена и углерода).

Алкил-галогено-присоединение [498]

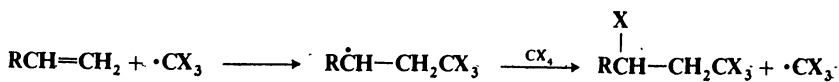


Алкилгалогениды присоединяются к олефинам в присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса, чаще всего AlCl_3 [528]. Наилучшие выходы достигаются для третичных групп R. Можно использовать также вторичные группы R; в случае первичных R образуются продукты перегруппировки [так же, как и в реакции 11-13, (т. 2)]. Метил- и этилгалогениды, для которых перегруппировка невозможна, вообще не вступают в реакцию. Атакующей частицей является карбокатион, получающийся при взаимодействии алкилгалогенида с катализатором (см. т. 2, реакцию 11-13). Присоединение поэтому подчиняется правилу Марковникова, т. е. катион образует связь с более гидрогенизированным атомом углерода. Побочно протекает замещение, что обусловлено потерей протона карбокатионом, образовавшимся в результате атаки исходного карбокатиона на двойную связь:



Для сопряженных диенов наблюдается 1,4-присоединение [529]. При присоединении к тройным связям образуются винилгалогениды [530].

Присоединение CCl_4 , BrCCl_3 , ICF_3 и других простых полигалогеноалканов к двойным связям приводит к хорошим выходам продуктов [531]. Эти реакции представляют собой свободнорадикальное присоединение, и для них необходимо инициирование пероксидами, галогенидами металлов (например, FeCl_2 , CuCl) [532], дихлортрис(трифенилфосфин)рутением (II) [533] или УФ-светом. Первоначальная атака происходит атомом углерода, и он присоединяется к атому углерода, соединенному с большим числом атомов водорода, как и в большинстве свободнорадикальных реакций:



Полигалогеноалканы этого типа присоединяются к галогеноолефинам в присутствии AlCl_3 по электрофильному механизму.

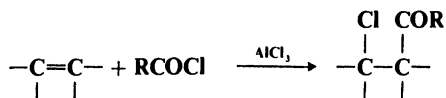
Такая реакция известна под названием *реакции Принса* (не путать с другой реакцией Принса, 16-53) [534].

Присоединение AgX можно осуществить по свободнорадикальному механизму при обработке олефинов солями диазония, хотя при этом конкурентно может идти арилирование по Меервейну (замещение, реакция 14-17 [535]. В случае сопряженных диенов реакция может происходить либо как 1,2-, либо как 1,4-присоединение [536]. Присоединение AgX можно провести и при обработке олефинов арилмеркургалогенидом AgHgX в присутствии CuX_2 , LiX и палладиевого катализатора, обычно Li_2PdCl_4 [537]. И в этом случае побочно идет замещение (реакция 14-18). Выходы продуктов присоединения возрастают при увеличении концентрации CuX_2 . Соединения палладия катализируют также присоединение аллилгалогенидов к алкинам [538].

OS, II, 312; IV, 727; V, 1076; 51, 1.

15-35. Присоединение ацилгалогенидов (присоединение галогена и углерода).

Ацил-галогено-присоединение



В присутствии катализаторов Фриделя — Крафтса ацилгалогениды присоединяются ко многим олефинам. В реакцию вводились олефины с прямой цепью, а также разветвленные и циклические олефины, но лишь небольшое число субстратов, содержащих функциональные группы иные, чем галоген [539]. Механизм этой реакции аналогичен механизму реакции 15-34, и здесь тоже конкурирует реакция замещения (т. 2, реакция 12-14). Повышение температуры способствует увеличению доли продукта замещения [540], а хорошие выходы продуктов присоединения достигаются лишь тогда, когда температура поддерживается ниже 0°C . Сопряженные диены в эту реакцию обычно не вступают из-за доминирующей полимеризации. Реакцию можно провести и с ацетиленовыми соединениями, в результате чего получаются продукты состава $\text{RCO—C}\equiv\text{C—Cl}$ [541].

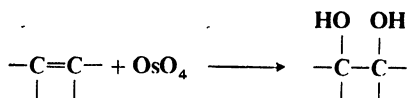
Формильную группу и галоген можно присоединить к тройной связи при действии N,N-дизамещенных формамидов и POCl_3 (условия Вильсмайера, см. т. 2, реакцию 11-16) [542].

OS, IV, 186; 51, 115.

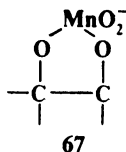
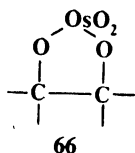
Б. Присоединение кислорода или азота к одному или обоим атомам углерода ненасыщенной связи

15-36. Гидроксилирование (присоединение двух атомов кислорода).

Дигидрокси-присоединение



Для присоединения двух OH-групп к двойной связи известно много реагентов [543]. Под действием OsO_4 [544] и щелочного раствора KMnO_4 *син*-присоединение происходит с наименее затрудненной стороны двойной связи [545]. Присоединение OsO_4 происходит довольно медленно, но почти количественно. В качестве интермедиата в этой реакции образуется циклический сложный эфир **66**, который можно выделить, но который без выделения разлагают в растворе действием сульфита натрия в этаноле или с помощью других реагентов. Основания катализируют эту реакцию путем координации со сложным эфиром. Главный недостаток этой реакции заключается в том, что OsO_4 дорог и высокотоксичен, поэтому его использование ограничено синтезом небольших количеств редких веществ. Однако такого же результата (*син*-присоединения) можно добиться и более экономичным образом — действием H_2O_2 в присутствии

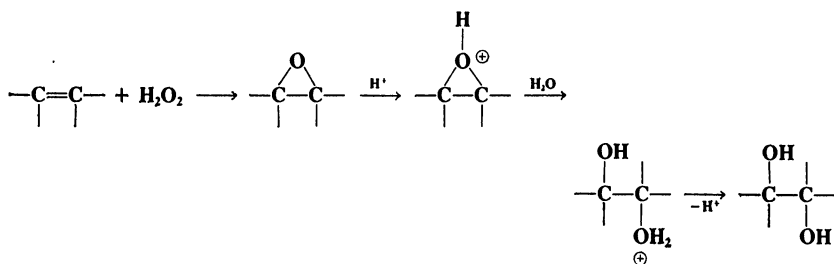


каталитических количеств OsO_4 [546]. В этой методике вместо H_2O_2 можно использовать *трет*-бутилпероксид в щелочном растворе [547] или N-оксид N-метилморфолина [548].

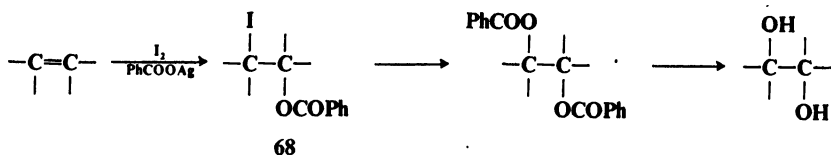
Перманганат калия представляет собой сильный окислитель и может окислить гликоли [549], являющиеся продуктами этой реакции (см. т. 4, реакции 19-7 и 19-10). В кислых и нейтральных растворах перманганат калия всегда окисляет гликоли, поэтому синтезировать их этим методом невозможно. Гликоли получают действием щелочных растворов перманганата калия, но необходимо, чтобы условия были мягкими. Даже при этом выходы редко превышают 50%, хотя их можно повысить применением межфазного катализа [550] или энергичного переме-

шивания [550a]. Как и в реакции с OsO_4 , интермедиатами являются, по-видимому, циклические сложные эфиры 67; спектральными методами были зарегистрированы частицы, которым приписывается структура таких интермедиатов [551]. Эта реакция служит основой *пробы Байера* на двойную связь*.

анти-Гидроксилирование можно осуществить при действии H_2O_2 и муравьиной кислоты. В этом случае сначала идет эпексидирование (реакция 15-37), а затем — реакция $\text{S}_{\text{N}}2$, что в итоге дает *анти*-присоединение:



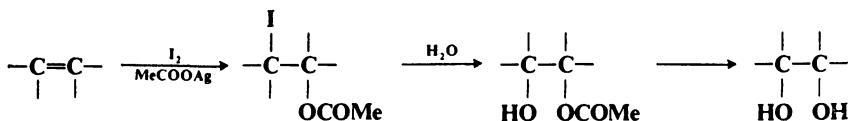
При использовании моноперяктарной кислоты можно добиться того же результата в одну стадию [552]. Общее *анти*-присоединение можно провести по методу Прево. По этому методу олефин обрабатывают иодом и бензоатом серебра, взятыми в молярном соотношении 1:2. Первоначально происходит *анти*-присоединение, что дает β -галогенозамещенный бензоат 68. Это соединение можно выделить, поэтому реакция представляет собой присоединение IOSOPh . Однако в обычных условиях проведения реакции атом иода замещается на вторую группу PhCOO . Это реакция нуклеофильного замещения, идущая по механизму с участием соседней группы (т. 2, разд. 10.5), поэтому сохраняется взаимное *анти*-расположение этих групп:



При гидролизе такого сложного эфира конфигурация не изменяется. Метод Вудварда аналогичен, но дает продукт общего *син*-гидроксилирования. Олефин обрабатывается иодом и ацетатом серебра (в молярном соотношении 1:1) в уксусной кис-

* Окисление олефинов перманганатом носит название *реакции Вагнера*.—
Прим. ред.

лоте, содержащей воду [553]. И здесь первоначально образуется β -галогенозамещенный сложный эфир; реакция идет как *анти*-присоединение с последующим нуклеофильным замещением иода. Однако присутствие воды препятствует реализации механизма с анхимерным содействием из-за сольватации сложноэфирной функции, и реакция протекает как обычный S_N2 -процесс, поэтому получающийся моноацетат имеет *син*-конфигурацию:

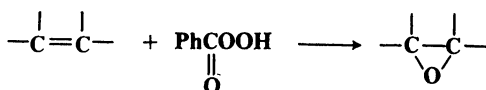


Гидролиз дает гликоль, представляющий собой продукт общего *син*-присоединения. В случае циклических тризамещенных олефинов как метод Вудварда, так и метод Прево могут приводить к аллиловым спиртам и кетонам, а не к обычным продуктам [554]. Несмотря на то что метод Вудварда дает продукт *син*-присоединения, полученное соединение может отличаться от продукта, получаемого с помощью OsO_4 или $KMnO_4$, так как *син*-присоединение в этом случае происходит с более затрудненной стороны олефина [555]. Реакции по методам Прево и Вудварда с высокими выходами проведены и при использовании ацетата и бензоата таллия(I) вместо карбоксилатов серебра [556]. Присоединение $IOCOMe$ достигнуто при применении I_2 и перуксусной кислоты [557], а также I_2 и иодата калия в уксусной кислоте [558]. Получающийся β -иодозамещенный ацетат можно затем превратить в диол, представляющий собой продукт *син*-присоединения, обработкой ацетатом меди(II) или ацетатом калия. Комбинацией методов с использованием I_2 — KIO_3 и $Cu(OAc)_2$ или $KOAc$ двойную связь можно превратить в диол без применения дорогостоящего ацетата серебра [558].

Олефины окисляют также ацетатами металлов, такими, как тетраацетат свинца [559] или ацетат таллия [560], в результате чего получаются бисацетали гликолей [561].

OS, II, 307; III, 217; IV, 317; V, 647; 50, 24; 58, 44; 59, 169.

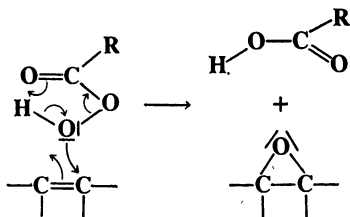
15-37. Эпоксицирование (присоединение кислорода и кислорода).



Эпоксицирование олефинов проводят с помощью любой из ряда перкислот, из которых наиболее часто используют *м*-хлор-

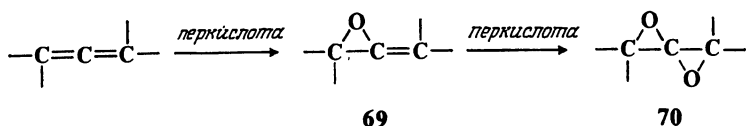
пербензойную кислоту. Эта реакция, называемая *реакцией Прилежаева*, находит широкое применение [562]. Реакции не мешают алкильные, арильные, гидроксильные, сложноэфирные и другие группы, но субстрат не должен содержать аминогрупп, так как с ними взаимодействует реагент. Электронодонорные заместители повышают скорость реакции, особенно быстро реакция протекает с тетраалкилолефинами. Процесс проводят в мягких условиях с высокими выходами. Используются и другие перкислоты, в частности перуксусная и пербензойная. Повышенной реакционной способностью отличаются трифтороперуксусная кислота [563] и 2,5-динитропербензойная [564].

Бартлет [566] предложил следующий одностадийный механизм [565]:

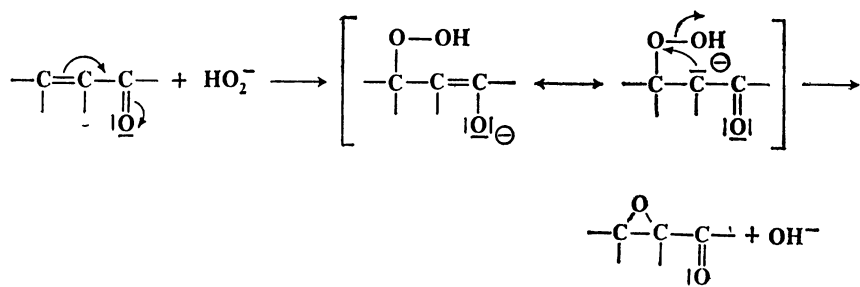


В пользу этого механизма свидетельствуют следующие факты [567]: 1. Реакция имеет второй порядок. Если бы лимитирующей стадией была ионизация, то реакция имела бы первый порядок по перкислоте. 2. Взаимодействие легко происходит в неполярных растворителях, которые не способствуют образованию ионов. 3. Исследование влияния изменений в структуре субстрата на скорость реакции показывает, что переходное состояние не носит карбокатионного характера [568]. 4. Присоединение идет стереоспецифично, т. е. из *транс*-олефина получается *транс*-эпоксид, а из *цис*-олефина — *цис*-эпоксид.

Сопряженные диены подвергаются эпоксидированию (1,2-присоединение), хотя реакция идет медленнее, чем для соответствующих олефинов, но α,β -ненасыщенные кетоны при обработке перкислотами не эпоксидируются [569]. Однако α,β -ненасыщенные сложные эфиры реагируют обычным образом, давая глицидные сложные эфиры [570]. Если карбонильная группа в молекуле не сопряжена с двойной связью, то с реакцией эпоксидирования конкурирует реакция Байера — Виллигера (т. 4, реакция 18-22). Под действием перкислот аллены превращаются в алленоксиды 69 [571] или в спиродиоксиды 70, которые в некоторых случаях удается выделить [572], но чаще они оказываются неустойчивыми в условиях проведения реакции и реагируют дальше, давая другие продукты [573].

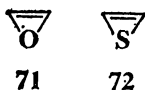


α,β -Ненасыщенные кетоны (включая хиноны), альдегиды и сульфоны эпоксидируются под действием щелочного раствора H_2O_2 (см., например, [574]). Это нуклеофильное замещение по механизму, аналогичному присоединению по Михаэлю, и включает атаку иона HO_2^- [575]:



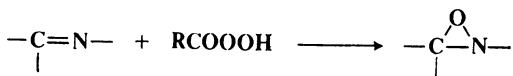
Эпоксиды синтезируют также [576] обработкой олефинов кислородом или алкилпероксидами [577] при катализе комплексами ванадия, молибдена, титана или кобальта. Реакция с кислородом, которую можно провести и без катализатора, по-видимому, представляет собой свободнорадикальный процесс [578]. При проведении реакции с *трет*-бутилгидропероксидом, тетраизопропилатом титана и (+)- или (—)-диэтилартратом алиловые спирты можно превратить в оптически активные эпоксиды с энантиомерной чистотой более 90 %, в результате асимметрической индукции [579].

Было бы хорошо, если бы тройные связи при простом эпоксидировании давали оксирены 71. Однако оксирены неустойчивы [580]. Два таких соединения были зафиксированы в матрицах твердого аргона при очень низких температурах, но они разлагаются при повышении температуры до 35 К [581]. Оксирены, по-видимому, образуются в реакции [582], но реагируют дальше, и поэтому их не удается выделить. Отметим, что оксирены находятся в том же отношении к циклобутadiену, в каком фуран находится к бензолу, поэтому можно ожидать,



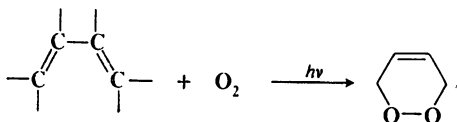
что эти соединения будут обладать антиароматичностью (см. т. 1, разд. 2.14). Аналогичное соединение — тиирен **72** — был получен в аргоновой матрице при 8 К по варианту реакции 17-49 [583].

Пероксиды взаимодействуют со связями $C=N$, давая оксазиридины [584].

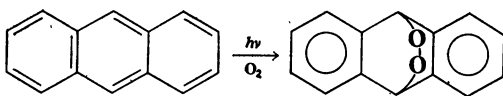


OS, I, 494; IV, 552, 860; V, 191, 414, 467, 1007; 55, 52, 86; 56, 1; 57, 36; 60, 29, 63.

15-38. Фотоокисление диенов (присоединение двух атомов кислорода).



Сопряженные диены взаимодействуют с кислородом при облучении светом, давая внутренние пероксиды [585]. Реакция применима в основном к циклическим диенам [586]. Этот процесс может происходить и с определенными ароматическими субстратами [587], например:

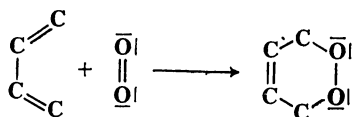


Помимо диенов и ароматических соединений, которые подвергаются прямому фотоокислению, имеется большая группа веществ, присоединение к которым происходит в присутствии фотосенсибилизатора, такого, как эозин (см. т. 1, разд. 7.6). Среди таких соединений отметим α -терпинен, который превращается в аскаридол:



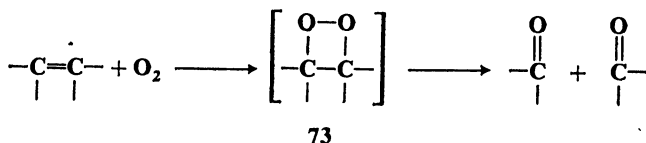
Как и в случае реакции 14-8, в реакцию вступает кислород не в основном состоянии (триплет), а в возбужденном синглетном

состоянии [588], поэтому взаимодействие представляет собой в действительности реакцию Дильса—Альдера (см. реакцию 15-47), причем синглетный кислород выступает как диенофил [589]:

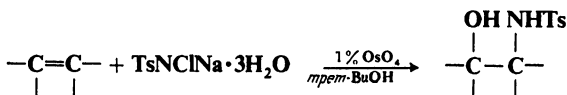


Как и реакция 15-47, такой процесс обратим.

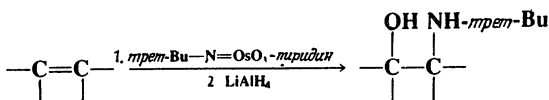
Ранее уже обсуждалось взаимодействие синглетного кислорода с олефинами, приводящее к гидропероксидам (реакция 14-8), но синглетный кислород может взаимодействовать с двойными связями и по-другому, давая диоксетановый интермедиат 73 [590], который обычно расщепляется на альдегиды или кетоны [591], но который все-таки удалось выделить [592].



15-39. Оксиминование (присоединение кислорода и азота). Тозиламино-гидрокси-присоединение



N-Тозилированные β-гидроаксипамины (которые легко гидролизуются до β-гидроксиаминов [593]) можно приготовить [594] при обработке алкенов тригидратом хлорамина Т [487]. В некоторых случаях выходы можно улучшить при использовании межфазного катализа [595]. По другой методике некоторые β-гидроксизамещенные алкиламины можно синтезировать при действии на олефин осмийсодержащих соединений типа *трет*-Бу—N=OsO₃ с последующим восстановительным расщеплением алюмогидридом лития получающихся осмиевых сложных эфиров [596]. Считается, что интермедиатом в реакции с хлораминотом Т является Ts—N=OsO₃. Другая реакция оксиминово-

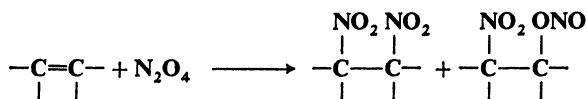


вания включает взаимодействие палладиевого комплекса олефина с вторичным или первичным амином с последующей обработкой тетраацетатом свинца или другим окислителем [597].

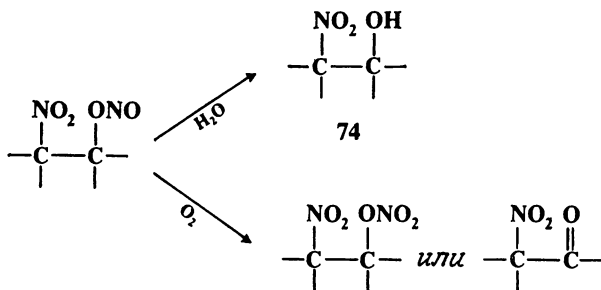
OS, 61, 85, 93.

15-40. Присоединение N_2O_4 и другие родственные реакции (присоединение двух атомов азота или азота и кислорода).

Динитро-присоединение; нитро-нитрозокси-присоединение



При обработке олефинов N_2O_4 в таких растворителях, как простые или сложные эфиры или алканы [598], получаются вицинальные динитросоединения и β -нитрозамещенные алкилнитриты [599]. Эта реакция успешно идет с олефинами и ацетиленами всех типов. Обычно образуются оба продукта. Динитросоединение, как правило, устойчиво, а сложный эфир весьма реакционноспособен. При добавлении воды или спирта он гидролизуется до β -нитрозамещенного спирта. В присутствии кислорода эфир окисляется либо до β -нитроалкилнитрата, либо до α -нитрозамещенного альдегида или кетона.



Нитрат вполне устойчив. Даже без внешнего добавления кислорода нередко обнаруживается некоторое количество нитрата или кетона. Следовательно, по этой реакции можно получать четыре типа продуктов, не считая нитрита.

Механизм реакции, по-видимому, свободнорадикальный [600]

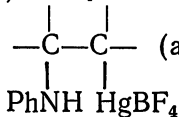
с первоначальной атакой NO_2 , дающей радикал $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{—C—C—NO}_2 \\ \cdot \quad | \end{array}$.

Этот радикал является интермедиатом в процессе образования продуктов обоих типов. В соответствии с этим нитрогруппа

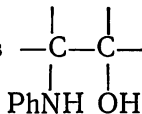
(в нитритных производных) оказывается в том положении, с которым соединено большее число атомов водорода. В отсутствие кислорода продуктом является β -нитрозамещенный нитрат $O_2NOCR_2CR_2NO$, и, вероятно, в этом случае N_2O_4 присоединяется по гетеролитическому механизму [601].

β -Нитрозамещенные спирты 74 можно также синтезировать косвенным методом путем присоединения ацетилнитрата $AcONO_2$ к двойным связям [602]. Получающийся β -нитрозамещенный ацетат гидролизуеться до спирта. В качестве побочных продуктов присоединения $AcONO_2$ образуются нитроолефины. Присоединение подчиняется правилу Марковникова, причем нитрогруппа присоединяется к наиболее гидрогенизированному атому углерода.

β -Аминоспирты получают обработкой олефина реагентом, приготовляемым из HgO , HBF_4 и анилина, что приводит к аминортутному соединению



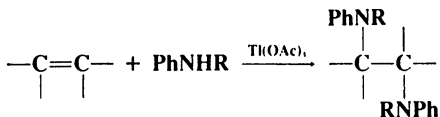
реакцию 15-8), которое затем превращается в



Использование спирта вместо воды приводит к соответствующему аминозэфиру.

OS, 50, 84.

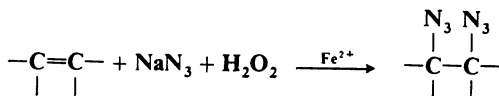
15-41. Диаминирование (присоединение двух атомов азота).
Ди(алкилариламино)-присоединение



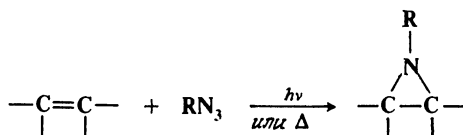
Первичные ($R=H$) и вторичные ароматические амины взаимодействуют с алкенами в присутствии ацетата таллия(II), давая с хорошими выходами вицинальные диамины [604]. Реакция не идет в случае первичных алифатических аминов. По другому методу диаминирование олефинов проводят действием соединений осмия R_2NOsO_2 и R_3NOsO ($R=трет-Bu$) [605], что аналогично методу с применением осмийсодержащих соединений, описанному при рассмотрении реакции 15-39. Вариант реакции 15-39, катализируемой комплексами палладия, распространен и на диаминирование [606]. Алкены можно диаминировать и косвенным путем [607] при обработке аминортутного

соединения, упоминавшегося при описании реакции 15-40, первичным или вторичным ароматическим амином [608].

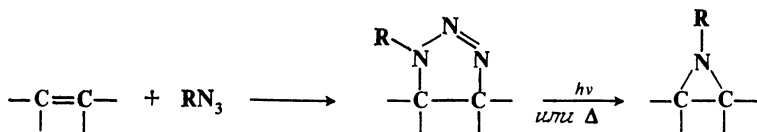
При действии азидата натрия и пероксида водорода в присутствии ионов железа(II) к двойным связям можно присоединить две азидные группы [609]:



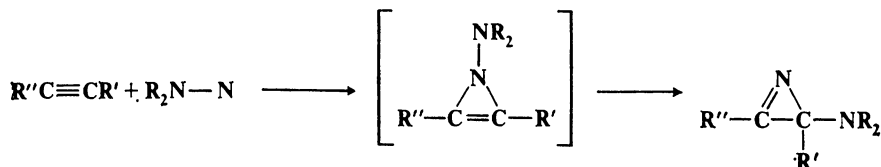
15-42. Образование азиридинов (присоединение азота).



Азиридины можно приготовить непосредственно из олефинов при фотолизе или термолизе смеси субстрата с азидом [610]. Реакция осуществлена для R=арил, циано, EtOOC и RSO₂, а также и для других групп R. Для реакции возможны по крайней мере два механизма. В одном из них азид превращается в нитрен (т. 1, гл. 5, разд. «Нитрены»), который присоединяется к двойным связям аналогично карбенам (реакция 15-49). Другой путь реакции представляет собой дипольное 1,3-присоединение (реакция 15-46), в результате чего образуется триазолин (его можно выделить), после этого происходит выброс азота (т. 4, реакция 17-49). Наиболее убедительные доказательства реализации этого пути получены для случаев, когда R—ацильные группы. Как обсуждалось в т. 1, гл. 5,

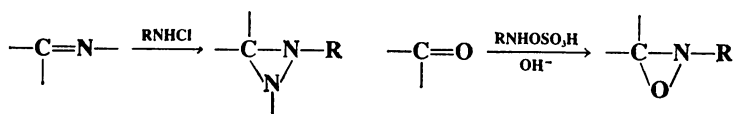


разд. «Нитрены», присоединение синглетных нитренов происходит стереоспецифично, а триплетных — нестереоспецифично. Субстраты Михаэля под действием дифенилсульфимида Ph₂SNH превращаются в соответствующие азиридины [611]. Показано, что аминонитрены R₂NN присоединяются к тройным связям, давая 1-азирины, которые получают при перегруппировке первоначально образующихся 2-азиринов [612]. Как и оксирены



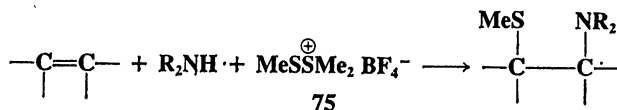
(реакция 15-37), 2-азирины неустойчивы, по-видимому, из-за того, что они антиароматичны.

Нитрены могут присоединяться и к ароматическим кольцам, давая продукты расширения цикла, аналогичные упоминавшимся в разделе, посвященном реакции 15-49 [613]. Нитреноиды могут также присоединяться к связям $C=N$ и $C=O$, давая диазиридины и оксазираны соответственно [614].



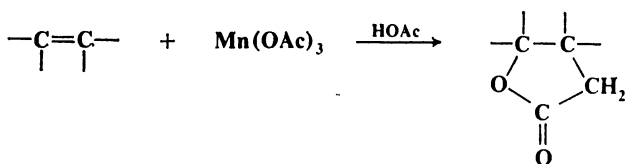
OS, 55, 114.

15-43. Азасульфенилирование (присоединение азота и серы). Диалкиламино-алкилтио-присоединение



Амино- и метилтиогруппы можно присоединить к двойной связи при действии тетрафторобората диметил(метилтио)сульфония (75) и аммиака или амина [615]. По-видимому, 75 атакует как электрофил, а амин — как нуклеофил. Реакция распространена и на другие нуклеофилы [616]: N_3^- , NO_2^- , CN^- , OH^- и OAc^- ; при этом получается продукт типа $MeS-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-A$, где A — это N_3 , NO_2 , CN , OH и OAc соответственно. При использовании в качестве нуклеофила Me_2SO получены (после присоединения диизопропилэтиламина) β -кетосульфиды $MeS-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}=O$. Все эти реакции характеризуются высокими выходами.

15-44. Превращение олефинов в γ -лактоны (присоединение кислорода и углерода).



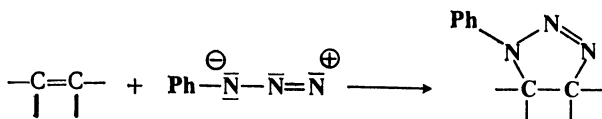
Олефины взаимодействуют с ацетатом марганца (III), давая γ -лактоны [617]. Реакция, вероятно, идет по свободнорадикальному механизму, включающему присоединение $\cdot\text{CH}_2\text{COOH}$ к двойной связи. Лактоны получены также при обработке олефинов α -бромозамещенными карбоновыми кислотами в присутствии в качестве катализатора перекиси бензоила [618], а также тетраацетатом свинца [619]. γ -Лактоны получают из олефинов и косвенными методами [620].

OS, 61, 22.

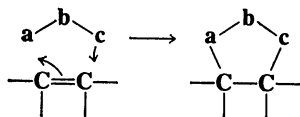
15-45. Присоединение альдегидов и кетонов (присоединение кислорода и углерода).

См. реакцию Принса (реакция 16-53) и реакции 16-54, 16-65 и 16-66.

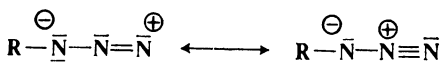
15-46. 1,3-Диполярное присоединение (присоединение кислорода, азота, углерода).



Азиды присоединяются к двойным связям, давая триазолины. Это лишь один пример из большой группы реакций ([2+3]-циклоприсоединение), в результате которых пятичленные гетероциклические соединения получают при присоединении 1,3-диполярных соединений к двойным связям [621]. В таких соединениях имеются три соединенных между собой атома a—b—c , из которых атом a обладает секстетом электронов на внешней электронной оболочке, а атом c — октетом, из которого по крайней мере одна пара неподелена. Реакцию можно изобразить следующим образом:



Поскольку соединения, один из атомов которых имеет шесть электронов на внешнем энергетическом уровне, обычно нестабильны, то система $a-b-c$ на самом деле является лишь одной из форм резонансного гибрида, и можно нарисовать минимум еще одну резонансную форму, например для азидов



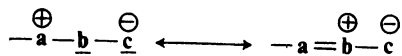
1,3-Диполярные соединения можно разделить на две основные группы:

1. Соединения, в которых в диполярной канонической форме атом, обладающий секстетом электронов, содержит двойную связь, а в другой канонической форме у этого атома находится тройная связь:



Если ограничиться вторым периодом периодической таблицы, то b может быть только азотом, a — углеродом или азотом, c — углеродом, кислородом или азотом. Следовательно, существует шесть типов таких соединений. К ним относятся приведенные выше азиды ($a=b=c=N$) и диазоалканы $R_2\overset{\ominus}{C}-\overset{\oplus}{N}=\overset{\oplus}{N}$.

2. Соединения, в которых в диполярной канонической форме у атома с секстетом электронов связь простая, а в другой канонической форме — двойная:



Здесь b может быть азотом или кислородом, a и c — азотом, кислородом или углеродом, но различных типов соединений всего 12, так как, например, соединение типа $N-N-C$ — это лишь иная форма соединения $C-N-N$. Примерами могут служить азоксисоединения:



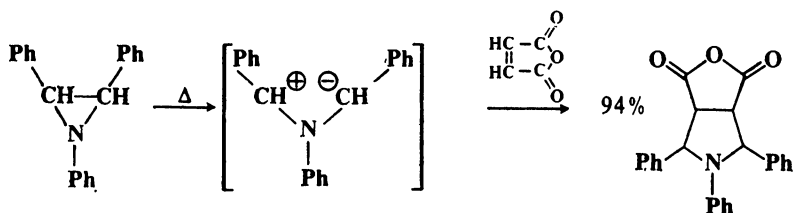
Из 18 систем (некоторые из них неустойчивы и их необходимо генерировать *in situ*) в реакцию введено по крайней мере 15. Однако присоединение проводилось не только к двойным

углерод-углеродным связям, но и к двойным связям других типов. 1,3-Диполярное присоединение не для всех олефинов происходит одинаково успешно. Наилучшие результаты достигаются для тех олефинов, которые представляют собой хорошие диенофилы в реакции Дильса — Альдера (реакция 15-47). Происходит стереоселективное *син*-присоединение, которое идет, по-видимому, по одностадийному синхронному механизму, проиллюстрированному выше [622]. Как и следует ожидать для механизма такого типа, изменение природы растворителя не оказывает значительного влияния на скорость реакции [623]. Простых правил ориентации для реакций 1,3-диполярного присоединения не существует. Сложная региоселективность была объяснена на основании расчетов МО [624].

Реакция 1,3-диполярного присоединения возможна и для тройных углерод-углеродных связей [625]. Например, из азидов получаются триазолы:

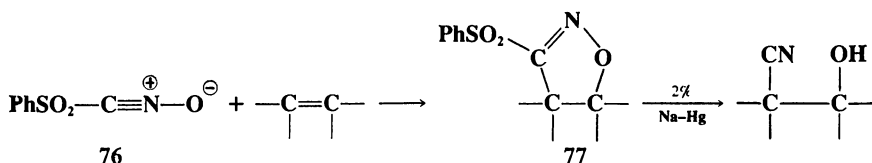


Реагент 1,3-диполярного присоединения в некоторых случаях можно генерировать *in situ* путем раскрытия подходящей трехчленной циклической системы. Например, азиридины присоединяются к активированным двойным связям, давая пирролидины [626]:

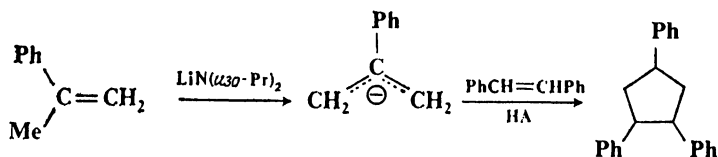


Азиридины присоединяются также к связям $\text{C}=\text{C}$ и другим ненасыщенным связям, включая $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}\equiv\text{N}$ [627]. В некоторых случаях происходит разрыв связи $\text{C}-\text{N}$ азиридина, а не связи $\text{C}-\text{C}$.

Присоединение нитрилоксида **76** (генерируемого *in situ* из бромooksима $\text{PhSO}_2\text{CBr}=\text{N}-\text{OH}$) к алкенам с последующим восстановлением получающегося аддукта **77** 2%-ной амальгамой натрия представляет собой метод присоединения CN - и OH -групп к двойной связи [628].



Известны случаи реакции [2+3]-циклоприсоединения, когда соединение, присоединяющееся к двойной или тройной связи, представляет собой не 1,3-диполярную молекулу, а анион с частичным отрицательным зарядом на обоих концах. Такие реакции называются *анионным 1,3-циклоприсоединением* [629]. Важным примером служит реакция, в которой в качестве аниона выступает аллильный карбанион, а в результате получается цикlopentan. Например, α -метилстирол присоединяется к стильбену при действии сильного основания — диизопропиламида лития [630].



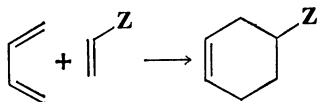
В данном случае реагент представляет собой аллильный анион [631]; однако сообщается и об аналогичных реакциях [2+3]-циклоприсоединения с участием аллильных катионов (см., например, [632]). При обработке аллилхлоридами и хлоридом цинка алкины превращаются в цикlopентены [633].

OS, V, 96, 127; 53, 59. См. также: OS, IV, 380; 58, 106.

В. Присоединение углерода к обоим атомам углерода двойной связи

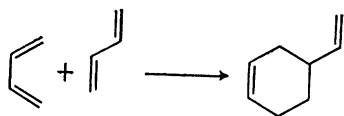
Реакции 15-47—15-51 представляют собой реакции циклоприсоединения [634].

15-47. Реакция Дильса — Альдера.

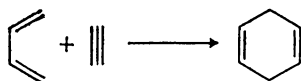


По реакции Дильса — Альдера происходит 1,4-присоединение олефина к сопряженному диену ([4+2]-циклоприсоединение) [635], поэтому в результате всегда получается шестичлен-

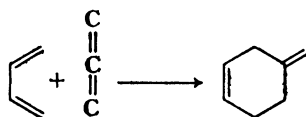
ный цикл. Соединение, содержащее двойную связь, называется *диенофилом*. Реакция проходит быстро и легко и находит очень широкое применение [635a]. Этилен и простые олефины — плохие диенофилы, но и с этими соединениями реакция идет. Большинство диенофилов представляют собой соединения типа $—C=C—Z$ или $Z—C=C—Z'$, где Z и Z' — группы CHO , COR , $COOH$, $COOR$, $COCl$, $COAr$, CN [636], NO_2 , [637], Ag , CH_2OH , CH_2Cl , CH_2NH_2 , CH_2CN , CH_2COOH , галогены или $C=C$ [638]. В последнем случае диенофил сам является и диеном:



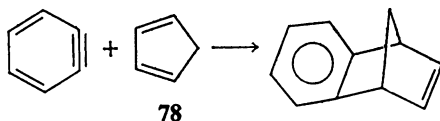
При взаимодействии двух диенов возможно образование смесей продуктов. Так, из бутадиена и изопрена $CH_2=CH-CMe=CH_2$ образуются все девять возможных аддуктов Дильса — Альдера, а также восьмичленные циклы и тримеры [639]. Особенно часто в качестве диенофилов применяют малеиновый ангидрид [640] и хиноны [641]. Диенофилами могут быть также соединения с тройными связями ($—C\equiv C—Z$ или $Z—C\equiv C—Z'$) [642]



а также аллены



Дегидробензолы, хотя их и невозможно выделить, действуют как диенофилы, поэтому диены можно использовать как ловушки для дегидробензолов [643], например:



78

Вместо этилена с низкой реакционной способностью можно использовать фенилвинилсульфон $PhSO_2CH=CH_2$ [644]. Группа $PhSO_2$ легко удаляется при действии амальгамы натрия после проведения циклизации. Аналогично синтоном ацетилена мо-

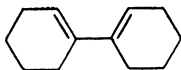
жет служить фенилвинилсульфоксид $\text{PhSOCH}=\text{CH}_2$ [645]. В этом случае продукт — сульфоксид — теряет группы PhSOH (т. 4, реакция 17-13).

Помимо соединений с кратными углерод-углеродными связями в качестве диенофилов могут выступать вещества, содержащие двойные или тройные связи иных типов; при этом получаются гетероциклические соединения. К таким связям относятся $\text{N}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $\text{O}=\text{N}$ и $-\text{C}=\text{O}$ [646] и даже (реакция 15-38) молекулярный кислород.

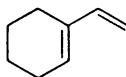
В реакцию вступают диены с открытой цепью, содержащие двойную связь в цикле (например, 78), циклические диены с экзо-двойной связью (например, 79) [647], диены, двойные связи которых находятся в соседних циклах (например, 80), а также диены, одна двойная связь которых расположена в цикле, а другая — в боковой цепи (например, 81). Субстраты не должны быть заморожены в трансoidной конформации (см. ниже).



79



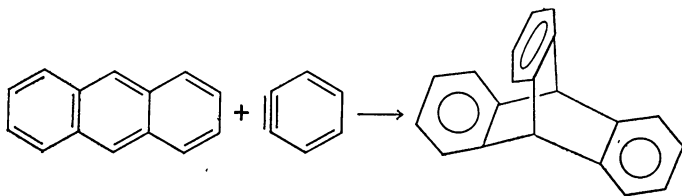
80



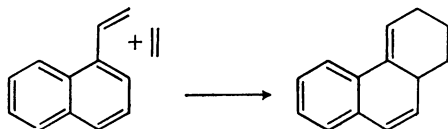
81

При этом не требуется каких-либо особых активирующих групп и почти все сопряженные диены вступают в реакцию с подходящими диенофилами [648].

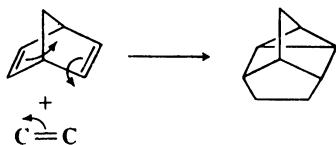
Ароматические соединения тоже могут проявлять свойства диенов [649]. Бензол чрезвычайно малореакционноспособен по отношению к диенофилам; сообщается, что лишь очень небольшое число диенофилов (один из них — дегидробензол) дает с ним аддукты Дильса — Альдера [650]. Нафталин и фенантрен также весьма устойчивы в этой реакции, хотя нафталин вступает в реакцию присоединения по Дильсу — Альдеру при высоком давлении [651]. Однако антрацен и другие соединения, содержащие по крайней мере три линейно конденсированных бензольных кольца, легко вступают в реакцию Дильса — Альдера. Весьма интересное соединение — триптицен — можно синтезировать по реакции Дильса — Альдера между антраценом и дегидробензолом [652]:



Одна двойная связь диена может быть частью ароматической системы, например:

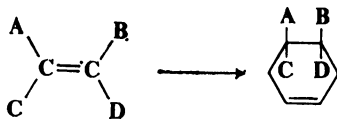


Показано, что даже стирол может реагировать таким образом [653]. Некоторые гетероциклические ароматические кольца (в частности, фурановые) также могут быть диенами в реакции Дильса — Альдера. В реакцию вступают также некоторые диены, сопряженная система которых содержит гетероатомы, например —C=C—C=O , O=C—C=O , N=C—C=N [646]. В случае как углеродных систем, так и систем с гетероатомами, «диен» может представлять собой сопряженный енин. При подходящей геометрии молекулы диен может и не быть сопряженным, например [654]:



Стереохимия реакций Дильса — Альдера имеет ряд аспектов [655].

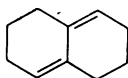
1. По отношению к диенофилу реакция обычно идет как стереоспецифичное *син*-присоединение; известно очень мало исключений [656]. Это означает, что группы, находившиеся в *цис*-положениях относительно друг друга в олефине, окажутся в *цис*-положении и в циклогексановом кольце:



2. Менее изучены реакции 1,4-дизамещенных диенов, но и здесь реакция происходит как стереоспецифичное *син*-присоединение. Так, *транс,транс*-1,4-дифенилбутадиен дает производные *цис*-1,4-дифенилциклогексена.

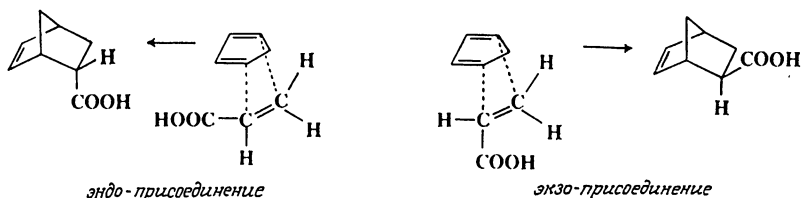
3. Диен должен быть в *цис*оидной конформации. Если он заморожен в *транс*оидной конформации, как, например, в субстрате 82, реакция не происходит. Диен либо должен быть за-

морожен в цисоидной конформации, либо должен иметь возможность принимать ее во время реакции.



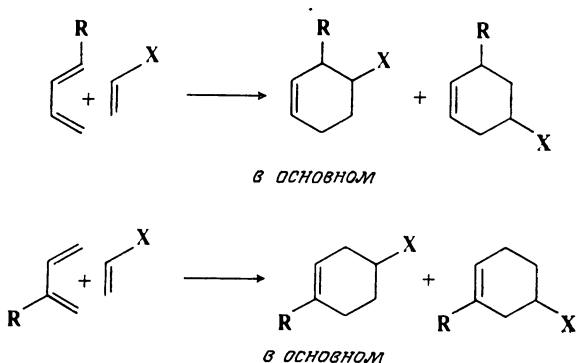
82

4. Для циклических диенов существуют две возможности присоединения несимметричных диенофилов. Под кольцом может оказаться либо более объемистая сторона диенофила (*эндо*-присоединение), либо менее объемистая его часть (*экзо*-присоединение):



В большинстве случаев происходит преимущественное *эндо*-присоединение, т. е. под кольцом оказывается та сторона олефина, которая имеет больший стерический объем; это утверждение, по-видимому, верно также для олефинов с открытой цепью. Однако известны исключения, и во многих случаях получаются смеси продуктов *экзо*- и *эндо*-присоединения [657].

При присоединении несимметричного диена к несимметричному диенофилу возможно образование двух продуктов (не считая стереоизомеров):



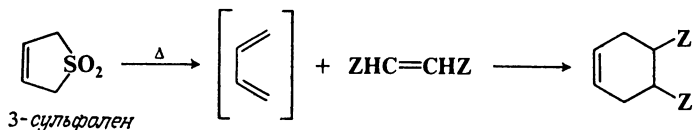
Хотя часто образуются смеси продуктов, один из них обычно доминирует [658], как указано на схеме выше. Такая региосе-

лективность, когда образование «орто»- и «пара»-продуктов оказывается более предпочтительным, чем «мета»-изомера, объяснена на основании расчетов МО [659].

Электронодонорные заместители в диене способствуют ускорению реакции, электроноакцепторные замедляют ее. Для диенофила справедливо обратное: электронодонорные группы снижают скорость реакции, а акцепторные группы повышают. Циклические диены, в которых двойные связи фиксированы в цисоидной конформации, обычно реагируют быстрее, чем соответствующие соединения с открытой цепью, которые приобретают цисоидную конформацию в результате вращения [660].

Из вышеизложенного становится очевидным, что по реакции Дильса — Альдера можно синтезировать множество интересных соединений, ряд из которых очень трудно получить иным образом.

Поэтому реакция оказалась чрезвычайно полезной. Конкуренными процессами могут быть полимеризация диена или диенофила, или обе реакции одновременно, а также 1,2-циклоприсоединение (реакция 15-48). Однако обычно выходы довольно высоки. Реакция не требует катализатора, хотя найдено, что кислоты Льюиса катализируют обычно те реакции Дильса — Альдера [661], в которых Z в диенофиле — это группы $C=O$ или $C=N$. Использование в качестве катализатора кислоты Льюиса обычно способствует увеличению как региоселективности (в приведенном выше смысле) [662], так и доли продукта *эндо*-присоединения [663]. Реакции Дильса — Альдера обычно обратимы и были использованы для защиты двойных связей [664]. Вместо бутадиена в реакции Дильса — Альдера удобнее использовать 3-сульфолен (последний представляет собой твердое вещество, тогда как бутадиен — газ) [665]. Бутадиен генери-



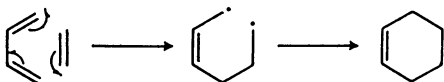
руется *in situ* по ретрореакции Дильса — Альдера (см. т. 4, реакцию 17-25).

Для реакции Дильса — Альдера рассматриваются обычно три механизма [666]. В механизме *a* образуется циклическое переходное состояние и реакция идет без образования интермедиата. Это согласованная реакция, протекающая в одну стадию. Согласно механизму *б*, один конец диена присоединяется к одному из положений диенофила, что приводит сначала к бирадикалу; на второй стадии происходит рекомбина-

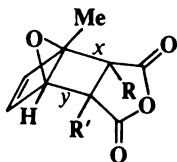
Механизм а:



Механизм б:



ция с циклизацией. Образующийся таким образом бирадикал должен быть синглетным, т. е. два неспаренных электрона должны иметь антипараллельные спины; обоснование этого аналогично приведенному в т. 1, разд. 5.11. Третий механизм (в, здесь не приведен) аналогичен механизму б, но акты образования первой и второй связи происходят в результате перемещения электронных пар, а интермедиат этого механизма представляет собой дион. Исследованию механизма реакции Дильса — Альдера посвящено много работ. Большая часть данных свидетельствует, что реакции Дильса — Альдера в основном идут по одностадийному механизму а с циклическим переходным состоянием [666а], хотя в некоторых случаях возможна реализация механизма с образованием бирадикала [667] и даже диона. Главные свидетельства в пользу механизма а заключаются в следующем. 1. Реакция стереоспецифична по отношению как к диену, так и к диенофилу. Свободные дирадикалы или дион, по-видимому, не способны сохранить конфигурацию. 2. Как правило, скорость реакций Дильса — Альдера очень мало зависит от природы растворителя. Это исключает возможность образования дионного интермедиата, так как полярные растворители способствуют ускорению реакций, в переходных состояниях которых возникают заряды. 3. Показано, что при распаде соединения 83 изотопный эффект k_I/k_{II} равен 1,00 в пределах ошибки опыта [668]. Если связь x разрывается до разрыва связи y , то обязательно должен быть вторичный изотопный эффект. Этот результат убедительно показывает, что разрыв связей x и y происходит одновременно. Эта



I: R=H, R'=D

II: R=D, R'=H

83

реакция обратна реакции Дильса — Альдера, а по принципу микроскопической обратимости механизм прямой реакции должен тогда включать одновременное образование связей x и y . Впо-

следствии аналогичный эксперимент был проведен и для прямой реакции [669], и был получен такой же результат. В пользу реализации механизма *a* имеются и другие доказательства (см., например, [670]). Однако тот факт, что реакция идет по согласованному механизму, не обязательно означает, что в переходном состоянии образование обеих новых σ -связей происходит в одинаковой степени. Вполне возможно, что процесс образования связи для одной связи происходит в большей степени, чем для другой [671].

Рассмотрение влияния электронодонорных и электроноакцепторных заместителей (см. выше) показывает, что диен выступает в качестве нуклеофила, а диенофил — в качестве электрофила. Однако такое положение может быть обращено. Перхлороциклопентадиен с циклопентеном взаимодействует лучше, чем с малеиновым ангидридом, а с тетрацианоэтиленом реакция не идет вообще, хотя последнее соединение обычно наиболее реакционноспособное из известных диенофилов. Из этого ясно, что указанный диен в реакциях Дильса — Альдера выступает в качестве электрофила [672].

Как уже говорилось, реакции Дильса — Альдера протекают быстро, и для их осуществления разработаны удобные методики. Резко отличается от этого внешне схожая димеризация олефинов, приводящая к циклобутанам (реакция 15-48); эта реакция, за исключением случаев фотохимического инициирования, дает очень плохие результаты. Фукуи, Вудвард и Гоффман показали, что такие резко контрастирующие результаты можно объяснить с помощью *принципа сохранения орбитальной симметрии* [673], согласно которому одни реакции оказываются разрешенными, а другие — запрещенными. Правила орбитальной симметрии (называемые также правилами Вудварда — Гоффмана) применимы *только к согласованным реакциям*, например к механизму *a*, и основываются на принципе, согласно которому реакции идут таким образом, чтобы в течение всего процесса поддерживалось максимальное связывание. Известен ряд способов применения принципа сохранения орбитальной симметрии к реакциям циклоприсоединения, три из которых используются чаще всего [674]. Мы рассмотрим здесь лишь два — метод граничных орбиталей и метод Мёбиуса — Хюккеля. Третий метод, называемый методом корреляционных диаграмм [675], менее удобен для применения, чем указанные два других.

Метод граничных орбиталей [676]

В применении к реакциям циклоприсоединения правило можно сформулировать следующим образом: *реакции разрешены, если при взаимодействии высшей занятой молекулярной*

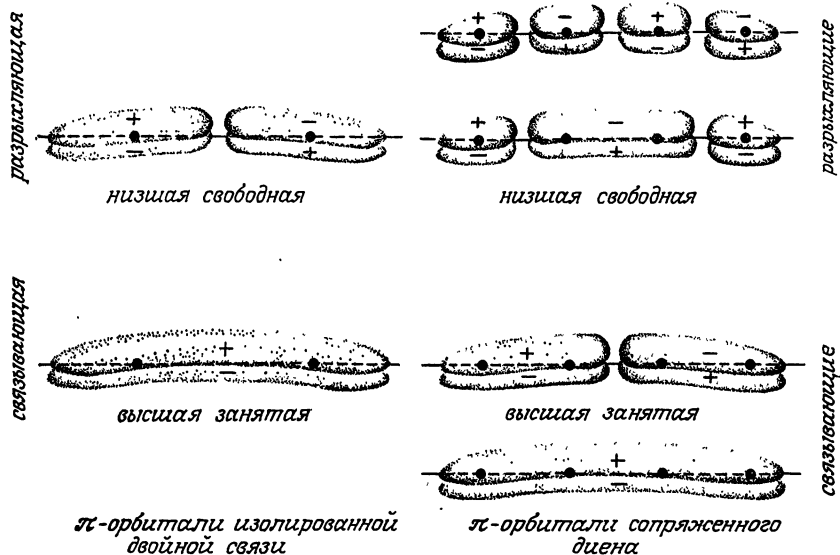
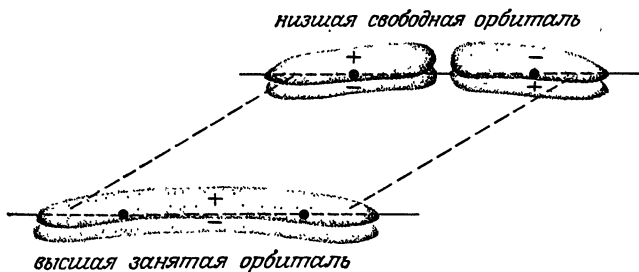


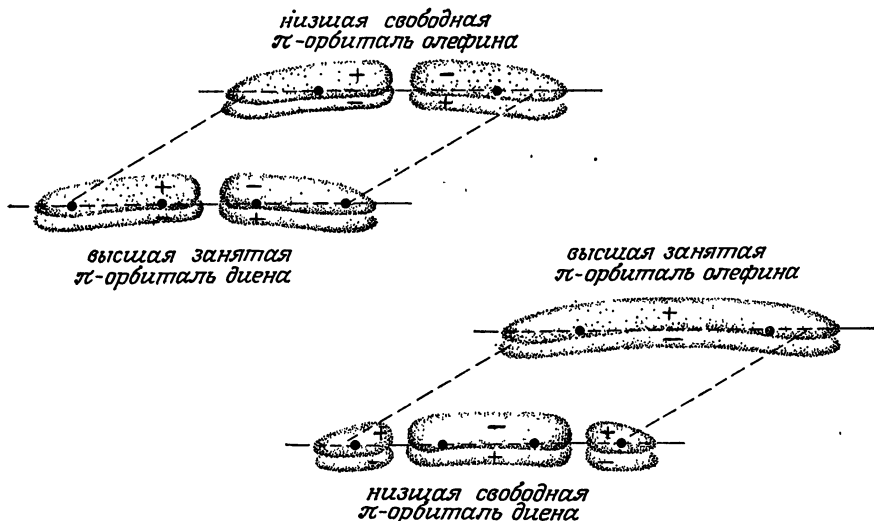
Рис. 15.1. Схематическое изображение π -орбиталей изолированной связи $C=C$ и сопряженного диена.

орбитали (ВЗМО) одного реагента с низшей свободной молекулярной орбиталью (НСМО) другого реагента перекрываются только доли одного знака: положительные — с положительными, а отрицательные — с отрицательными. Напомним, что у моноолефинов имеются две π -молекулярные орбитали (т. 1, разд. 1.4), а у сопряженных диенов — четыре (т. 1, разд. 2.2), как показано на рис. 15.1. Согласованная циклизация двух моноолефинов ($[2+2]$ -реакция) запрещена, так как при этом положительная доля орбитали должна перекрываться с отрицательной:

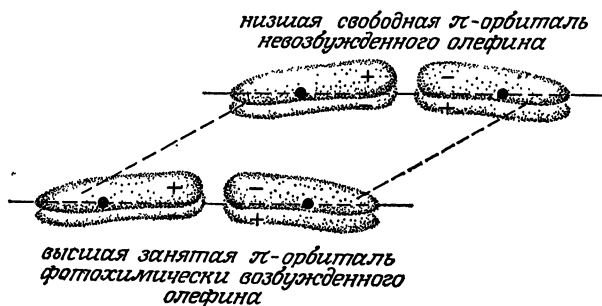


Реакция Дильса — Альдера ($[4+2]$ -присоединение) оказыва-

ется разрешенной при рассмотрении как ВЗМО диена и НСМО олефина, так и наоборот — НСМО диена и ВЗМО олефина:



Для фотохимических реакций циклизации правила обратны, поскольку в этих случаях, прежде чем произойдет взаимодействие, электрон переносится на вакантную орбиталь и тогда $[2+2]$ -реакция оказывается разрешенной:



а реакция $[4+2]$ -присоединения — запрещенной. В соответствии с принципом микроскопической обратимости обратные реакции подчиняются тем же правилам. И действительно, аддукты Дильса — Альдера расщепляются довольно легко, тогда как для расщепления циклобутанов, несмотря на дополнительное напряжение, требуются значительно более жесткие условия.



Рис. 15.2. Некоторые базисные наборы.

Метод Мёбиуса — Хюккеля [677]

По этому методу правила орбитальной симметрии связываются с правилом Хюккеля относительно ароматичности, которое обсуждалось в гл. 2. Правило Хюккеля, согласно которому циклическая электронная система, содержащая $4n+2$ электронов, является ароматической (а следовательно, стабильной), применимо, конечно, к молекулам в основных состояниях. При использовании принципа орбитальной симметрии мы имеем дело не с основным, а с переходным состоянием. В этом методе рассматриваются не сами молекулярные орбитали, а скорее p -орбитали до их перекрывания, приводящего к образованию молекулярных орбиталей. Такой набор p -орбиталей называется *базисным набором* (рис. 15.2). При рассмотрении возможности согласованной реакции орбитали базисного набора необходимо расположить в соответствии с положением, которое они займут в переходном состоянии. На рис. 15.3 это изображено для $[2+2]$ - и $[4+2]$ -циклоприсоединения. Затем следует обратить внимание на *обращение знака*. Из рис. 15.3 очевидно, что ни в одном из случаев обращения знака не происходит. Пунктирная линия на этом рисунке соединяет только отрицательные доли орбиталей. Системы без обращения знака или с четным числом таких обращений называются *системами Хюккеля*. Системы с нечетным числом инверсий знака называются *системами Мёбиуса* (по аналогии с лентой Мёбиуса, которая представляет собой математическую поверхность, изображенную на рис. 15.4). Мёбиусовские системы не вступают ни в одну из этих реакций, а примеры таких систем приведены в т. 4 (см. описание реакций 18-31 и 18-36).

Правило можно сформулировать следующим образом. *Термическая перициклическая реакция хюккелевской системы разрешена только в том случае, если общее число электронов равно $4n+2$. Термическая перициклическая реакция мёбиусовской системы разрешена в том случае, если общее число элект-*

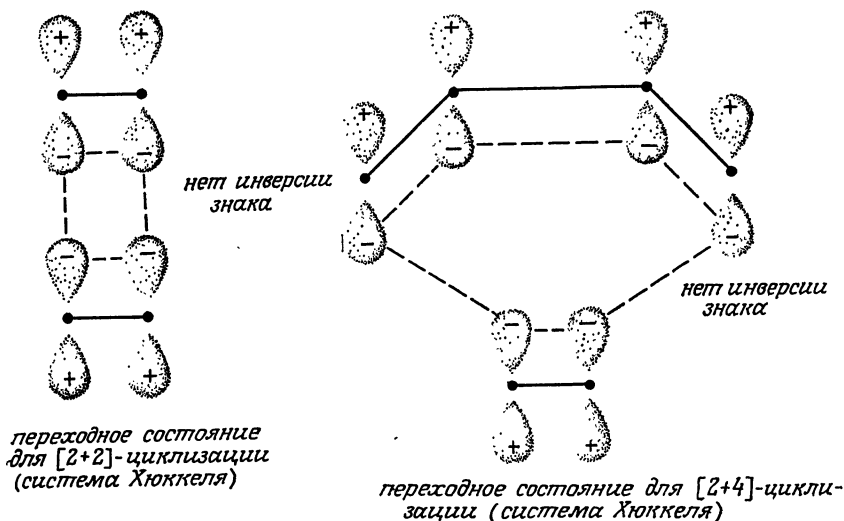


Рис. 15.3. Переходные состояния, иллюстрирующие правила Хюккеля—Мёбиуса для реакций циклоприсоединения.

ронов равно $4n$. Для фотохимических реакций эти правила обращаются. Поскольку реакции как $[4+2]$ -, так и $[2+2]$ -циклоприсоединения включают хюккелевские системы, то, согласно методу Мёбиуса — Хюккеля, термическая реакция разрешена в случае $[4+2]$ -циклоприсоединения, включающего 6 электронов, и запрещена для процесса $[2+2]$. И наоборот, фотохимический путь разрешен для реакции $[2+2]$ - и запрещен для $[4+2]$ -циклоприсоединения.

Отметим, что переходные состояния реакций $[2+2]$ и $[4+2]$ являются системами Хюккеля независимо от выбора базисного набора. Например, на рис. 15.5 показан другой возможный базисный набор, но и в этом случае число инверсий знака либо равно нулю, либо четно.

Таким образом, методы граничных орбиталей и Мёбиуса — Хюккеля (а также и метод корреляционных диаграмм) приводят к одинаковым выводам: разрешенными являются термическое $[2+4]$ -циклоприсоединение и фотохимическое $[2+2]$ -циклоприсоединение (и соответствующие обратные реакции раскрытия циклов), тогда как фотохимическое $[2+4]$ - и термическое $[2+2]$ -циклоприсоединение (и раскрытие цикла) запрещены. Применение тех же методов к другим реакциям показывает, что $[4+4]$ - и $[6+2]$ -циклизации и раскрытия цикла могут происходить только по фотохимическому пути, тогда как реакции типа

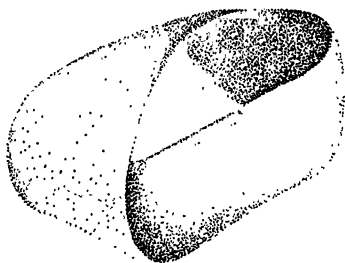


Рис. 15.4. Лента Мёбиуса. Такую ленту легко изготовить из полоски бумаги, свернув ее в кольцо и повернув перед склеиванием один конец полоски на 180° относительно другого.

$[6+4]$ и $[8+2]$ осуществимы только термически (см. реакцию 15-51). Как правило, термически разрешенными оказываются реакции циклоприсоединения, включающие $4n+2$ электронов, тогда как фотохимические процессы разрешены для систем с $4n$ электронами.

Еще раз следует подчеркнуть, что эти правила применимы только к реакциям циклоприсоединения, протекающим по механизму с циклическим переходным состоянием, т. е. к тем реакциям, в которых образование (или разрыв) двух σ -связей происходит примерно одновременно [678]. Это правило не относится к тем случаям, когда один акт образования (или разрыва) связи завершается до начала другого. Кроме того, подчеркнем, что факт разрешенности термической реакции Дильса—Альдера (механизм *a*) по принципу сохранения орбитальной симметрии не является доказательством того, что любая реакция Дильса—Альдера идет по этому механизму. Принцип указывает только, что такой путь реакции разрешен, но совсем не означает, что реакция обязательно следует по этому пути. Однако из этого принципа следует, что термическое $[2+2]$ -циклоприсоединение, при котором молекулы реагентов располагаются друг против друга [679], не может протекать через образование циклического переходного состояния, поскольку энергия активации таких процессов слишком высока (см., однако, ниже). Далее мы увидим (реакция 15-48), что такие реакции протекают в основном по двустадийным механизмам. Аналогично фотохимическое $[4+2]$ -циклоприсоединение известно, но тот факт, что оно нестереоспецифично, также указывает на осуществление двустадийного механизма с образованием бирадикала [680] (механизм *b* [681]).

Во всех приведенных рассуждениях предполагалось, что образование обеих новых σ -связей данной молекулы происходит с одной и той же стороны плоскости π -системы. Такой способ образования связи, называемый *супраповерхностным*, является наиболее естественным и почти всегда реализуется. Для обозначения такой геометрии используется подстрочный

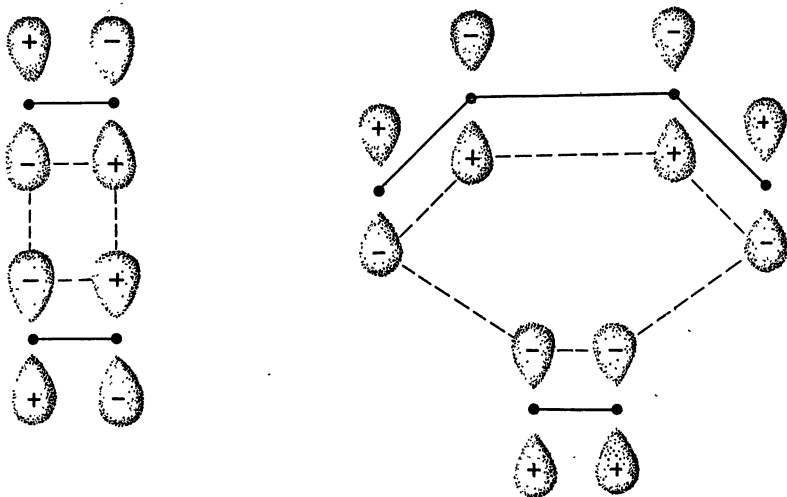
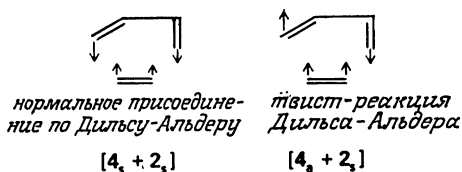
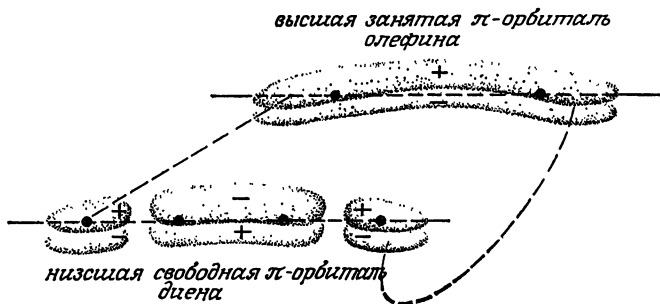


Рис. 15.5. Переходное состояние для реакций $[2+2]$ - и $[2+4]$ -циклоприсоединения с использованием других базисных наборов.

индекс s , и тогда обычная реакция Дильса—Альдера будет называться $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединением (подстрочный индекс π указывает, что в реакции участвуют π -электроны). Однако можно представить себе другую ситуацию, когда вновь образующиеся связи диена оказываются по разные стороны от плоскости π -системы, т. е. они направлены в противоположные стороны.

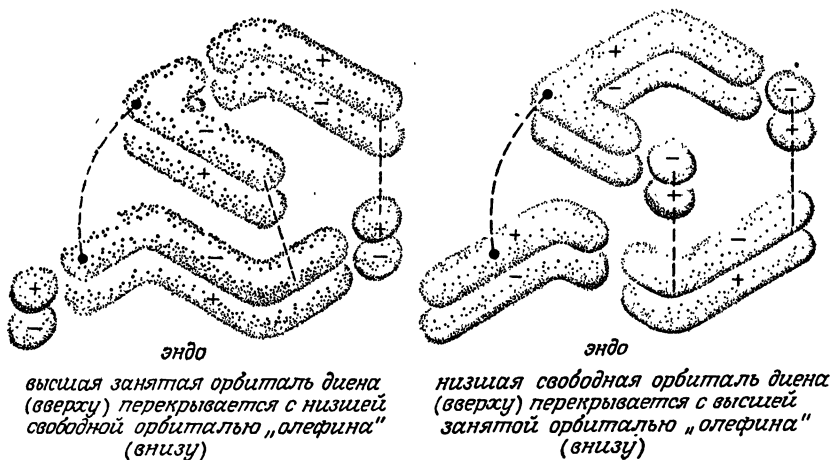


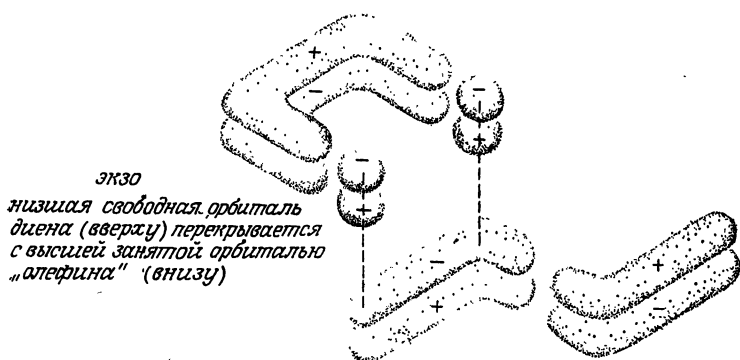
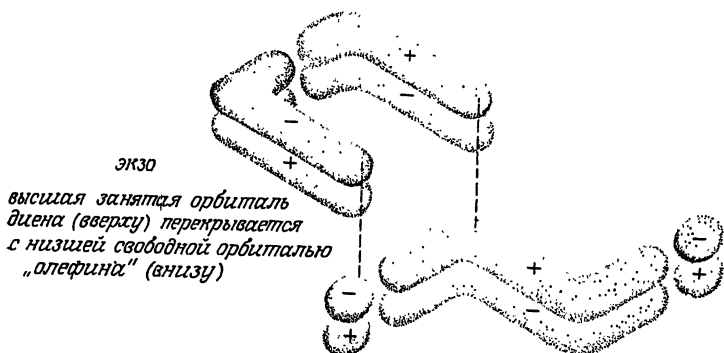
Такой тип ориентации образующихся связей называется *антартаповерхностным*, и реакция будет называться $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -циклоприсоединением (индекс a означает антартаповерхностный). Методом граничных орбиталей легко показать, что для такого процесса (а следовательно, и для обратной реакции раскрытия цикла) термический путь запрещен, а фотохимический разрешен. Так, для того чтобы прошла реакция $[\pi 4_a + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения, необходимо, чтобы при взаимодействии высшей занятой π -орбитали олефина с низшей свободной π -орбиталью диена происходило перекрывание долей разного знака: Поскольку при этом доли орбиталей одноименного знака не



перекрываются, то термическая реакция запрещена. Аналогично запрещенными будут термические реакции $[\pi 4_s + \pi 2_a]$ - и $[\pi 2_a + \pi 2_a]$ -циклизации, тогда как термические циклоприсоединения типа $[\pi 4_a + \pi 2_a]$ и $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ разрешены. Обратное верно для соответствующих фотохимических процессов. Конечно, антартаповерхностный подход чрезвычайно маловероятен для $[2+4]$ -циклизации [682], но образование циклов большего размера может следовать по этому пути; кроме того, в некоторых случаях такой механизм может реализовываться для термического $[2+2]$ -циклоприсоединения, для которого запрещен $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -путь (см. реакцию 15-48). Следовательно, запрещенность или разрешенность того или иного циклоприсоединения зависит от геометрии подхода реагирующих молекул друг к другу.

Соображения симметрии использовались также и для объяснения преимущественного *эндо*-присоединения [683]. $[4+2]$ -Циклоприсоединение двух молекул бутадиена может происходить с *экзо*- или *эндо*-стороны:

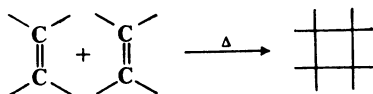




Очевидно, что независимо от того, происходит ли перекрывание ВЗМО диена с НСМО олефина или наоборот, *эндо*-ориентация стабилизируется дополнительным вторичным перекрыванием орбиталей [684] одноименного знака (пунктирные линии между жирными точками). В случае *экзо*-присоединения такая стабилизация отсутствует. Доказательством того, что вторичное перекрывание орбиталей служит причиной преимущественной *эндо*-ориентации, по крайней мере в некоторых случаях, служит следующее: применение аналогичных рассуждений к [6+4]-циклоприсоединению свидетельствует о том, что оно должно идти с преимущественной *экзо*-ориентацией, что и наблюдается в действительности (см., например, [685]). Однако это объяснение нельзя применить к *эндо*-ориентации, когда диенофил не имеет дополнительных π -орбиталей, поэтому предложен ряд альтернативных объяснений [686].

OS, II, 102; III, 310, 807; IV, 238, 311, 738, 890, 964; V, 60, 96, 414, 424, 604, 985, 1037; 50, 24, 36, 43; 58, 68, 163; 59, 71; 60, 41; 61, 147.

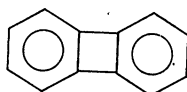
15-48. Димеризация олефинов.



Термическую реакцию между двумя молекулами олефина, приводящую к производным циклобутана ([2+2]-циклоприсоединение), можно провести с двумя одинаковыми или различными молекулами олефина, но такое превращение не является общим для олефинов [687]. Димеризация двух одинаковых молекул олефинов происходит в следующих случаях: для $\text{F}_2\text{C}=\text{CX}_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$ или F) и некоторых других фторированных алкенов (но не для $\text{F}_2\text{C}=\text{CH}_2$), для алленов (при этом получают производные 84) [688], для дегидробензолов (получаются производные бифенилена 85), для активированных олефинов (например, стирола, акрилонитрила, бутадиена) и для некоторых метиленициклопропанов [689]. Замещенные кетены димеризуются с образованием производных циклобутенона 86

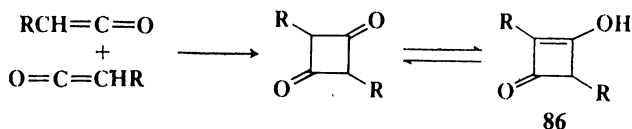


84



85

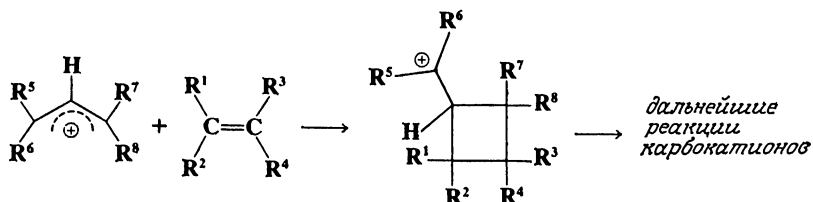
в качестве первоначальных основных продуктов, хотя сами кетены димеризуются иным образом, давая ненасыщенные β -лактоны (реакция 16-65) [690].



Различные олефины димеризуются следующим образом:

1. $\text{F}_2\text{C}=\text{CX}_2$ ($\text{X}=\text{F}$ или Cl) и особенно $\text{F}_2\text{C}=\text{CF}_2$ образуют циклобутаны со многими олефинами. Соединения этого типа даже с сопряженными диенами взаимодействуют, давая четырехчленные циклы, вместо того чтобы вступать в обычные реакции Дильса — Альдера [691].

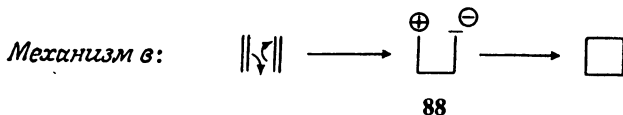
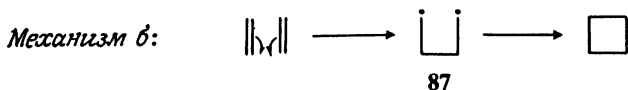
2. Аллены [692] и кетены [693] реагируют с активированными олефинами и алкинами. Кетены дают продукты 1,2-присоединения даже с сопряженными диенами [694]. Кетены могут присоединяться и к неактивированным олефинам, если реакция проводится достаточно долго [695]. Синтоном кетена в этой



Группы R^5 и R^6 должны быть алкильными. Если это не так, то идет [3+2]-циклоприсоединение.

Для реакций [2+2]-циклоприсоединения необязательно применение растворителей. Обычно их проводят при температуре 100—225°C под давлением, хотя реакции группы 5 происходят и в более мягких условиях.

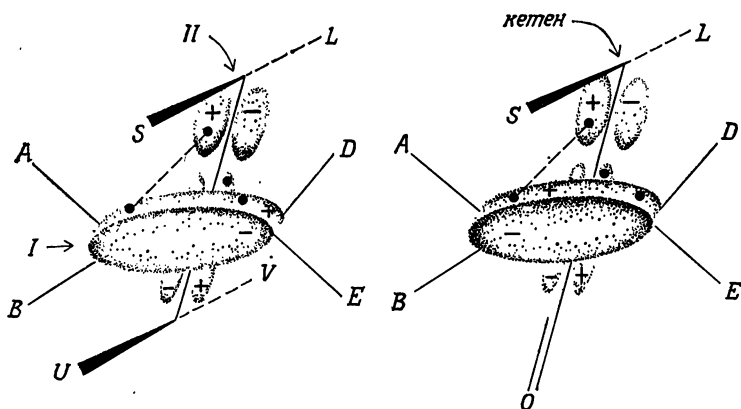
Реакция димеризации аналогична реакции Дильса — Альдера (по механизму, но не по диапазону применимости), и если в нее вводят диены, то реакция Дильса — Альдера может быть конкурентной, хотя взаимодействие большинства олефинов с диенами идет либо только как 1,2-, либо только как 1,4-присоединение. Для этой реакции предложено три механизма [707], которые аналогичны механизмам, предложенным для реакции Дильса — Альдера. Механизм *а* представляет собой согласованный перициклический процесс, механизмы *б* и *в* — это двустадийные процессы, включающие соответственно образование бирадикала 87 или диона 88 в качестве интермедиата. Как и в реакции 15-47, бирадикальный интермедиат должен быть синглетным. Рассматривая возможность реализации того или



иного механизма в каждом конкретном случае, следует ожидать, что механизм *в* будет чувствителен к изменению полярности растворителя, чего нельзя ожидать для механизмов *а* и *б*. Можно предположить также, что реакция, протекающая по механизму *а*, будет стереоспецифичной, а реакции, идущие по механизмам *б* и *в*, по-видимому, нестереоспецифичны, хотя

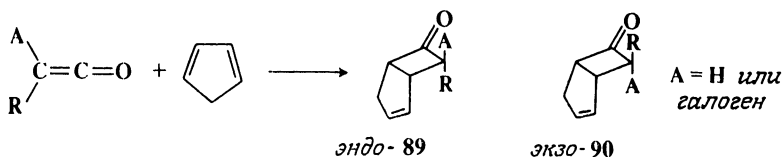
если вторая стадия этих процессов идет очень быстро, так что интермедиаты 87 или 88 не успевают совершить вращения вокруг вновь образовавшейся простой связи, то стереоспецифичность может наблюдаться. По энтропийным соображениям, такой быстрый процесс циклизации здесь более вероятен, чем в реакциях $[4+2]$ -циклоприсоединения.

Имеются доказательства того, что реакция может протекать по любому из этих трех механизмов в зависимости от структуры реагентов. Для большинства субстратов термический механизм $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения запрещен по правилам симметрии, а механизм $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -циклоприсоединения разрешен (см. описание реакции 15-47) и имеется много данных, согласно которым кетены и некоторые другие линейные молекулы с минимальным стерическим препятствием такому подходу могут и часто действительно реагируют по этому механизму [707a]. При $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -циклоприсоединении молекулы должны приближаться друг к другу так, чтобы положительная доля ВЗМО одной молекулы (I) перекрывалась с обеими положительными долями НСМО другой молекулы (II), даже если эти доли расположены с противоположных сторон узловой плоскости молекулы II.

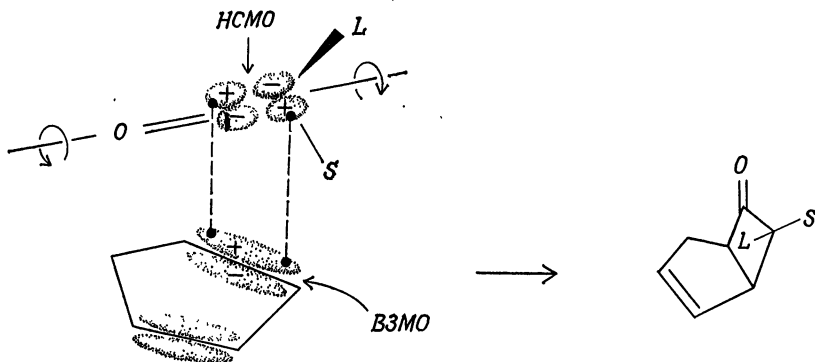


Геометрия такого подхода требует, чтобы группы S и U молекулы II выступали за плоскость молекулы I. Для обычных алкенов этого не обнаружено [708], но если молекула II представляет собой кетен, то у него нет группы, обозначенной U, поэтому $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -присоединение может происходить. Среди доказательств [709] в пользу этого механизма следующие: 1. Реакции стереоспецифичны [710]. 2. Образуется более затрудненный изомер. Так, при взаимодействии метилкетена и цикlopentadiена получается только *эндо*-продукт (89, A=H,

$R=CH_3$) [711]. И что еще более интересно, при обработке галогеноалкилкетенов $RXC=C=O$ циклопентадиеном отношение



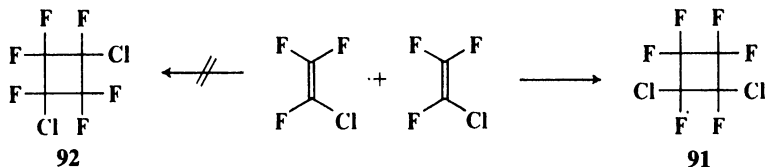
выходов *эндо*- и *экзо*-продуктов (89 и 90, A = галоген) в действительности существенно возрастало при переходе от метильной группы к изопропильной и *трет*-бутильной [712]! Следовало бы ожидать предпочтительного образования *экзо*-продуктов 90 в реакциях $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ -циклоприсоединения, где сближение реагентов происходит так, что молекулы находятся «лицом к лицу», но в $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -процессе при образовании *эндо*-продукта молекула кетена (которая по стерическим причинам приближается так, что к олефину направлена ее меньшая группа) должна скрутиться, как показано ниже (L — большая, S — меньшая группы) для того, чтобы произошло взаимодей-



ствие положительных долей орбиталей, а это приводит к перемещению большей группы в *эндо*-положение [713]. Экспериментально наблюдаемые результаты, когда количество *эндо*-изомера возрастало при увеличении стерического объема группы R, получили название «мазохистского» стерического эффекта, хотя, как уже было показано, именно этого и следует ожидать для реакции $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -циклоприсоединения. 3. При увеличении полярности растворителя наблюдается лишь

умеренное увеличение скорости [714]. 4. Реакция мало чувствительна к электронодонорным или электроноакцепторным заместителям [715]. Поскольку реакции циклоприсоединения алленов часто оказываются стереоспецифичными, то предполагается, что и они идут по механизму $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ [716], хотя данные для этих реакций более согласуются с бирадикальным механизмом *б* [717].

Механизм *б* с образованием бирадикалов наиболее важен для реакций с участием фторированных алкенов. Обычно они нестереоспецифичны [718] и нечувствительны к изменению природы растворителя. Еще одним свидетельством против образования диона служит факт получения продуктов сочетания типа «голова к голове» при димеризации несимметричных молекул. Так, при димеризации $F_2C=CFCl$ получается **91**, а не **92**. Если бы одна пара электронов смещалась раньше второй, то



следовало бы ожидать, что положительный конец одной молекулы будет атаковать отрицательный конец другой [719].

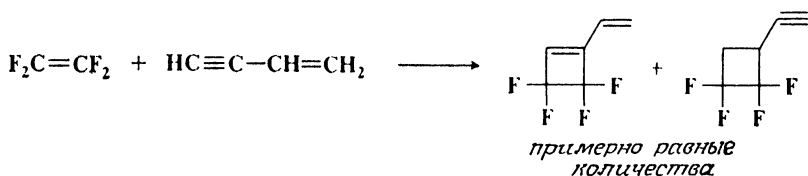
Сообщается, что дионный механизм *в* [720] осуществляется по крайней мере для некоторых реакций [721] категорий 4 и 5 [722], а также при димеризации некоторых кетенов [723]. Например, скорость реакции 1,2-бис(трифторометил)-1,2-дицианоэтена с этилвиниловым эфиром сильно зависит от полярности растворителя [724]. Некоторые из этих реакций нестереоспецифичны, а другие — стереоспецифичны [725]. Как уже указывалось, в последнем случае, вероятно, дионный интермедиат циклизуется прежде, чем произойдет вращение. Такие быстрые реакции циклизации более вероятны для диона, чем для бирадикала, что обусловлено притяжением разноименных зарядов. Другое свидетельство в пользу дионного механизма — это сильная зависимость скорости реакции от присутствия в молекуле электронодонорных или электроноакцепторных групп, а также то, что дионные интермедиаты удается уловить.

Реализация дионного или бирадикального механизма для данного олефина, помимо прочего, зависит от природы связанных с ним групп. Например, фенильные и винильные заместители в α -положении интермедиатов **87** или **88** способствуют стабилизации бирадикала, тогда как донорные заместители,

такие, как кислород или азот, делают благоприятным образование диона (они стабилизируют положительно заряженный конец молекулы) [726]. В таблице на с. 451 работы [726] показано, какой механизм более вероятен для [2+2]-циклоприсоединения различных пар олефинов.

Термическое расщепление циклобутанов [727] с образованием двух молекул олефина (*циклореверсия* [728] — реакция, обратная [2+2]-циклоприсоединению) происходит по бирадикальному механизму, а $[\sigma 2_s + \sigma 2_a]$ -путь не обнаружен [729] (подстрочные индексы σ означают, что в эту реакцию вовлечены σ -связи).

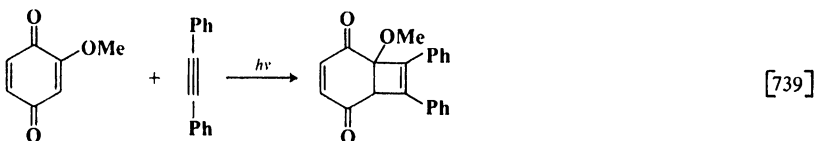
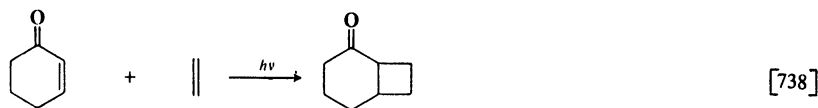
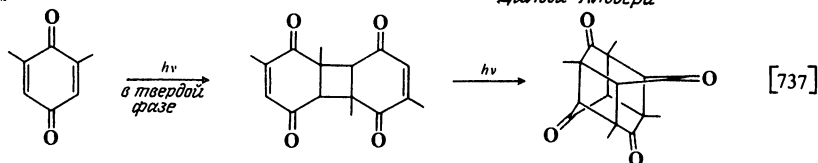
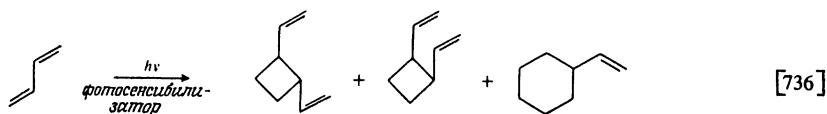
В некоторых случаях олефины присоединяются к тройным связям, давая циклобутены, примерно с той же скоростью, с какой происходит присоединение к двойным связям, например:



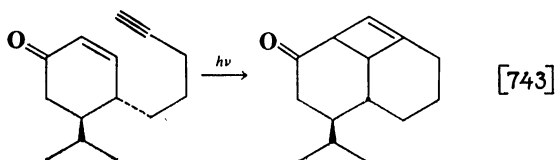
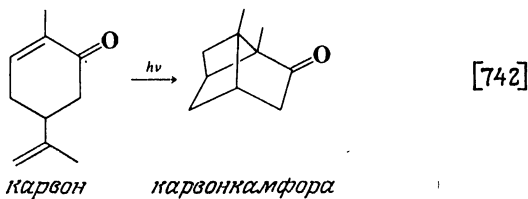
При присоединении ацетиленовых соединений к самим себе должно происходить образование циклобутадиенов, но этого не наблюдалось. Известны случаи, когда такие продукты перегруппировываются прежде, чем их удастся выделить (см. реакцию 15-50) [730]; кроме того, в присутствии подходящего координационного соединения циклобутадиен может получаться в виде комплекса (т. 1, разд. 2.14) [731].

И хотя термическое [2+2]-циклоприсоединение по существу ограничено приведенными выше случаями, многие (но, естественно, не все) олефины вступают в такие реакции *при фотохимическом возбуждении* (непосредственно или в присутствии фотосенсибилизатора; см. т. 1, разд. 7.6), даже если они не попадают в перечисленные выше категории [732]. Простые алкены поглощают в дальней УФ-области (т. 1, разд. 7.3), что вызывает экспериментальные трудности, хотя иногда эту проблему удается преодолеть при использовании подходящих фотосенсибилизаторов. В реакцию введены и простые алкены [733] (особенно такие напряженные, как циклопропены и циклобутены), но чаще реакцию проводят с сопряженными диенами [734], α,β -ненасыщенными кетонами [735], кислотами или их производными, а также хинонами, поскольку эти соединения в результате сопряжения поглощают при больших длинах волн (т. 1, разд. 7.3). Известны случаи как димеризации, так и смешанного присоединения. Ниже приведены некоторые при-

меры (см. также примеры в т. 1, разд. 7.7):



Возможны внутримолекулярные фотохимические реакции [2+2]-циклоприсоединения, если молекула содержит две соответствующим образом ориентированные двойные связи [740]. Один из примеров — циклизация димера хинона, описанная выше. Другие примеры приведены ниже.

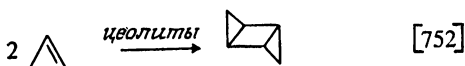
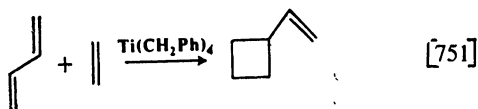


Ясно, что таким путем можно синтезировать многие молекулы, которые трудно получить иначе. Однако попытки циклизации такого рода не всегда оказываются удачными. Во многих случаях вместо желаемого продукта получаются полимерные или другие побочные продукты.

Возможно, что некоторые из этих фотохимических реакций циклоприсоединения идут по механизму $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ (что, конечно, разрешено правилами сохранения орбитальной симметрии); в тех случаях, когда это так, одна из молекул должна взаимодействовать в возбужденном синглетном состоянии (S_1), а вторая — в основном состоянии [744]. Нефотосенсибилизированная димеризация *цис*- и *транс*-2-бутена идет стереоспецифично [745], поэтому вероятно, что и в этих реакциях осуществляется механизм $[\pi 2_s + \pi 2_s]$. Однако в большинстве случаев с молекулой в основном состоянии взаимодействует молекула в триплетном возбужденном состоянии; при этом реализуется бирадикальный (а в определенных случаях и дионный) механизм. Фотосенсибилизированные реакции $[2\pi + 2\pi]$ -циклоприсоединения почти всегда проходит через триплетное состояние и, следовательно, через бирадикальный (или дионный) механизм.

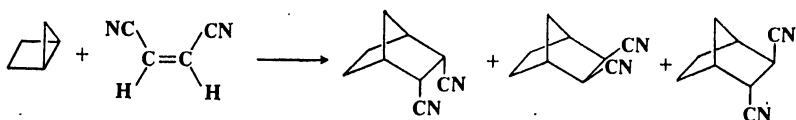
Фотохимический механизм с образованием бирадикала отличается от своего термического аналога. В термической реакции первоначально образующийся бирадикал должен быть синглетным, а в фотохимическом процессе происходит присоединение молекулы в триплетном возбужденном состоянии к субстрату, находящемуся в основном состоянии (которое, естественно, представляет собой синглет). Поэтому для сохранения спина [746] первоначально образующийся бирадикал должен быть триплетным, т. е. два электрона должны иметь одинаковый спин. Следовательно, вторая стадия этого механизма — стадия циклизации — не может осуществляться сразу же, так как новая связь не может образоваться при участии двух электронов с параллельными спинами, и время жизни бирадикала должно быть достаточно велико, чтобы в результате столкновений с окружающими молекулами произошла инверсия спина, после чего бирадикал циклизуется. Согласно этой схеме, реакция должна быть нестереоспецифична, что и обнаружено (см., например, [747]). По крайней мере некоторые из фотохимических реакций $[2+2]$ -циклоприсоединения идут через образование эксиплексных интермедиатов [748] [эксиплекс [749] — это возбужденный донорно-акцепторный комплекс (т. 1, разд. 3.1), который диссоциирует в основном состоянии; в этом случае один олефин является донором, а другой — акцептором].

Найдено, что некоторые реакции [2+2]-циклоприсоединения, которые не идут термически, удается провести и без фотохимического инициирования при использовании определенных катализаторов, обычно соединений переходных металлов [750]. Примерами могут служить следующие реакции:



Среди применяемых катализаторов отметим кислоты Льюиса [753] и фосфиновые комплексы никеля [754]. Некоторые реакции раскрытия циклобутановых колец тоже можно провести каталитически (т. 4, реакция 18-42). Роль катализатора не вполне ясна и может быть различной в разных случаях. Одна из возможностей заключается в том, что в присутствии катализатора запрещенная реакция становится разрешенной из-за координации катализатора с π - или σ -связями субстрата [755]. В таком случае, конечно, реакция будет идти как согласованный $[2_s+2_s]$ -процесс. Однако имеющиеся данные, по крайней мере для большинства случаев, более соответствуют несогласованным механизмам, включающим образование интермедиатов, содержащих σ -связь металл — углерод [756]. К примеру, такой интермедиат был выделен при катализируемой комплексами иридия димеризации норборнадиена [757].

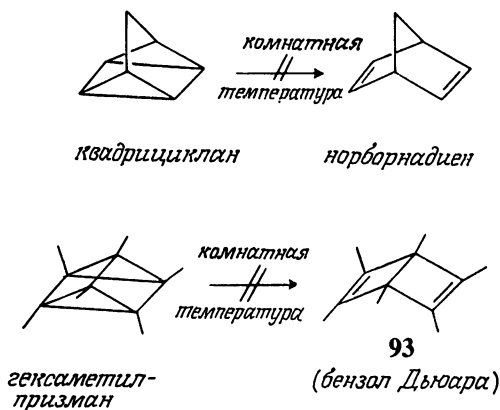
Термические реакции циклоприсоединения, приводящие к четырехчленным циклам, могут происходить также и между циклопропановым производным и алкеном или алкином [758], имеющими электроноакцепторные группы [759]. Эти реакции представляют собой $[\pi 2 + \sigma 2]$ -циклоприсоединение. Обычные циклопропаны в эту реакцию не вступают, но в нее введены такие напряженные системы, как бицикло[1.1.0]бутаны [760] и бицикло[2.1.0]пентаны.



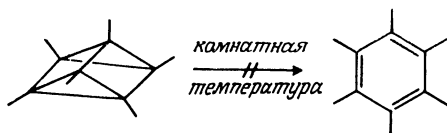
Например, бицикло[2.1.0]пентан взаимодействует с нитрилом малеиновой (или фумаровой) кислоты, давая все три изомера

2,3-дицианонорборнана, а также четыре других продукта [761]. Отсутствие стереоспецифичности и влияния растворителя на скорость указывает на осуществление бирадикального механизма. Сообщается также и о фотохимических [762] и катализируемых металлами [763] реакциях $[\pi 2 + \sigma 2]$ -циклоприсоединения.

При рассмотрении реакции 15-47 для объяснения того, почему одни реакции идут, а другие — нет, использовался принцип сохранения орбитальной симметрии. С помощью этого же принципа можно объяснить стабильность некоторых молекул, для которых характерно сильное напряжение. Например, квадрициклан и гексаметилпризман [764] термодинамически значительно менее стабильны (из-за более сильного напряжения), чем соответствующие изомерные диены — норборнадиен и гексаметилбицикло[2.2.0]гексадиен (93) [765]. И тем не менее первые два соединения могут неопределенно долго храниться при комнатной температуре, хотя не привлекая соображений



орбитальной симметрии, нелегко понять, почему не происходит простого перемещения электронов, что привело бы к более устойчивым диеновым изомерам. Причина заключается в том, что эти реакции должны включать превращение циклобутанового цикла в две двойные связи (процесс $\{\sigma 2 + \sigma 2\}$), а как мы уже видели, термический процесс такого рода запрещен правилами Вудварда — Гоффмана. Разрешен фотохимический путь этой реакции, поэтому не удивительно, что и квадрициклан и гексаметилпризман фотохимически можно превратить в соответствующие диены при комнатной или даже более низкой температуре [766]. Можно представить себе простые перемещения связей, с помощью которых гексаметилпризман можно превратить в гексаметилбензол, который, конечно, значительно более

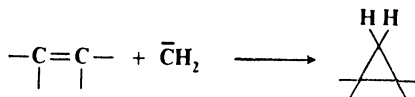


устойчив, чем гексаметилпризман или 93. Согласно расчетам, гексаметилбензол по меньшей мере на 90 ккал/моль более стабилен, чем гексаметилпризман. Тот факт, что гексаметилпризман не вступает в эту реакцию самопроизвольно, привел к сравнению призмана «со свирепым тигром, не способным вырваться из бумажной клетки» [767]. Однако корреляционная диаграмма этой реакции показывает [767], что такой процесс также запрещен по симметрии. Все три эти «запрещенные» реакции идут при нагревании, хотя в этих условиях вероятно осуществление бирадикального механизма (см., например, [768]).

Бицикло[2.2.0]гексадиены и призманы представляют собой валентные изомеры бензола [769]. Структура этих соединений, по существу, не отличается от предложенной в XIX веке для бензола. Призманы соответствуют формуле Ланденбурга, а бицикло[2.2.0]гексадиены — формуле Дьюара [770]. В т. 1, начало гл. 2, указывалось, что формулы Дьюара — это канонические формы (хотя и не вносящие большого вклада) бензола. И тем не менее они получены как индивидуальные соединения, в которых расположение ядер отличается от расположения ядер в бензоле [771].

OS, V, 54, 235, 277, 297, 370, 393, 424, 459, 528; 51, 133; 53, 30, 55, 43; 57, 113, 117; 58, 37; 61, 62. Обратная реакция описана в OS, V, 734.

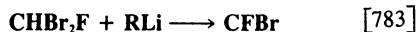
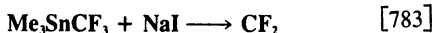
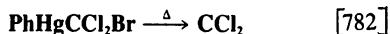
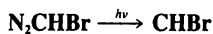
15-49. Присоединение карбенов и карбеноидов к двойным и тройным связям.



Карбены и замещенные карбены присоединяются к двойным связям, давая производные циклопропана ([2+1]-циклоприсоединение) [772]. Проведены реакции присоединения к двойным связям многих производных карбена, например PhCH, ROCH [773], MeOCCl [773a], Me₂C=C, C(CN)₂, но чаще всего взаимодействие проводят с самим карбеном CH₂, с галогено- и ди-галогенокарбенами [774] и с карбалкоксихарбенами [775] (генерируемыми из сложных эфиров диазоуксусной кислоты [776]). Осуществлено присоединение алкилкарбенов HCR к двойной

связи [777], но чаще они перегруппировываются, давая олефины (т. 1, разд. 5.12). Карбен можно генерировать любым из обычно применяемых способов (т. 1, разд. 5.12). Однако в большинстве реакций, в которых циклопропановое кольцо получается в результате обработки олефина «предшественником» карбена, свободные карбеновые интермедиаты не образуются. В некоторых случаях, например, в методике Симмонса — Смита (см. ниже) точно установлено, что реакция не включает участия карбенов, в других — на этот счет имеются сомнения. Поэтому для обозначения всех реакций, в которых двойная связь превращается в циклопропан как с действительным участием карбена или карбеноида (т. 1, разд. 5.12), так и без их прямого участия используется термин *перенос карбена*.

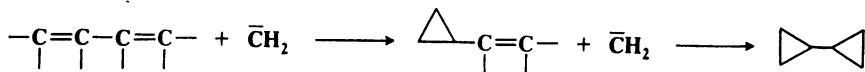
Сам карбен чрезвычайно реакционноспособен и приводит ко многим побочным реакциям, в частности к реакциям внедрения (т. 2, реакция 12-18), что приводит к значительному снижению выхода [778]. Если желательно провести присоединение в препаративных целях, свободный карбен никогда не используется, а обращаются к методике Симмонса — Смита или к другим методам, не включающим образование свободного карбена. Галогенокарбены менее активны, чем карбен; это взаимодействие проходит успешно, поскольку оно не осложнено реакциями внедрения [779]. Известно много методов [780] генерирования карбенов и карбеноидов для этой реакции. Ниже приведены некоторые из них. Большинство из них включает формальное α -элиминирование (первые две стадии механизма S_N1cB , т. 2, разд. 10.13):



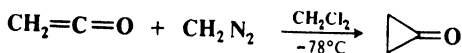
Взаимодействие $CHCl_3$ и OH^- часто проводят в условиях межфазного катализа [784]. Показано, что в реакции $PhCHCl_2$ с трет-БуОК получается карбеноид, но при проведении ее в присутствии краун-эфира (т. 1, разд. 3.2) получается свободный $PhCCl$ [785]. Следовательно, эта реакция может служить методом генерирования свободного карбена [786]. Дигалогеноциклопропаны — очень полезные соединения [787], которые можно восстановить в циклопропаны, при обработке магнием

или натрием они дают аллены (т. 4, реакция 18-3) или их можно превратить в ряд других продуктов.

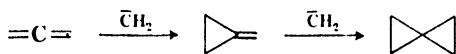
С помощью этой реакции в производные циклопропана можно превратить олефины всех типов (хотя в случае стерически затрудненных субстратов могут возникнуть осложнения) [788]. Даже тетрацианоэтилен, который очень малочувствителен к электрофильной атаке, реагируя с карбенами, дает производные циклопропана [789]. Реакции сопряженных диенов идут как 1,2-присоединение [790]:



Продуктами присоединения к второй связи являются производные дициклопропила [791]. 1,4-Присоединение наблюдается редко, о такой реакции сообщалось для случая присоединения $\text{C}(\text{CN})_2$ к циклооктатетраену [792]. Карбен присоединяется к кетону с образованием циклопропанона [793].

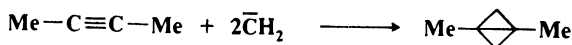


При взаимодействии карбенов с алленами получают циклопропаны с экзоциклическими связями [794]:

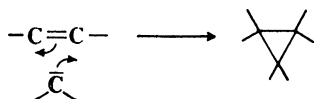


Последующее присоединение приводит к спиропентанам. По существу, циклы любого размера, содержащие экзоциклические двойные связи, можно превратить действием карбена в спироприсоединения [795].

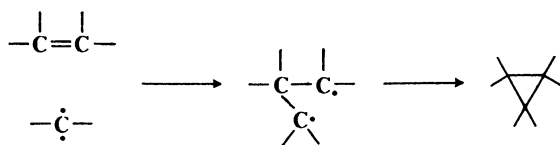
Алкины [796] реагируют с карбенами, давая циклопропены. В случае самого ацетилена первоначально получающиеся циклопропены выделить не удастся, поскольку они перегруппируются в аллены [797]. Циклопропенены (т. 1, разд. 2.14) получают гидролизом дигалогеноциклопропенов [798]. Оказалось возможным даже присоединение 2 молей карбена к алкину с образованием бициклобутана [799]:



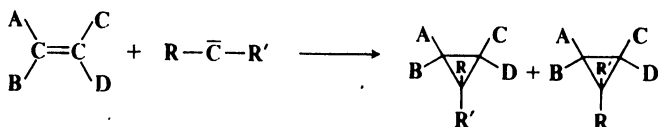
Большинство карбенов являются электрофилами, и в соответствии с этим электронодонорные заместители в олефине увеличивают скорость реакции, а электроноакцепторные — снижают ее [800], хотя диапазон относительных скоростей не очень велик [801]. Как уже обсуждалось в т. 1, разд. 5.11, карбены в синглетном состоянии (а это наиболее характерное для них состояние) дают продукты стереоспецифичного *син*-присоединения [802], по-видимому, по одностадийному механизму [803], аналогичному механизму *a* реакций 15-47 и 15-48:



Карбены в триплетном состоянии реагируют нестереоспецифично [804], вероятно, по бирадикальному механизму, аналогичному механизму *b* реакций 15-47 и 15-48:



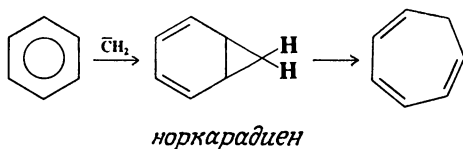
В случае карбенов и карбеноидов типа $R-C-R'$ стереохимия имеет еще один аспект [805]. При присоединении этих частиц к несимметричным олефинам возможно образование двух изомеров даже в том случае, если все четыре группы олефина сохраняют свою конфигурацию:



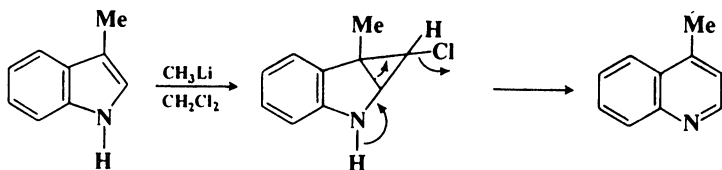
Тип преимущественно получающегося изомера зависит от природы групп R и R' , а также от метода генерирования карбена или карбеноида. Большинство исследований было выполнено для монозамещенных частиц ($R'=H$); было выяснено, что арильные группы предпочтительно оказываются с более замещенной стороны (*син*-присоединение), тогда для карбэтоксизамещенных карбенов обычно характерны процессы *анти*-присоединения. В случае R =галоген стереохимические предпочтения галогенокарбенов малы или вообще отсутствуют, тогда как галогенокарбеноиды дают предпочтительно *син*-присоединение.

Помимо этого, трудно сделать какие-либо простые обобщения. При использовании хиральных катализаторов [806] оптически активные циклопропаны синтезированы с высокой энантиоселективностью.

Карбены настолько реакционноспособны, что они присоединяются к «двойным связям» бензольного кольца. Продукты этой реакции обычно неустойчивы и перегруппировываются, что приводит к расширению цикла. Карбен взаимодействует с бензолом, давая циклогептатриен [807]:

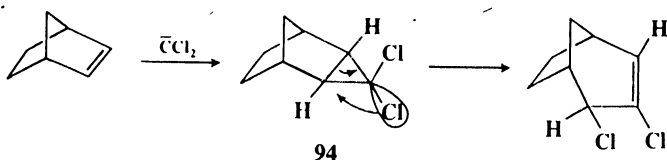


но не все карбены оказываются достаточно реакционноспособными, чтобы присоединяться к бензолу. Норкарадиеновый интермедиат в этом случае выделить невозможно [808] (он подвергается электроциклической перегруппировке; т. 4, реакция 18-31), хотя некоторые замещенные норкарадиены, например продукт присоединения $C(CN)_2$ к бензолу [809], были выделены [810]. В случае CH_2 основной побочной реакцией является внедрение и, например, из бензола получают толуол и циклогептатриен. Метод присоединения CH_2 к бензольным кольцам без использования свободного карбена заключается в каталитическом разложении диазометана в ароматическом соединении без растворителя под действием $CuCl$ или $CuBr$ [811]. С помощью этого метода достигаются более высокие выходы циклогептатриенов, причем реакция не сопровождается побочным образованием продуктов внедрения [812]. $CHCl$ достаточно активен для присоединения к бензолу, но дигалогенокарбены не присоединяются ни к бензолу, ни к толуолу; эта реакция происходит только с ароматическими соединениями с повышенной электронной плотностью. Из пирролов и индолов при расширении цикла под действием галогенокарбенов получают соответственно пиридины и хинолины [813], например:



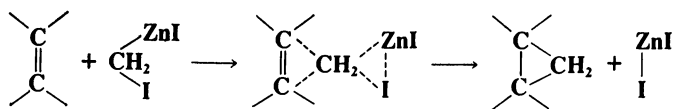
При этом иногда побочно происходит реакция расширения шестичленного кольца. Расширение цикла может происходить

даже с участием неароматических соединений, если движущей силой реакции служит снятие напряжения [814], например:



Напряжение в продукте 94 столь велико, что он перегруппировывается [815], хотя его все же удалось выделить [816].

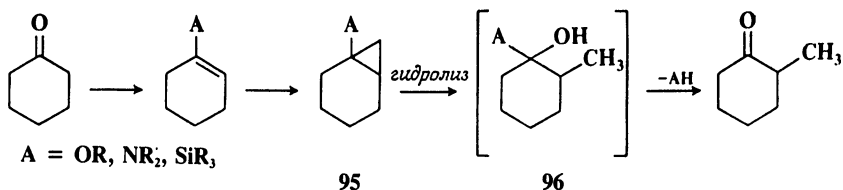
Как указывалось выше, использование свободных карбенов для присоединения к двойным связям не очень удобно, так как при этом образуется очень много побочных продуктов. Методика Симмонса — Смита приводит к тому же результату без участия в качестве интермедиата свободного карбена и без побочного образования продуктов внедрения [817]. По этой методике олефин обрабатывают CH_2I_2 и парой $\text{Zn}—\text{Cu}$, что с хорошими выходами приводит к производным циклопропана [818]. Известен ряд способов приготовления пары $\text{Zn}—\text{Cu}$ [819], из которых наиболее удобен способ, включающий нагревание цинковой пыли с CuCl в эфире в атмосфере азота [820]. Реакция также проводилась и с неактивированным цинком при действии ультразвука [821]. Атакующей частицей в этой реакции является цинкоорганический интермедиат, по-видимому, $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn} \cdot \text{ZnI}_2$. Этот интермедиат достаточно стабилен, чтобы можно было приготовить его растворы [822]. При обработке таких растворов иодом выделяется CH_2I_2 (т. 2, реакция 12-28), а при действии воды — CH_3I (т. 2, реакция 12-22). Происходит стереоспецифичное *син*-присоединение, и вероятна реализация согласованного механизма, возможно такого, как приведен ниже:



Как и в реакции со свободными карбенами, сопряженные диены по методике Симмонса — Смита дают продукты 1,2-присоединения [824], а из алленов получают метиленициклопропаны или спиропентаны. Альтернативный способ проведения реакции Симмонса — Смита заключается в обработке субстрата диодометаном или другим дигалогенометаном и Et_2Zn в эфире. При использовании RCHI_2 или AgCHI_2 вместо дигалогенометана

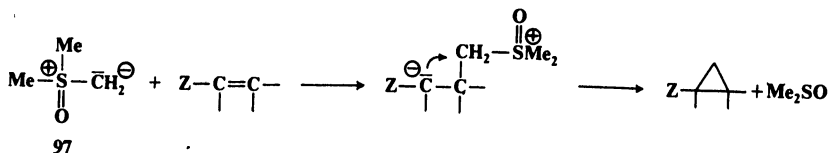
с помощью этого метода можно ввести RCH и ArCH [825]. В другом методе применяют *гем*-дигалогенид и медь [826]. Согласно еще одной методике, с помощью реагента $\text{CrFe}(\text{CO})_2-\text{CH}_2\text{SMe}_2+\text{BF}_4^-$ (Cr =циклопентадиенил) алкены превращаются в циклопропаны без участия свободного CH_2 [827]. Реагент $\text{CrFe}(\text{CO})_2\text{CH}(\text{Me})\text{SPh}$ позволил распространить эту реакцию и на перенос CHMe [828].

Реакция Симонса — Смита служит основой метода косвенного α -метилирования кетона [829]. Кетон (приведена иллюстрация для циклогексанона) вначале превращают либо в эфир енола, например, по реакции 16-6, либо в енамин (реакция 16-14), либо в силиловый эфир (т. 2, реакция 12-21). Применение затем реакции Симмонса — Смита приводит к производному норкарана **95**, которое затем расщепляется (присоедине-



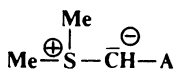
ние воды к циклопропановому кольцу), давая интермедиат **96**, теряющий ROH , RNH_2 или R_3SiH , в результате чего образуется метилированный кетон. Если в **95** $\text{A}=\text{OR}$, то расщепление проводят кислотным гидролизом; в случае $\text{A}=\text{SiR}_3$ — щелочным гидролизом [830], и если $\text{A}=\text{NR}_2$, то нейтральным гидролизом в водном метаноле при $150-170^\circ\text{C}$.

Олефины, вступающие в реакцию Михаэля (реакция 15-17), можно превратить в производные циклопропана под действием илидов серы [831]. Наиболее широко распространен диметил-оксосульфониевый метилид (**97**) [832], который часто используется для присоединения CH_2 к активированным двойным связям, но применяют и другие илиды серы, например **98** (A =ацил [833], карбэтокси [834]), **99** [835] и **100** [836], способные служить носителями групп CH_2A , CH — винил и CMe_2 соот-

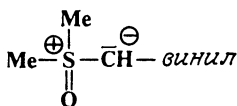


ветственно. Карбены CHR и CR_2 можно присоединить аналогичным образом при использовании некоторых азотсодержащих соединений. Например, для присоединения CHMe , циклопропи-

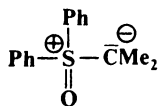
лидена и CMe_2 к активированным двойным связям можно использовать илиды [837] 101 и 102 и карбанион 103 [838].



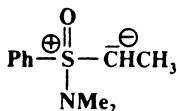
98



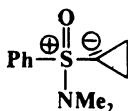
99



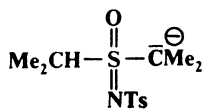
100



101



102



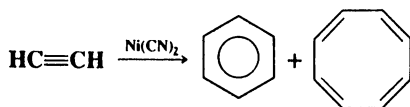
103

Аналогичные реакции проведены и с илидами фосфора [839]. Реакции с илидами представляют собой, конечно, нуклеофильное присоединение.

Многие замещенные циклопропаны получены обработкой олефинов соединениями типа HCWZX , где $\text{W}=\text{H}$, R , Ar , Cl или COOR , $\text{Z}=\text{COOR}$, CN или COAr , а $\text{X}=\text{Cl}$ или Br [840]. Эта реакция идет как *син*-присоединение.

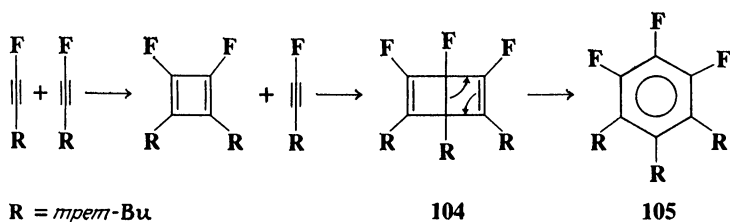
OS, V, 306, 855, 859, 874; 50, 94; 51, 60; 52, 132; 54, 11; 55, 12; 56, 32; 59, 113; 60, 6, 53; 61, 39.

15-50. Тримеризация и тетрамеризация алкинов.



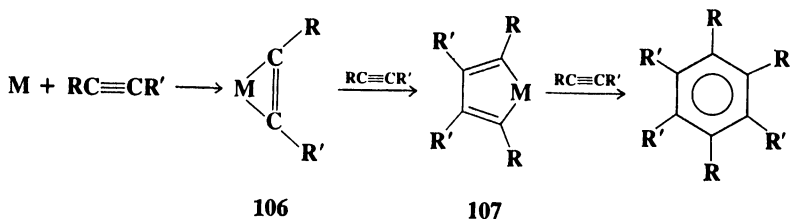
При нагревании ацетилен с цианидом никеля, другими соединениями никеля(0) или никеля(II), а также с аналогичными катализаторами образуются бензол и циклооктатетраен [841]. Правильный выбор катализатора позволяет увеличить выход того или иного продукта. Из замещенных ацетиленов получают замещенные бензолы. Эта реакция использовалась для получения сильно стерически затрудненных молекул. Тримеризацией диизопропилацетилена в присутствии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ или $\text{Hg}[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ получен ранее неизвестный гексаизопропилбензол [842]. Шесть изопропильных групп не вращаются свободно, а выстроены перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Еще более интересная реакция — это самопроизвольная (без катализатора) тримеризация *трет*- $\text{BuC}\equiv\text{CF}$, приводящая к 1,2,3-три-*трет*-бутил-4,5,6-трифторбензолу (105). Это первый случай

введения в бензольное кольцо трех соседних *трет*-бутильных групп [843]. На основании того факта, что присоединение происходит «голова к голове», можно предложить следующую вероятную схему:



В пользу этой схемы свидетельствует также и выделение продукта, бицикло[2.2.0]гексадиена (104).

В отличие от спонтанной реакции, каталитические процессы редко приводят к образованию 1,2,3-тризамещенных производных бензола из ацетиленов типа $\text{RC}\equiv\text{CH}$. Основной продукт — это обычно 1,2,4-тризамещенный изомер; в меньшем количестве получается 1,3,5-тризамещенный изомер и почти не образуется 1,2,3-изомер. Механизмы каталитических реакций до конца не выяснены, хотя считается, что реакция идет через координацию металла с тройной связью [844]. Однако, по крайней мере для некоторых случаев, показано, что взаимодействие включает образование трех- и пятичленных гетероциклических интермедиатов 106 и 107. Такие интермедиаты (где $\text{M}=\text{Rh}$, Ir или Ni) были выделены. При действии на них алкинов получают бен-

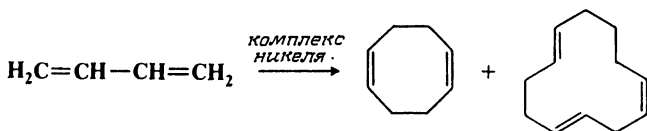


золы (см., например, [845]). Отметим, что такой механизм объясняет преимущественное образование 1,2,4-тризамещенного изомера.

Присоединение алкинов к алкинам без образования цикла см. реакцию 15-15.

OS, 61, 62.

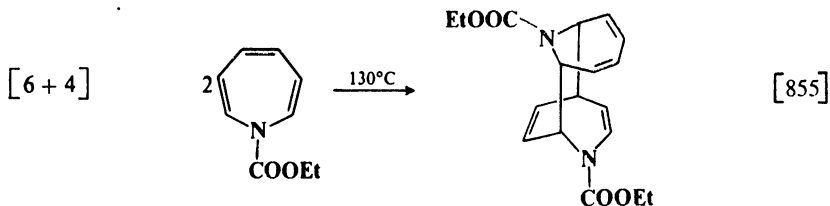
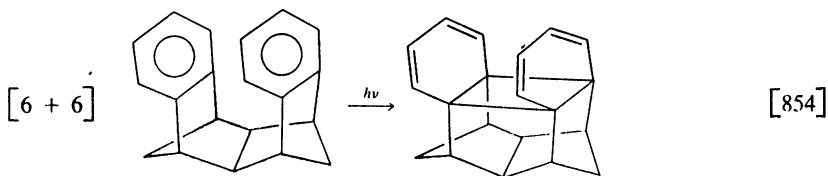
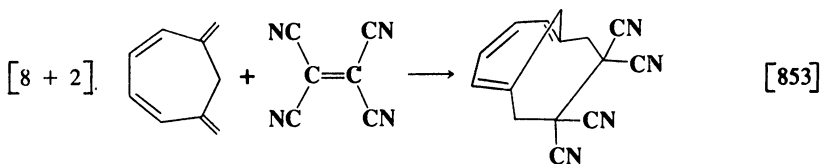
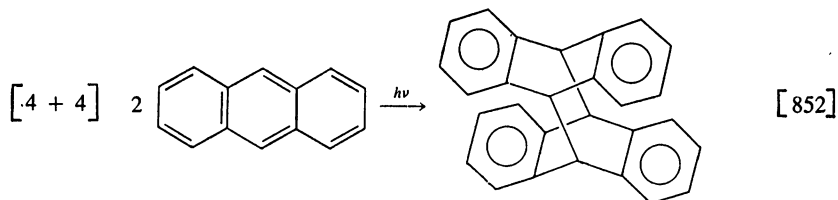
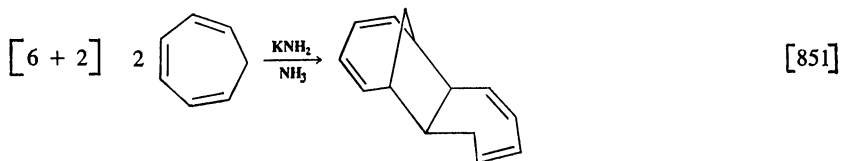
15-51. Другие реакции циклоприсоединения.



Сопряженные диены димеризуются и тримеризуются по положениям 1 и 4 (формально это реакции [4+4]- и [4+4+4]-циклоприсоединения) при обработке некоторыми комплексами или другими соединениями переходных металлов [846]. Так, из бутадиена получается 1,5-циклооктадиен и 1,5,9-циклодodeкатриен [847]. Соотношение выхода продуктов можно регулировать правильным выбором катализатора. Например, под действием $\text{Ni} : \text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}o\text{-Ph})_3$ происходит главным образом димеризация, тогда как $\text{Ni}(\text{циклооктадиен})_2$ приводит в основном к тримеризации. Продукты получаются не в результате непосредственной атаки положений 1 и 4 одной молекулы на положения 1 и 4 другой, а постадийно, по механизму, включающему образование комплексов металл—олефин [848]. Обработка смеси этилена и бутадиена подходящим соединением никеля дает 1,5-циклодекадиен, образующийся из двух молекул диена и одной молекулы олефина [849] ([4+4+2]-циклоприсоединение). Аналогично совместная циклизация бутадиена и алкинов приводит к 1,4,7-циклодекатриенам [850].

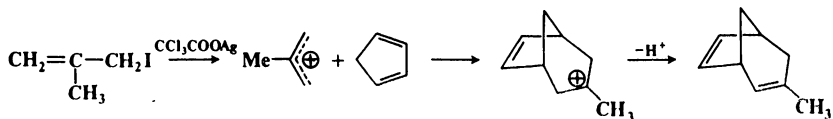
Как мы уже видели при рассмотрении реакции 15-47, по правилам Вудварда—Гоффмана для супраповерхностных согласованных реакций циклоприсоединения термический путь разрешен при наличии $4n+2$ электронов, а фотохимический — при $4n$ электронах. Более того, запрещенные реакции становятся разрешенными, если одна молекула реагирует антараповерхностно. На основании этого может показаться, что легко осуществить синтез многих циклов больших размеров. Однако, если должно образоваться кольцо, содержащее восемь или более атомов, согласованные механизмы, продолжая оставаться разрешенными по симметрии для упомянутых случаев, оказываются трудноосуществимыми из-за энтропийного фактора (два конца одной системы должны одновременно встретиться с двумя концами другой). Исключение составляют те случаи, когда один или оба реагента циклические — число возможных конформаций для таких молекул намного меньше. В литературе имеется ряд сообщений о реакциях циклоприсоединения как термических, так и фотохимических, приводящих к восьмичленным циклам и циклам больших размеров. Однако (помимо димеризации и тримеризации бутадиенов, упоминавшихся выше, для которых известно, что реализуется непосредственное

[4+4]- или [4+4+4]-циклоприсоединение) в большинстве случаев отсутствуют данные, на основании которых можно было бы решить, являются ли эти процессы согласованными или поэтапными. Примерами могут служить следующие реакции:



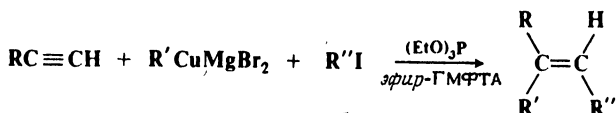
Супраповерхностное термическое присоединение аллил-катиона к диену ([4+3]-циклоприсоединение) разрешено по правилам Вудварда — Гоффмана (отметим, что ВЗМО аллил-катиона имеет ту же симметрию, что и ВЗМО простого алкена, поэтому следует ожидать, что эта реакция будет следовать тем же правилам, что и реакция Дильса — Альдера). Такие

реакции циклоприсоединения можно провести [856] при обработке диена аллилгалогенидом в присутствии подходящей соли серебра, например [857]:

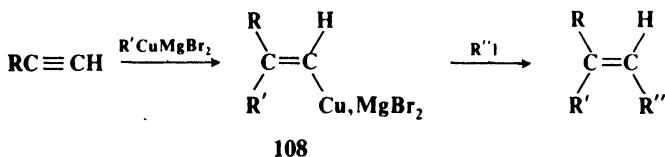


В эту реакцию в качестве диена был введен даже бензол [858]. OS, 58, 17; 60, 41.

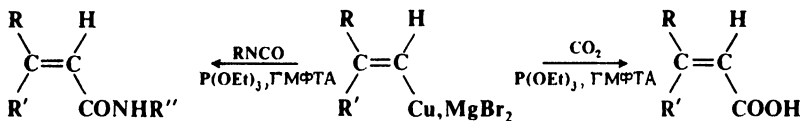
15-52. Присоединение двух алкильных групп к алкину. Диалкил-присоединение



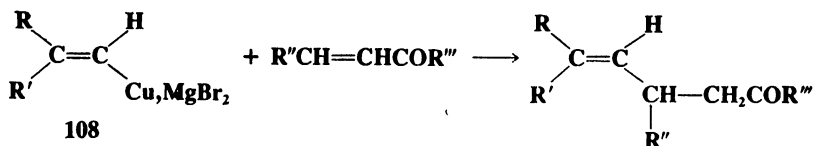
Две различные алкильные группы можно присоединить к терминальному алкину [859] в одну лабораторную стадию при действии реагента типа алкилмедь — бромид магния [860] и алкилиодида в системе эфир — ГМФТА, содержащей триэтилфосфит [861]. Происходит стереоселективное *син*-присоединение. Реакция, которая осуществлена для случаев первичных R' и первичных, аллильных, бензильных, винильных и α -алкоксиалкильных R'' , включает первоначальное присоединение алкилмедного реагента [862] с последующей реакцией сочетания (т. 2, реакция 10-88):



Сам ацетилен ($\text{R}=\text{H}$) вступает в реакцию не с указанным выше реагентом, а с R_2CuLi [863]. В присутствии алкилиодида винилмедный интермедиат 108 можно превратить в карбоновую кислоту действием CO_2 (см. реакцию 16-35) или в амид действием изоцианата (см. реакцию 16-37), причем обе реакции



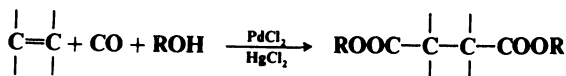
идут в присутствии ГМФТА и каталитических количеств триэтилфосфита [864]. Интермедиат 108 может также присоединяться к α,β -ненасыщенным кетонам, давая аддукты Михаэля [865]:



В реакцию вступают и сопряженные диены; при этом происходит общее 1,4-присоединение [866].

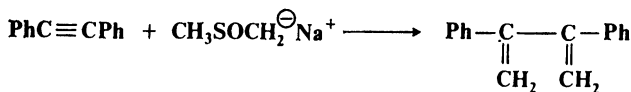
Аналогичные реакции, в которых две алкильные группы присоединялись к тройной связи, проводили с помощью триалкилаланов R_3Al в присутствии комплексов циркония в качестве катализаторов [867].

15-53. Дикарбалкоксилирование олефинов и ацетиленов. Дикарбокси-присоединение



Алкены превращают в сложные эфиры янтарной кислоты по реакции с монооксидом углерода, спиртом и хлоридом палладия в присутствии хлорида ртути (II) [868]. Присоединение идет главным образом как *син*-процесс. По аналогичной реакции из алкинов как терминальных, так и внутренних получают сложные эфиры замещенной малеиновой кислоты.

15-54. Превращение дифенилацетилена в бутадиен. Диметилен-диприсоединение



Дифенилацетилен взаимодействует с метилсульфинил-карбанионом, давая 2,3-дифенилбутадиен [869]. По-видимому, ни диапазон применимости, ни механизм этой реакции не исследовались.

OS, 50, 62.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Монографию см.: *de la Mare, Bolton*, Electrophilic Additions to Unsaturated Systems, 2nd ed., Elsevier, New York, 1982 (есть русский перевод: *Де ла Мар П., Болтон Р.* Электрофильное присоединение к ненасыщенным системам. Пер. с англ. — М.: Мир, 1968). Обзоры см.: *Вьюнов, Гунак*. — Усп. хим., 1981, 50, с. 273—295; *Schmid, Garratt*, in: *Patai*, The Chemistry of Functional Groups: Supplement A, pt. 2, pp. 725—912, Wiley, New York, 1977; *Freeman*, Chem. Rev., 75, 439—490 (1975); *Bolton*, in: *Bamford, Tipper*, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 9, pp. 1—86, American Elsevier, New York, 1973; *Dolbier*, J. Chem. Educ., 46, 342—344 (1969).
2. Обзор по стереохимии электрофильного присоединения к двойным и тройным связям см.: *Fahey*, Top. Stereochem., 3, 237—342 (1968). Обзор, посвященный синтетическому применению стереоселективных реакций присоединения, см.: *Bartlett*, Tetrahedron, 36, 2—72 (1980), pp. 3—15.
3. *Dewar*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 245—249 (1964) [*Angew. Chem.*, 76, 320—325]; *Heasley, Bower, Dougharty, Easdon, Heasley, Arnold, Carter, Yaeger, Gipe, Shellhamer*, J. Org. Chem., 45, 5150 (1980).
4. *Olah, Hockswender*, J. Am. Chem. Soc., 96, 3574 (1974); *Olah, Schilling, Westerman, Lin*, J. Am. Chem. Soc., 96, 3581 (1974).
5. Доказательства в пользу того или иного механизма AdE3 см., например, работы: *Hammond, Nevitt*, J. Am. Chem. Soc., 76, 4121 (1954); *Hammond, Collins*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4323 (1960); *Bell, Pring*, J. Chem. Soc. (B), 1966, 1119; *Pincock, Yates*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5643 (1968); *Fahey, Lee*, J. Am. Chem. Soc., 89, 2780 (1967); 90, 2124 (1968); *Fahey, Monahan*, J. Am. Chem. Soc., 92, 2816 (1970); *Fahey, Payne, Lee*, J. Org. Chem., 39, 1124 (1974); *Roberts*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 1374; *Pasto, Gadberry*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1469 (1978); *Naab, Staab*, Chem. Ber., 111, 2982 (1978); *Nordlander, Haky, Landino*, J. Am. Chem. Soc., 102, 7487 (1980); *Fukuzumi, Kochi*, Int. J. Chem. Kinet., 15, 249 (1983).
6. *McKenzie*, J. Chem. Soc., 101, 1196 (1912).
7. *Michael*, J. Prakt. Chem., 46, 209 (1892).
8. *Strating, Wieringa, Wynberg*, Chem. Commun., 1969, 907; *Olah*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 173—212 (1973), p. 207 [*Angew. Chem.*, 85, 183—225].
9. *Francis*, J. Am. Chem. Soc., 47, 2340 (1925).
10. *Fahey, Schneider*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4429 (1968). См. также: *Rolston, Yates*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1469, 1477, 1483 (1969).
11. *Buckles, Bader, Thurmaier*, J. Org. Chem., 27, 4523 (1962); *Heublein*, J. Prakt. Chem., [4] 31, 84—91 (1966). См. также: *Buckles, Miller, Thurmaier*, J. Org. Chem., 32, 888 (1967); *Heublein, Lauterbach*, J. Prakt. Chem., 311, 91 (1969); *Ruasse, Dubois*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1977 (1975).
12. *Pincock, Yates*, Can. J. Chem., 48, 3332 (1970).
13. Другие доказательства в поддержку этой концепции см.: *Pincock, Yates*, Can. J. Chem., 48, 2944 (1970); *Heasley, Chamberlain*, J. Org. Chem., 35, 539 (1970); *Dubois, Toullec, Barbier*, Tetrahedron Lett., 1970, 4485; *Dalton, Davis*, Tetrahedron Lett., 1972, 1057; *Wilkins, Regulski*, J. Am. Chem. Soc., 94, 6016 (1972); *Sisti, Meyers*, J. Org. Chem., 38, 4431 (1973); *McManus, Peterson*, Tetrahedron Lett., 1975, 2753; *Abraham, Monasterios*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 1446; *Bienvenue-Goets, Dubois*, Tetrahedron, 34, 2021 (1978); *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 5388 (1981); *Ruasse, Argile, Dubois*, J. Am. Chem. Soc., 100, 7645 (1978); *J. Org. Chem.*, 44, 1173 (1979); *Schmid, Modro, Yates*, J. Org. Chem., 45, 665 (1980); *Ruasse, Argile*, J. Org. Chem., 48, 202 (1983); *Kanska, Fry*, J. Am. Chem. Soc., 105, 7666 (1983).

14. В некоторых особых случаях было обнаружено стереоспецифическое *син*-присоединение Br_2 , причиной которого, вероятно, служит ион-парный механизм, приведенный выше в разд. 15.1. *Naae, J. Org. Chem.*, **45**, 1394 (1980).
15. *Fahey*, [2], pp. 273—277.
16. *Hassner, Boerwinkle, Levy, J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4879 (1970).
17. Обзоры, посвященные тирианиевым ионам, см.: *Dittmer, Patwardhan*, in: *Stirling, The Chemistry of the Sulphonium Group*, pt. 1, pp. 387—412, Wiley, New York, 1981; *Schmid, Top. Sulfur Chem.*, **3**, 102—117 (1977); *Mueller, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **8**, 482—492 (1969) [*Angew. Chem.*, **81**, 475—484]. До сих пор нет единого мнения о природе трехчленного цикла, содержащего серу, см.: *Smit, Zefirov, Bodrikov, Krimer, Acc. Chem. Res.*, **12**, 282—288 (1979); *Bodrikov, Borisov, Chumakov, Zefirov, Smit, Tetrahedron Lett.*, **1980**, 115. Обзор по тирианиевым ионам см.: *Capozzi, Lucchini, Modena, Rev. Chem. Intermed.*, **2**, 347—375 (1979).
18. *Puterbaugh, Newman, J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1611 (1959).
19. Обзор, посвященный присоединению HCl , см.: *Сергеев, Смирнов, Ростошичкова*. — *Усп. хим.*, **1983**, **52**, с. 455—482.
20. Другие доказательства см.: *Baliga, Whalley, Can. J. Chem.*, **42**, 1019 (1964); **43**, 2453 (1965); *Gold, Kessick, J. Chem. Soc.*, **1965**, 6718; *Corriu, Guenzet, Tetrahedron*, **26**, 671 (1970); *Simandoux, Torck, Hellin, Coussemant, Bull. Soc. Chim. France*, **1972**, 4402, 4410; *Bernasconi, Boyle, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6070 (1974); *Hampel, Just, Pisanenko, Pritzkow, J. Prakt. Chem.*, **318**, 930 (1976); *Chwang, Tidwell, J. Org. Chem.*, **43**, 1904 (1978); *Allen, Tidwell, J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3145 (1982).
21. *Kresge, Chiang, Fitzgerald, McDonald, Schmid, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4907 (1971); *Loudon, Noyce, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1433 (1969); *Schubert, Keeffe, J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 559 (1972).
22. *Bartlett, Sargent, J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1297 (1965); *Schmid, Garratt, Can. J. Chem.*, **51**, 2463 (1973).
23. См., например: *Anantakrishnan, Ingold, J. Chem. Soc.*, **1935**, 1396; *Swern*, in: *Swern, Organic Peroxides*, vol. 2, pp. 451—454, Interscience, New York, 1971; *Nowlan, Tidwell, Acc. Chem. Res.*, **10**, 252—258 (1977).
24. *Bartlett, Sargent*, [22]; *Riesz, Taft, Boyd, J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3724 (1957).
25. Например, см.: *Whitmore, Johnston, J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 5020 (1933); *Fahey, McPherson, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3865 (1969); *Bilke, Collin, Duschek, Höbold, Höhn, Pritzkow, Schmidt, Schnurpfeil, J. Prakt. Chem.*, **311**, 1037 (1969); *Бундель, Рябцев, Сорокин, Реутов*. — *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1969**, с. 1403; *Pocker, Stevens, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4205, (1969); *Staab, Wittig, Naab, Chem. Ber.*, **111**, 2965 (1978); *Stammann, Griesbaum, Chem. Ber.*, **113**, 598 (1980).
26. *Hammond, Nevitt*, [5]; *Hammond, Collins*, [5]. См. также: *Pasto, Meyer, Kang, J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2162 (1969); *Fahey, Monahan* [5]; *Pasto, Meyer, Lepeska, J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 1858 (1974).
27. *Collins, Hammond, J. Org. Chem.*, **25**, 911 (1960).
28. *Dewar, Fahey, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2245, 2248 (1963). Обзор по *син*-присоединению HX см.: [3].
29. *Becker, Grob, Synthesis*, **1973**, 789; см. также: *Marcuzzi, Melloni, Modena, Tetrahedron Lett.*, **1974**, 413; *Naab, Staab*, [5].
30. Обзоры, посвященные электрофильному присоединению к алкинам и включающие доказательства механизма, см.: *Rapport, React. Intermed. (Plenum)*, **3**, 427—615 (1983), pp. 428—440; *Stang, Rapport, Hanack, Subramanian, Vinyl Cations*, pp. 24—151, Academic Press, New York, 1979; *Stang, Prog. Phys. Org. Chem.*, **10**, 205—325 (1973); *Modena, Tonellato, Adv. Phys. Org. Chem.*, **9**, 185—280 (1971), pp. 187—231; *Richey*,

- Richey*, in: Olah, Schleyer, Carbonium Ions, vol. 2, pp. 906—922, Interscience, New York, 1970.
31. См., например: *Rau, Alcais, Dubois*, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 3336; *Bellucci, Berti, Ingrosso, Mastroilli*, Tetrahedron Lett., 1973, 3911.
32. Обзор см.: *Patai, Rappoport*, in: Patai, The Chemistry of Alkenes, vol. 1, pp. 469—584, Interscience, New York, 1964 (есть русский перевод: Химия алкенов. Пер. с англ./Под ред. С. Патаи.— Л.: Химия, 1968).
33. *Patai, Rappoport*, J. Chem. Soc., 1962, 377, 383, 392, 396; [32].
34. Обзор реакций присоединения к хинонам см.: *Finley*, in: Patai, The Chemistry of the Quinonoid Compounds, pt. 2, pp. 877—1144, Wiley, New York, 1974.
35. *Truce, Levy*, J. Org. Chem., 28, 679 (1963).
36. Например, *Truce, Levy*, J. Am. Chem. Soc., 83, 4641 (1961); *Зефиоров, Юрьев, Приказчикова, Быховская*.— ЖОХ, 1963, 33, с. 2153.
37. Обзор по нуклеофильному присоединению к тройным связям см.: *Mil-ler, Tanaka*, Sel. Org. Transform., 1, 143—238 (1970).
38. *Truce, Simms*, J. Am. Chem. Soc., 78, 2756 (1956); *Шостаковский, Чекулаева, Кондратьева, Лопатин*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 2217; *Théron, Vessière*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 2994; *Bowden, Price*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 1466, 1472; *Raunio, Frey*, J. Org. Chem., 36, 345 (1971); *Truce, Tichenor*, J. Org. Chem., 37, 2391 (1972).
39. *Truce, Goldhamer, Kruse*, J. Am. Chem. Soc., 81, 4931 (1959); *Dolfini*, J. Org. Chem., 30, 1298 (1965); *Winterfeldt, Preuss*, Chem. Ber., 99, 450 (1966).
40. *Грачева, Лаба, Кульбовская, Шостаковский*.— ЖОХ, 1963, 33, с. 2493; *Truce, Brady*, J. Org. Chem., 31, 3543 (1966); *Прилежаева, Васильев, Михалешвили, Богданов*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, с. 1922.
41. См. монографии по этому вопросу: *Huysen*, Free-Radical Chain Reactions, Interscience, New York, 1970; *Sosnovsky*, Free Radical Reactions in Preparative Organic Chemistry, Macmillan, New York, 1964. Другие книги, содержащие интересный материал на эту тему, см.: *Nonhebel, Waldon*, Free-Radical Chemistry, Cambridge University Press, London, 1974 (есть русский перевод: *Нонхель Д., Уолтон Дж.* Химия свободных радикалов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1977); *Pryor*, Free Radicals, McGraw-Hill, New York, 1965 (есть русский перевод: *Прайер У.* Свободные радикалы. Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1970). Обзоры см.: *Giese*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 753—764 (1983) [Angew. Chem., 95, 771—782]; *Amiel*, in: Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, pt. 1, pp. 341—382, Wiley, New York, 1983; *Abell*, in: Bamford, Tipper, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 18, pp. 111—165, Elsevier, New York, 1976; *Abell*, in: Kochi, Free Radicals, vol. 2, pp. 63—112, Wiley, New York, 1973; *Minisci*, Acc. Chem. Soc., 8, 165—171 (1975); *Julia*, in: Viehe, Acetylenes, pp. 335—354, Marcel Dekker, New York, 1969; *Elad*, Org. Photochem., 2, 168—212 (1969); *Schönberg*, Preparative Organic Photochemistry, pp. 155—181, Springer-Verlag, New York, 1968; *Walling, Huysen*, Org. React., 13, 19—149 (1963); *Stacey, Harris*, Org. React., 13, 150—376 (1963); *Cadogan, Perkins*, in: Patai, [32], pp. 585—632.
42. Обзоры по этим и другим свободнорадикальным реакциям циклизации см.: *Surzur*, React. Intermed. (Plenum), 2, 121—295 (1982); *Julia*, Acc. Chem. Res., 4, 386—392 (1972); Pure Appl. Chem., 40, 553—567 (1974); 15, 167—183 (1967); Rec. Chem. Prog., 25, 3—29 (1964); *Nonhebel, Walton*, [41], pp. 533—544; *Wilt*, in: Kochi, [41], vol. 1, pp. 418—446.
43. Обзор по стереохимии свободнорадикального присоединения см.: *Bohm, Abell*, Chem. Rev., 62, 599—609 (1962).
44. *Goering, Abell, Aycock*, J. Am. Chem. Soc., 74, 3588 (1952). См. также: *LeBel, Czaja, DeBoer*, J. Org. Chem., 34, 3112 (1969).

45. *Skell, Allen*, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5997 (1958).
46. *Goering, Larsen*, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2653 (1957); **81**, 5937 (1959). См. также: *Skell, Allen*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 5383 (1959); *Skell, Freeman*, J. Org. Chem., **29**, 2524 (1964).
47. *Abell, Piette*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 916 (1962). См. также: *Leggett, Kennerly, Kohl*, J. Chem. Phys., **60**, 3264 (1974).
48. *Benson, Egger, Golden*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 468 (1965); *Golden, Furuyama, Benson*, Int. J. Chem. Kinet., **1**, 57 (1969).
49. *Mislow, Hellman*, J. Am. Chem. Soc., **73**, 244 (1951); *Mislow*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2512 (1953).
50. *Kharasch, Kritchevsky, Mayo*, J. Org. Chem., **2**, 489 (1938).
51. *Nordlander, Owour, Haky*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 1288 (1979).
52. *Heasley, Hayse, McClung, Strickland, Heasley, Davis, Ingle, Rold, Ungermann*, J. Org. Chem., **41**, 334 (1976).
53. Обзор по свободнорадикальному присоединению к сопряженным диенам см.: *Афанасьев, Самохвалов*.— Усп. хим., 1969, **38**, с. 687—710.
54. Обзоры по присоединению к сопряженным енинам см.: *Петров*.— Усп. хим., 1960, **29**, с. 1049—1087; *Taylor*, Chem. Rev., **67**, 317—359 (1967), pp. 329—331.
55. Обсуждение см.: *Sandler, Karo*, Organic Functional Group Preparations, vol. 2, pp. 31—34, Academic Press, New York, 1971.
56. Табл. 15.1 заимствована из работы: *de la Mare*, Q. Rev., Chem. Soc., **3**, 126—145 (1949), p. 145. Табл. 15.2 заимствована из работы: *Dubois, Mouvier*, Tetrahedron Lett., **1963**, 1325. См. также: *Dubois, Mouvier*, Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 1426; *Grosjean, Mouvier, Dubois*, J. Org. Chem. Soc., **41**, 3869, 3872 (1976).
57. *Shelton, Lee*, J. Org. Chem., **25**, 428 (1960).
58. Обзор реакций присоединения к $F_2C=CF_2$ и другим фторолефинам см.: *Chambers, Mobbs*, Adv. Fluorine Chem., **4**, 51—112 (1965).
59. Обзор реакций присоединения к тетрацианоэтилену см.: *Dhar*, Chem. Rev., **67**, 611—622 (1967); *Cairns, McKusick*, Angew. Chem., **73**, 520—525 (1961).
60. Такие реакции могут идти в жестких условиях. Например, электрофильное присоединение к $F_2C=CFH$ можно провести в суперкислотных растворах [*Olah, Mo*, J. Org. Chem., **37**, 1028 (1972)], хотя $F_2C=CF_2$ в этих условиях не реагировал. Обзоры реакций электрофильного присоединения к фторолефинам см.: *Дяткин, Мочалина, Кнунянц*.— Усп. хим., 1966, **35**, с. 979—998; Fluorine Chem. Rev., **3**, 45—71 (1969); [58], pp. 77—81.
61. *Dickinson, Wiley, McKusick*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6132 (1960). Другой пример см.: *Atkinson, de la Mare, Larsen*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, **1983**, 217.
62. *Miller, Fried, Goldwhite*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3091 (1960).
63. *Friedman, Wall*, J. Org. Chem., **31**, 2888 (1966); *Ring, Tesoro, Moore*, J. Org. Chem., **32**, 1091 (1967).
64. *Shenhav, Rappoport, Patai*, J. Chem. Soc. (B), **1970**, 469.
65. Обзор см.: *Несмеянов, Рыбинская, Рыбин*.— Усп. хим., 1967, **36**, с. 1089—1116.
66. *Несмеянов, Рыбинская, Рыбин*.— Изв. АН СССР, сер. хим., **1961**, с. 2152.
67. Обзоры реакций ионного присоединения к тройным связям см.: in: *Patai, The Chemistry of the Carbon-Carbon Triple Bond*, Wiley, New York, 1978, статьи *Schmid*, pt. 1, pp. 275—341, *Dickstein, Miller*, pt. 2, pp. 813—955; *Winterfeldt*, in: *Viehe*, [41], pp. 267—354. Сравнение реакционной способности двойных и тройных связей см.: *Melloni, Modena, Tonellato*, Acc. Chem. Res., **14**, 227—233 (1981); *Allen, Chiang, Kresge, Tidwell*, J. Org. Chem., **47**, 775 (1982).
68. Обсуждение см.: *Daniels, Bauer*, J. Chem. Educ., **35**, 444 (1958); *De Young*,

- Ehrlich, Berliner*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 290 (1977); *Strozier, Caramella, Houk*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 1340 (1979).
69. Петров.— Усп. хим., 1960, **29**, с. 1049—1087.
70. *Melloni, Modena, Tonellato*, [67], pp. 686.
71. *Walsh*, Q. Rev., Chem. Soc., **2**, 73—91 (1948).
72. *Ng, Jordan, Krebs, Rüger*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 7414 (1982).
73. Тем не менее в некоторых реакциях присоединения к тройной связи предполагалось образование мостиковых ионов типа 18. См., например: *Pincock, Yates*, [12]; *Mauger, Berliner*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 194 (1972); *Bassi, Tonellato*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1973**, 669; *Schmid, Modro, Lenz, Garratt, Yates*, J. Org. Chem., **41**, 2331 (1976).
74. Обзор реакций присоединения к таким субстратам см.: *Winterfeldt*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 423—434 (1967) [Angew. Chem., **79**, 389—400]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, **6**, 243—279 (1971).
75. Обзоры, посвященные реакционной способности в свободнорадикальном присоединении, см.: *Tedder*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 401—410 (1982) [Angew. Chem., **94**, 433—442]; *Tedder, Walton*, Tetrahedron, **36**, 701—707 (1980).
76. *Giese, Lachhein*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 768 (1982) [Angew. Chem., **94**, 780].
77. *Butler, Gupta, Ng, Nyberg*, J. Chem. Soc., Chem. Commun, **1980**, 596.
78. *Bolze, Eierdanz, Schlüter, Massa, Grahn, Berndt*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **21**, 924 (1982) [Angew. Chem., **94**, 927].
79. Обсуждение правила Марковникова см.: *Isenberg, Grdinic*, J. Chem. Educ., **46**, 601 (1969); *Grdinic, Isenberg*, Intra-Sci. Chem. Rep., **4**, 145—162 (1970).
80. Это графически продемонстрировано при прямой обработке стабилизированных ионов бромония нуклеофилами: *Dubois, Chrétien*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 3506 (1978).
81. *Myhre, Andrews*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7595, 7596 (1970).
82. Обзор по ориентации в свободнорадикальных реакциях присоединения см.: *Tedder, Walton*, Tetrahedron, **36**, 701—707 (1980); *Adv. Phys. Org. Chem.*, **16**, 51—86 (1978); *Acc. Chem. Res.*, **9**, 183—191 (1976). См. также: *Giese* [41]; *Tedder*, J. Chem. Educ., **61**, 237 (1984).
83. Утверждается, что такая региоселективность обусловлена электронным эффектом: *Poblet, Canadell, Sordo*, Can. J. Chem., **61**, 2068 (1983).
84. Обсуждение см.: *Beckwith*, Tetrahedron, **37**, 3073—3100 (1981); *Verhoeven*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **99**, 143 (1980).
85. *Beckwith, Easton, Serelis*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 482.
86. Обзоры, посвященные реакциям присоединения к алленам, см.: *Smadja*, Chem. Rev., **83**, 263—320 (1983); in: *Landor, The Chemistry of Allenes*, vol. 2, Academic Press, New York, 1982, статья *Landor, Jacobs, Hopf*, pp. 351—577; *Stang, Rappoport, Hanack, Subramanian*, [30], pp. 152—167; *Blake*, in: *Patat, The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, pt. 1, pp. 342—357, Wiley, New York, 1980; *Modena, Tonellato*, [30], pp. 215—231; *Richey, Richey*, [30], pp. 917—922; *Caserio*, Sel. Org. Transform., **1**, 239—299 (1970); *Taylor*, [54]; pp. 338—346; *Масров, Кучеров*.— Усп. хим., 1967, **36**, с. 553—586; *Griesbaum*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **5**, 933—946 (1966) [Angew. Chem., **78**, 953—966]; *Петров, Федорова*.— Усп. хим., 1964, **33**, с. 3—27.
87. Доказательства справедливости этого утверждения см.: *Okuyama, Izawa, Fueno*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6749 (1973).
88. *Bianchini, Guillemonat*, Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 2120; *Pittman*, Chem. Commun., **1969**, 122; *Poutsma, Ibarbia*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 440 (1971).
89. Обзор см.: *Jacobs*, in: *Landor*, [86], vol. 2, pp. 399—415.
90. *Griesbaum, Oswald, Quiram, Naegele*, J. Org. Chem., **28**, 1952 (1963).

91. См., например: *Byrd, Caserio*, J. Org. Chem., **37**, 3881 (1972); *Pasto, Warren, Morrison*, J. Org. Chem., **46**, 2837 (1981). См., однако: *Bartels, Boldt*, Liebigs Ann. Chem., **1981**, 40.
92. Обзор по стереоселективности в реакциях циклоприсоединения см.: *Henbest*, Proc. Chem. Soc., **1963**, 159—165.
93. *Henbest, McCullough*, Proc. Chem. Soc., **1962**, 74.
94. Обсуждение см.: *Traylor*, Acc. Chem. Res., **2**, 152—160 (1969).
95. *Cristol, Morrill, Sanchez*, J. Org. Chem., **31**, 2719 (1966); *Brown, Kawakami, Liu*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5536 (1970). См. также: *Bond*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5326 (1968); *Stille, Hughes*, J. Org. Chem., **36**, 340 (1971).
96. *Brown, Kawakami*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 201, 1990 (1970); *Brown, Kawakami, Liu*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2209 (1973).
97. *Brown, Liu*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 600, 2469 (1975); *Brown, Kawakami*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 8665 (1973); *Tidwell, Traylor*, J. Org. Chem., **33**, 2614 (1968).
98. Обзор по свободнорадикальному присоединению к этим системам см.: *Азовская, Прилежаева*.—Усп. хим., **1972**, **41**, с. 1038—1066.
99. *Barton*, in: Theoretical Organic Chemistry, The Kekulé Symposium, pp. 127—143, Buttenworth, London, 1959 (есть русский перевод: Теоретическая органическая химия. Доклады, представленные на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле. Пер. с англ.—М.: ИЛ, 1963); *Goering, Abell, Aycock*, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3588 (1952); *Goering, Sims*, J. Am. Chem. Soc., **77**, 3465 (1955); *Shopee, Akhtar, Lack*, J. Chem. Soc., **1964**, 877; *Radio, Skell*, J. Org. Chem., **31**, 753, 759 (1966).
100. *Anselmi, Berti, Catelani, Lecce, Monti*, Tetrahedron, **33**, 2271 (1977).
101. *Huysen, Benson, Sinnige*, J. Org. Chem., **32**, 622 (1967); *LeBel, Czaja, DeBoer*, [44].
102. Обзор см.: *Charton*, in: Zabicky, The Chemistry of Alkenes, vol. 2, pp. 569—592, Interscience, New York, 1970.
103. Обзор см.: *Лукина*.—Усп. хим., **1962**, **31**, с. 901—939. Эти аналоги ни в коем случае не являются полными, см.: *Gordon*, J. Chem. Educ., **44**, 461 (1967).
104. *Peterson, Thompson*, J. Org. Chem., **33**, 968 (1968).
105. *Moon*, J. Org. Chem., **39**, 3456 (1964).
106. Обзор см.: *DePuy*, Top. Curr. Chem., **40**, 73—101 (1973).
107. *Kramer*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4344 (1970).
108. Например, см.: *DePuy, Breitbeil, DeBruin*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3347 (1966); *Hendrickson, Boeckman*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3269 (1969).
109. Например, см.: *LaLonde, Ding, Tobias*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6651 (1967); *Warnet, Wheeler*, Chem. Commun., **1971**, 547; *Hogeveen, Roobeek, Volger*, Tetrahedron Lett., **1972**, 221; *Battiste, Mackierman*, Tetrahedron Lett., **1972**, 4095. См. также: *Jensen, Patterson, Dinizo*, Tetrahedron Lett., **1974**, 1315.
110. *Nickon, Hammons*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 3322 (1964); *Hammons, Probasco, Sanders, Whalen*, J. Org. Chem., **33**, 4493 (1968); *DePuy, Fünfschilling, Andrist, Olson*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 6297 (1977).
111. *Cristol, Lim, Dahl*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 4013 (1970); *Hendrickson, Boeckman*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4491 (1971).
112. Обзоры, посвященные протонированным циклопропанам, см.: *Collins*, Chem. Rev., **69**, 543—550 (1969); *Lee*, Prog. Phys. Org. Chem., **7**, 129—187 (1970).
113. *Baird, Aboderin*, Tetrahedron Lett., **1963**, 235; *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 252 (1964); *Lee, Gruber*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3775 (1968); *Lee, Chwang, Wan*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 3778 (1968); *Deno, LaVietes, Moskus, Scholl*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 6457 (1968). См. также: *Deno, Billups, LaVietes, Scholl, Schneider*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3700 (1970).
114. *Hart, Schlosberg*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5189 (1968).

115. *Maynes, Applequist*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 856 (1973); *Incremona, Upton*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 301 (1972); *Shea, Skell*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6728 (1973); *Poutsma*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4293 (1965); *Jarvis*, J. Org. Chem., **35**, 924 (1970); *Upton, Incremona*, J. Org. Chem., **41**, 528 (1976).
116. *Sarel, Ben-Shoshan*, Tetrahedron Lett., **1965**, 1053. См. также: *Danishefsky*, Acc. Chem. Res., **12**, 66—72 (1979).
117. Обзоры, посвященные присоединению HF, см.: *Sharts, Sheppard*, Org. React., **21**, 125—406 (1974), pp. 192—198, 212—214; *Hudlický*, The Chemistry of Organic Fluorine Compounds, pp. 65—68, Macmillan, New York, 1962.
118. *Olah, Welch, Vankar, Nojima, Kerekes, Olah*, J. Org. Chem., **44**, 3872 (1979). Родственный метод описан в работе: *Yoneda, Abe, Fukuhara, Suzuki*, Chem. Lett., **1983**, 1135.
119. Обзоры по реакциям электрофильного присоединения HX см.: [19]; *Dewar*, [3].
120. Обзоры по свободнорадикальному присоединению HX см.: *Thaler*, Methods Free-Radical Chem., **2**, 121—277 (1969), pp. 182—195; *Stacey, Harris*, Org. React., **13**, 150—376 (1963), pp. 154—164, 238—246; *Sosnovsky*, [41], pp. 6—18.
121. *Mayo*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3964 (1962).
122. *Landini, Rolla*, J. Org. Chem., **45**, 3527 (1980).
123. Удобный метод присоединения одного моля HCl или HBr к тройной связи описан в работе: *Cousseau, Guoin*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1977**, 1797; *Cousseau*, Synthesis, **1980**, 805.
124. См., например: *Marx*, Tetrahedron, **39**, 1529 (1983).
125. *Gorton, Walsh*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 782. Доказательство того, что периклический механизм может реализоваться даже и для изолированной двойной связи, см.: *Sergeev, Stepanov, Leenson, Smirnov, Pupyshev, Tyurina, Mashyanov*, Tetrahedron, **38**, 2585 (1982).
126. Обзор, посвященный механизмам реакций кетенов с HX, H₂O, ROH, RCOOH и аминами, см.: *Satchell, Satchell*, Chem. Soc. Rev., **4**, 231—250 (1975).
127. Обсуждение механизма см.: *Lillford, Satchell*, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 897.
128. Обзоры реакций оксимеркурирования и других реакций оксиметаллирования см.: *Kitching*, Organomet. React., **3**, 319—398 (1972); Organomet. Chem. Rev., **3**, 61—134 (1968); *Oullette*, in: Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, pt. B, pp. 140—166, Academic Press, New York, 1973; *House*, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., pp. 387—396, W. A. Benjamin, New York, 1972; *Зефиров*.—Усп. хим., **1965**, **34**, с. 1272—1292.
129. *Brown, Geoghegan*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1522 (1967); J. Org. Chem., **35**, 1844 (1970); **37**, 1937 (1972); *Brown, Geoghegan, Kurek, Lynch*, Organomet. Chem. Synth., **1**, 7 (1970); J. Org. Chem., **37**, 1941 (1972); *Brown, Hammar*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1524 (1967); *Moon, Waxman*, Chem. Commun., **1967**, 1283; *Moon, Takakis, Waxman*, J. Org. Chem., **34**, 2951 (1969); *Moon, Ganz, Waxman*, Chem. Commun., **1969**, 866; *Johnson, Rickborn*, Chem. Commun., **1968**, 1073; *Klein, Levene*, Tetrahedron Lett., **1969**, 4833; *Chamberlain, Whitham*, J. Chem. Soc. (B), **1970**, 1382; *Barrelle, Apparu*, Bull. Soc. Chim. France, **1972**, 2016.
130. Обзор, посвященный этому реагенту, см.: *Butler*, in: Pizey, Synthetic Reagents, vol. 4, pp. 1—145, Wiley, New York, 1981.
131. *Brown, Lynch*, J. Org. Chem., **46**, 531, 930 (1981).
132. Обсуждение механизма см.: *Liler*, Reaction Mechanisms in Sulphuric Acid, pp. 210—225, Academic Press, New York, 1971.
133. *Kano, Tanaka, Hibino*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1980**, 414.

134. Например, см.: *Fedor, De, Gurwara*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2905 (1973); *Jensen, Hashtroudi*, J. Org. Chem., **41**, 3299 (1976); *Bernasconi, Leoranduzzi*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5133, 5143 (1982).
135. См., например: *Noyce, DeBruin*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 372 (1968).
136. Обсуждение механизма см.: *Lillford, Satchell*, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 889; [126]; *Kabir, Seikaly, Tidwell*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 1059 (1979); *Poon, Satchell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **2**, **1983**, 1381.
137. Обзоры см.: *Khan, Martell*, Homogeneous Catalysis by Metal Complexes, vol. 2, pp. 91—95, Academic Press, New York, 1974; *Miocque, Hung, Yen*, Ann. Chim. (Paris), [13], **8**, 157—174 (1963).
138. *Крупин, Пемпов*.—ЖОХ, 1963, **33**, с. 3860.
139. *Olah, Meidar*, Synthesis, **1978**, 671.
140. Обзор по ацетиленовым простым эфирам и тиоэфирам см.: *Brandsma, Bos, Arens*, in: Viehe, [41], pp. 751—860.
141. *Arens*, Adv. Org. Chem., **2**, 163 (1960); [140], pp. 774—775.
142. *Hogveen, Drenth*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **82**, 375, 410 (1963); *Verhelst, Drenth*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 6692 (1974).
143. *Noyce, Matesich, Peterson*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6225 (1967).
144. *Noyce, Schiavelli*, J. Org. Chem., **33**, 845 (1968); J. Am. Chem. Soc., **90**, 1020, 1023 (1968).
145. *Richey, Buckley*, цитируемые в работе: *Deno*, Prog. Phys. Org. Chem., **2**, 181 (1964).
146. См., например: *Федорова, Петров*.—ЖОХ, 1962, **32**, с. 1755; *Mühlstadt, Graefe*, Chem. Ber., **100**, 223 (1967); *Cramer, Tidwell*, J. Org. Chem., **46**, 2683 (1981).
147. Обзор этой реакции для фторолефинов см.: [58], pp. 53—61.
148. Обзоры см.: *Шостаковский, Трофимов, Атавин, Лавров*.—Усп. хим., 1968, **37**, с. 2070—2093; *Шостаковский, Богданова, Плотнокова*.—Усп. хим., 1964, **33**, с. 129—151.
149. Полезный катализатор для этой реакции описан в работе: *Miyashita, Yoshikoshi, Grieco*, J. Org. Chem., **42**, 3772 (1977).
150. *Marshall*, Acc. Chem. Res., **2**, 33—40 (1969).
151. *Brown, Rei*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 5646 (1969).
152. *Ballard, Bloodworth*, J. Chem. Soc. (C), **1971**, 945; *Bloodworth, Loveitt*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1**, **1977**, 1031; *Bloodworth, Courtneidge*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1**, **1981**, 3258; **1982**, 1807. См. также: *Соколов, Реумов*.—ЖОрХ, 1969, **5**, с. 174; *Schmitz, Rieche, Brede*, J. Prakt. Chem., **312**, 30 (1970).
153. *Lacey*, Adv. Org. Chem., **2**, 213—263 (1960), pp. 216—217; *Quadbeck*, Angew. Chem., **68**, 361 (1956); Newer Methods Prep. Org. Chem., **2**, 133—161 (1963). См. также: *Chihara, Teratini, Ogawa*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 1120. Обсуждение механизма см.: *Tille, Pracejus*, Chem. Ber., **100**, 196—210 (1967); *Brady, Vaughn, Hoff*, J. Org. Chem., **34**, 843 (1969); [126]; *Jähme, Rüchardt*, Tetrahedron Lett., **1982**, 4011.
154. Обзор, посвященный субоксиду углерода, см.: *Kappe, Ziegler*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 491—504 (1974) [Angew. Chem., **86**, 529—542].
155. См., например: *Guenzet, Camps*, Bull. Soc. Chim. France, **1973**, 3167; *Tetrahedron*, **30**, 849 (1974); *Ballantine, Davies, Purnell, Rayanakorn, Thomas, Williams*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 8.
156. *Peterson, Tao*, J. Org. Chem., **29**, 2322 (1964).
157. *Pavlov, Bogavac, Arsenijevic*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 2985.
158. Обзор таких реакций лактонизации см.: *Ansell, Palmer*, Q. Rev., Chem. Soc., **18**, 211—225 (1964).
159. См., например: *Bach, Woodward, Anderson, Glick*, J. Org. Chem., **47**, 3707 (1982); *Алексеева, Чалова, Темкин*.—ЖОрХ, **1983**, **19**, с. 494. В качестве катализаторов использовались также и комплексы рутения: *Rotem, Shvo*, Organometallics, **2**, 1689 (1983).

160. Обсуждение механизма см.: *Briody, Lillford, Satchell*, J. Chem. Soc. (B), 1968, 885; *Corriu, Guenzet, Camps, Reye*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 3679; [126]; *Blake, Vayjooee*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 1533.
161. *Kharasch, Fono*, J. Org. Chem., 24, 606 (1959); *Kochi*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1572 (1962).
162. Обзоры см.: *Прилежаева, Шостаковский*.— Усп. хим., 1963, 32, с. 897—943; *Wardell*, in: Patai, The Chemistry of the Thiol Group, pt. 1, pp. 169—178, Wiley, New York, 1974.
163. *Шостаковский, Кульбовская, Грачева, Лаба, Якушина*.— ЖОХ, 1962, 32, с. 709.
164. Обзоры по свободнорадикальному присоединению H_2S и RSH см.: *Griesbaum*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 9, 273—287 (1970) [Angew. Chem., 82, 276—290]; *Oswald, Griesbaum*, in: Kharasch, Meyers, Organic Sulfur Compounds, vol. 2, pp. 233—256, Pergamon, New York, 1966; *Stacey, Harris*, Org. React., 13, 150—376 (1963), pp. 165—196, 247—324; *Sosnovsky*, [41], pp. 62—97.
165. Обзор по присоединению тиокислот см.: *Janssen*, in: Patai, The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, pp. 720—723, Interscience, New York, 1969.
166. Субстраты Михаэля обычно дают ожидаемую ориентацию. Метод обращения ориентации для групп RS (группа RS входит в α -положение к связи $C=O$ системы $C=C-C=O$) приведен в работе: *Gassman, Gilbert, Cole*, J. Org. Chem., 42, 3233 (1977).
167. *Saville*, J. Chem. Soc., 1962, 5040; *Толстиков, Канзафаров, Сангалов, Зеленова, Вырыпаев*.— ЖОрХ, 1981, 17, с. 251.
168. *Oswald, Griesbaum, Thaler, Hudson*, J. Am. Chem. Soc., 84, 3897 (1962); *Claisse, Davies*, J. Chem. Soc., 1965, 4894. В последней работе получены продукты как 1,2-, так и 1,4-присоединения.
169. *Schulte, Reisch, Hörner*, Chem. Ber., 95, 1943 (1962).
170. Обзор см.: *Gilbert*, Sulfonation and Related Reactions, pp. 148—156, Interscience, New York, 1965 (есть русский перевод: *Джилберт Э.* Сульфирование органических соединений. Пер. с англ.— М.: Химия, 1969).
171. Обзоры см.: *Gask, Lattes, Périé*, Tetrahedron, 39, 703—731 (1983); *Pines, Stalick*, Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds, pp. 423—454, Academic Press, New York, 1977; *Суминов, Кост*.— Усп. хим., 1969, 38, с. 1933—1963; *Gibson*, in: Patai, The Chemistry of the Amino Group, pp. 61—65, Interscience, New York, 1968.
172. *Howk, Little, Scott, Whitman*, J. Am. Chem. Soc., 76, 1899 (1954).
173. Обзор по этой реакции с участием фторолефинов см.: *Chambers, Mobbs*, Adv. Fluorine Chem., 4, 51—112 (1965), pp. 62—68.
174. См., например: *Batty, Howes, Stirling*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 1543.
175. *Le Berre, Delacroix*, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 640, 647.
176. Обзор реакций присоединения аммиака и аминов к тройным связям см.: *Чекулаева, Кондратьева*.— Усп. хим., 1965, 34, с. 1583—1606.
177. *Kruse, Kleischmidt*, J. Am. Chem. Soc., 83, 213, 216 (1961).
178. *Schulte, Reisch, Walker*, Chem. Ber., 98, 98 (1965).
179. Обсуждение механизма этой реакции см.: *Briody, Satchell*, Tetrahedron, 22, 2649 (1966); *Lillford, Satchell*, J. Chem. Soc. (B), 1967, 360; 1968, 54; [126].
180. *Stevens, Freeman, Noll*, J. Org. Chem., 30, 3718 (1965).
181. См., например: *Walker, Manyik, Atkins, Farmer*, Tetrahedron Lett. 1970, 3817; *Takahashi, Miyake, Hata*, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 1183 (1972); *Baker, Cook, Halliday, Smith*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,

- 1974, 1511; Åkermark, Bäckvall, Tetrahedron Lett., 1975, 819; Hegedus, Allen, Waterman, J. Am. Chem. Soc., 98, 2674 (1976). Обзор см.: Gasc, Lattes, Périe, [171].
182. Lattes, Périe, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 262, 1591 (1966); Tetrahedron Lett., 1967, 5165; Bäckvall, Åkermark, J. Organomet. Chem., 78, 177 (1974); Gasc, Périe, Lattes, Tetrahedron, 34, 1943 (1978); Barluenga, Villamana, Yus, Synthesis, 1981, 375. См. также: Koziara, Olejniczak, Osowska, Zwierzak, Synthesis, 1982, 918.
183. Barluenga, Jiménez, Nájera, Yus, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 591; J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 1178.
184. Bachman, Whitehouse, J. Org. Chem., 32, 2303 (1967).
185. Boyer, J. Am. Chem. Soc., 73, 5248 (1951); Harvey, Ratts, J. Org. Chem., 31, 3907 (1966). Обзор см.: Biffen, Miller, Paul, in: Patai, The Chemistry of the Azido Group, pp. 120—136, Interscience, New York, 1971.
186. Heathcock, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 134 (1969) [Angew. Chem., 81, 148].
187. Обзор см.: Mitsui, Kasahara, in: Zabicky, [102], vol. 2, pp. 175—214.
188. По каталитическому гидрированию выпущены книги: Rylander, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 1979; Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, Academic Press, New York, 1967; Freifelder, Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, Wiley, New York, 1978; Practical Catalytic Hydrogenation, Wiley, New York, 1971; Augustine, Catalytic Hydrogenation, Marcel Dekker, New York, 1965. Обзоры см.: Калинин, Коломникова, Парнес, Курсанов. — Усп. хим., 1979, 48, с. 612—634; Candlin, Rennie, in: Bentley, Kirby, Elucidation of Organic Structures by Physical and Chemical Methods, 2nd ed. (vol. 4 of Weissberger, Techniques of Chemistry), pt. 2, pp. 97—117, Wiley, New York, 1973; McQuillin, in: Bentley, Elucidation of Structures by Physical and Chemical Methods, 1st ed. (vol. 9 of Weissberger, Techniques of Organic Chemistry), pt. 1, pp. 497—580, Interscience, New York, 1963; House [128], pp. 1—34; Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 2d ed., pp. 407—432, Cambridge University Press, London, 1978.
189. Обсуждение см.: Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, [188], pp. 59—120.
190. Обзор по никелю Реня см.: Pizey, [130], vol. 2, pp. 175—311, 1974.
191. Paul, Buisson, Joseph, Ind. Eng. Chem., 44, 1006 (1952); Brown, Chem. Commun., 1969, 952; J. Org. Chem., 35, 1900 (1970); Brown, Ahuja, J. Org. Chem., 38, 2226 (1973); J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 553; Schreifels, Maybury, Swartz, J. Org. Chem., 46, 1263 (1981); Nakao, Fujishige, Chem. Lett., 1981, 925; Nakao, Chem. Lett., 1982, 997.
192. Brunet, Gallois, Caubere, J. Org. Chem., 45, 1937, 1946 (1980).
193. Обзоры по гидрированию в присутствии оксидов металлов см.: Муначев, Ходаков, Нахшунов. — Усп. хим., 1976, 45, с. 280—302. Kokes, Dent, Adv. Catal., 22, 1—50 (1972) (ZnO).
194. Монографию см.: James, Homogeneous Hydrogenation, Wiley, New York, 1973 (есть русский перевод: Джеймс Р. Гомогенное гидрирование. Пер. с англ. — М.: Мир, 1976). Обзоры см.: Birch, Williamson, Org. React., 24, 1—186 (1976); Collman, Hegedus, Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, pp. 316—384, University Science Books, Mill Valley, Calif., 1980; James, Adv. Organomet. Chem., 17, 319—405 (1979); Harmon, Gupta, Brown, Chem. Rev., 73, 21—52 (1973); Strohmeier, Fortschr. Chem. Forsch., 25, 71—104 (1972); Heck, Organotransition Metal Chemistry, pp. 55—65, Academic Press, New York, 1974; Rylander, Organic Syntheses with Noble Metal Catalysts, pp. 60—76, Academic Press, New York, 1973; Lyons, Rennick, Burmeister,

- Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 9, 2—20 (1970); *Вольпин, Коломникова*.— Усп. хим., 1969, 38, с. 561—592; *Osborn*, Endeavor, 26, 144—148 (1967); *Bird*, Transition Metal Intermediates in Organic Synthesis, pp. 248—271, Academic Press, New York, 1967.
195. *Young, Osborn, Jardine, Wilkinson*, Chem. Commun., 1965, 131; *Osborn, Jardine, Young, Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1966, 1711; *Osborn, Wilkinson*, Inorg. Synth., 10, 67 (1967); *Biellmann*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 3055; *van Bekkum, van Rantwijk, van de Putte*, Tetrahedron Lett., 1969, 1.
 196. Обзор, посвященный катализатору Вилькинсона, см.: *Jardine*, Prog. Inorg. Chem., 28, 63—202 (1981).
 197. *Harmon, Parsons, Cooke, Gupta, Schoonenberg*, J. Org. Chem., 34, 3684 (1969).
 198. *Jardine, Wilkinson*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 270.
 199. *Hallman, Evans, Osborn, Wilkinson*, Chem. Commun., 1967, 305; *Hallman, McGarvey, Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 3143; *Jardine, McQuillin*, Tetrahedron Lett., 1968, 5189.
 200. *Kwiatek, Mador, Seyler*, J. Am. Chem. Soc., 84, 304 (1962); *Jackman, Hamilton, Lawlor*, J. Am. Chem. Soc., 90, 1914 (1968); *Funabiki, Mamsu-moto, Tarama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2723 (1972); *Reger, Habib, Fauth*, Tetrahedron Lett., 1979, 115.
 201. *Birch, Walker*, Tetrahedron Lett., 1967, 1935.
 202. Обзоры см.: *Knowles*, Acc. Chem. Res., 16, 106—112 (1983); *Brunner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 897—907 (1983) [Angew. Chem., 95, 921—931]; *Клабуновский*.— Усп. хим., 1982, 51, с. 1103—1128; *Čaplar, Comisso, Šunjić*, Synthesis, 1981, 85—116; *Morrison, Masler, Neuberg*, Adv. Catal., 25, 81—124 (1976); *Kagan*, Pure Appl. Chem., 43, 401—421 (1975); *Bogdanović*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 954—964 (1973) [Angew. Chem., 85, 1013—1023]; *Izumi*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 871—881 (1971) [Angew. Chem., 83, 956—966]. См. также [67] в т. 1, гл. 4.
 203. *Vineyard, Knowles, Sabacky, Bachman, Weinkauff*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5946 (1977); *Fryzuk, Bosnich*, J. Am. Chem. Soc., 100, 5491 (1978); *Chan, Pluth, Halpern*, J. Am. Chem. Soc., 102, 5952 (1980); *Cullen, Wool-lins*, Can. J. Chem., 60, 1793 (1982); *Amma, Stille*, J. Org. Chem., 47, 468 (1982).
 204. *Brown, Sivasankaran*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2828 (1962); *Brown, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 84, 1494, 1495, 2829 (1962); *J. Org. Chem.*, 31, 3989 (1966); *Brown, Sivasankaran, Brown*, J. Org. Chem., 28, 214 (1963). См. также: *Brown, Brown*, Tetrahedron Suppl., 8, pt. 2, 149 (1966); *Brown*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5901 (1969); *Chem. Commun.*, 1970, 139.
 205. *Angibaud, Larchevêque, Normant, Tchoubar*, Bull. Soc. Chim. France 1968, 595; *Whitesides, Ehmann*, J. Org. Chem., 35, 3565 (1970).
 206. *Benkeser, Schroll, Sauve*, J. Am. Chem. Soc. 77, 3378 (1955).
 207. См., например: *Castro, Stephens*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4358 (1964); *Castro, Stephens, Mojé*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4964 (1966).
 208. *Ramasamy, Kalyanasundaram, Shanmugam*, Synthesis, 1978, 545; *Yamashita, Kato, Suemitsu*, Chem. Lett., 1980, 847.
 209. *Sakai, Ishige, Kono, Motoyama, Watanabe, Hata*, Bull. Chem. Soc. Ja-pan, 41, 1902 (1968).
 210. *Kursanov, Parnes, Bassova, Loim, Zdanovich*, Tetrahedron, 23, 2235, (1967); *Doyle, McOsker*, J. Org. Chem., 43, 693 (1978). Обзор см.: *Kur-sanov, Parnes, Loim*, Synthesis, 1974, 633—651. См. также: *Калинкин, Парнес, Шаапуни, Курсанов*.— ДАН СССР, 1974, 219, с. 1367; *Колом-никова, Калинин, Парнес, Курсанов*.— ДАН СССР, 1982, 265, с. 352.
 211. *Corey, Mock, Pasto*, Tetrahedron, Lett., 1961, 347; *Hünig, Müller, Thier*,

- Tetrahedron Lett., 1961, 353; *Furst, Berlo, Hooton*, Chem. Rev., 65, 51—68 (1965), pp. 64—65; *Nagendrappa, Devaprabhakara*, Tetrahedron Lett., 1970, 4243; *Hoffman, Schlessinger*, Chem. Commun., 1971, 1245; *Konda, Murai, Sonoda*, Tetrahedron Lett., 1977, 3727.
212. *Wade, Amin*, Synth. Commun., 12, 287 (1982).
 213. *Appel, Büchner*, Liebigs Ann. Chem., 654, 1 (1962); *Dürckheimer*, Liebigs Ann. Chem., 721, 240 (1969). Обзор, посвященный гидроксиламин-О-сульфоновой кислоте, см.: *Wallace*, Org. Prep. Proc. Int., 14, 265—307 (1982).
 214. Обзор по действию гидридов металлов на олефины и ацетиленовые соединения см.: *Gaylord*, Reduction with Complex Metal Hydrides, pp. 925—975, Interscience, New York, 1956 (есть русский перевод: *Гейлорд Н.* Восстановление комплексами гидридов металлов. Пер. с англ. — М.: ИЛ, 1959). См. также: *Hajós*, Complex Hydrides, Elsevier, New York, 1979.
 215. *Granoth, Segall, Leader, Alkabets*, J. Org. Chem., 41, 3682 (1976).
 216. Обсуждение см.: *Meyer*, J. Chem. Educ., 58, 628 (1981).
 217. *Brown, Hess*, J. Org. Chem., 34, 2206 (1969).
 218. *Nystrom, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 69, 2548 (1947); 70, 3738 (1948); *Gammill, Gold, Mizesak*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3095 (1980).
 219. *Jorgenson*, Tetrahedron Lett., 1962, 559; *Dilling, Plepys*, J. Org. Chem., 35, 2871 (1970); [217].
 220. *Gemal, Luche*, J. Am. Chem. Soc., 103, 5454 (1981).
 221. *Krishnamurthy, Brown*, J. Org. Chem., 42, 1197 (1977).
 222. *Ojima, Kogure*, Organometallics, 1, 1390 (1982).
 223. *Kim, Moon, Ahn*, J. Org. Chem., 47, 3311 (1982).
 224. *Wilson, Seidner, Masamune*, Chem. Commun., 1970, 213.
 225. *Djerassi, Gutzwiller*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4537 (1966); [197].
 226. Обзор по стереохимии каталитического гидрирования α, β -ненасыщенных кетонов см.: *Augustine*, Adv. Catal., 25, 56—80 (1976).
 227. *Kadin*, J. Org. Chem., 31, 620 (1966); *Pereyre, Valade*, Tetrahedron Lett., 1969, 489; *Iqbal, Jackson*, J. Chem. Soc. (C), 1968, 616; *Angibeaud, Larchevêque, Normant, Tchoubar*, [205]; *Gauter, Mlocque, Duclos*, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 4348; *Buchanan, Woodgate*, Q. Rev., Chem. Soc., 23, 522—536 (1969); *Мельникова, Пивницкий*. — ЖОрХ, 1970, 6, с. 2627; 1972, 8, с. 2090; *Blum, Sasson, Iflah*, Tetrahedron Lett., 1972, 1015; *Noyori, Umeda, Ishigami*, J. Org. Chem., 37, 1542 (1972); *Kursanov, Loim, Baranova, Moiseeva, Zakulaev, Parnes*, Synthesis, 1973, 420; *House, Kinloch*, J. Org. Chem., 39, 1173 (1974); *Masamune, Bates, Georgiou*, J. Am. Chem. Soc., 96, 3686 (1974); *McMurry*, Acc. Chem. Res., 7, 281—286 (1974), p. 284; *Boeckman, Michalak*, J. Am. Chem. Soc., 96, 1623 (1974); *Schauble, Walker, Morin*, J. Org. Chem., 39, 755 (1974); *Kitamura, Joh, Hagihara*, Chem. Lett., 1975, 203; *Ashby, Lin*, Tetrahedron Lett., 1976, 3865; *Fortunato, Ganem*, J. Org. Chem., 41, 2194 (1976); *Hutchins, Rotstein, Natale, Fanelli, Dimmel*, J. Org. Chem., 41, 3328 (1976); *Boldrini, Umami-Ronchi, Panunzio*, Synthesis, 1976, 596; *Rakowski, Meutterties*, J. Am. Chem. Soc., 99, 739 (1977); *Semmelhack, Stauffer, Yamashita*, J. Org. Chem., 42, 3180 (1977); *Mueller, Gillick*, J. Org. Chem., 43, 4647 (1978); *Collman, Finke, Matlock, Wahren, Komoto, Brauman*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1119 (1978); *Russell, Duncan, Hansen*, J. Org. Chem., 42, 551 (1977); *Mordenti, Brunet, Caubere*, J. Org. Chem., 44, 2203 (1979); *Tsuda, Fujii, Kawasaki, Saegusa*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1980, 1013; *Keinan, Gleize*, Tetrahedron Lett., 1982, 447; *Four, Guibe*, Tetrahedron Lett., 1982, 1825; *Sondengam, Fomum, Charles, Akam*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 1219; [222].
 228. Обсуждение механизма этой реакции см.: *Snyder*, J. Org. Chem., 32,

- 3531 (1967); *Borden*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2197 (1968); *Blunt*, *Harts-horn*, *Soong*, *Munro*, Aust. J. Chem., 35, 2519 (1982).
229. *Sato*, *Sato*, *Sato*, J. Organomet. Chem., 122, C25 (1976); 131; C26 (1977); *Fujisawa*, *Sugimoto*, *Ohta*, Chem. Lett., 1976, 581; *Ashby*, *Lin*, J. Org. Chem., 43, 2567 (1978); *Chung*, J. Org. Chem., 44, 1014 (1979).
230. Известны и исключения. См., например: *Butler*, Synth. Commun., 7, 441 (1977) и цитируемую там литературу.
231. Обзор по восстановлению α,β -ненасыщенных карбонильных соединений металлами в жидком аммиаке см.: *Caine*, Org. React., 23, 1—258 (1976).
232. Обзоры см.: *Brieger*, *Nestrick*, Chem. Rev., 74, 567—580 (1974); *Jackman*, Adv. Org. Chem., 2, 329—366 (1960).
233. Обсуждение см.: *Well*, Chem. Ind. (London), 1964, 1742.
234. Обзор реакций гидрирования алкинов см.: *Hutchins*, *Hutchins*, in: *Patai*, Rappoport, [41], pt. 1, pp. 571—601; *Marvell*, *Li*, Synthesis, 1973, 457—468; *Gutmann*, *Lindlar*, in: *Viehe*, [67], pp. 355—363.
235. *Lindlar*, *Dubois*, Org. Synth., V, 880. См. также: *Rajaram*, *Narula*, *Chawla*, *Dev*, Tetrahedron, 39, 2315 (1983); *McEwen*, *Guttieri*, *Maier*, *Laine*, *Shvo*, J. Org. Chem., 48, 4436 (1983).
236. *Wilke*, *Müller*, Chem. Ber., 89, 444 (1956); *Liebigs Ann. Chem.*, 629, 224 (1960); *Gensler*, *Bruno*, J. Org. Chem., 28, 1254 (1963); *Eisch*, *Kaska*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2213 (1966).
237. *Sondengam*, *Charles*, *Akam*, Tetrahedron Lett., 1980, 1069.
238. *Henne*, *Greenlee*, J. Am. Chem. Soc., 65, 2020 (1943).
239. Обзор см.: *Zweifel*, Intra-Sci., Chem. Rep., 7 (2), 181—189 (1973).
240. *Brown*, *Murray*, J. Am. Chem. Soc., 81, 4108 (1959); *Kabalka*, *Newton*, *Jacobus*, J. Org. Chem., 44, 4185 (1979).
241. *Weinheimer*, *Marisco*, J. Org. Chem., 27, 1926 (1962).
242. *Brown*, *Zweifel*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1512 (1959).
243. *Miyake*, *Kondo*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 631 (1968) [Angew. Chem., 80, 663]. См. также: *Cais*, *Frankel*, *Rejoan*, Tetrahedron Lett., 1968, 1919; *Yamamoto*, *Kanai*, *Tarama*, Chem. Lett., 1977, 1377.
244. *Gardner*, *Narayana*, J. Org. Chem., 26, 3518 (1961); *Devaprabhakara*, *Gardner*, J. Am. Chem. Soc., 85, 648 (1963); *Vaidyanathaswamy*, *Joshi*, *Devaprabhakara*, Tetrahedron Lett., 1971, 2075.
245. *Montury*, *Gorè*, Tetrahedron Lett., 1980, 51.
246. *Bhagwat*, *Devaprabhakara*, Tetrahedron Lett., 1972, 1391. См. также: *Фрейдлин*, *Копытцев*, *Лутсин*, *Назарова*. — ЖОрХ, 1974, 10, с. 430; *Pregaglia*, *Ferrari*, *Andreeta*, *Capparella*, *Genoni*, *Ugo*, J. Organomet. Chem., 70, 89 (1974).
247. Обзор по стереохимии гетерогенного каталитического гидрирования см.: *Burwell*, Chem. Ber., 57, 895—934 (1957).
248. *Holme*, *Jones*, *Whiting*, Chem. Ind. (London), 1956, 928.
249. Катализатор, приводящий к транс-олефинам, описан в работе: *Burch*, *Muetterties*, *Tellers*, *Williams*, J. Am. Chem. Soc., 104, 4267 (1982).
250. *Turkevich*, *Schissler*, *Irsa*, J. Phys. Chem., 55, 1078 (1951).
251. *Wilson*, *Otvos*, *Stevenson*, *Wagner*, Ind. Eng. Chem., 45, 1480 (1953).
252. Обзор см.: *Губков*, *Баландин*. — Усп. хим., 1966, 35, с. 1819—1929. Пример внутримолекулярного обмена см.: *Lebrilla*, *Maier*, Tetrahedron Lett., 1983, 1119.
253. Обзоры см.: *Webb*, in: *Bamford*, *Tipper*, Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 20, pp. 1—121, Elsevier, New York, 1978; *Clarke*, *Rooney*, Adv. Catal., 25, 125—183 (1976); *Siegel*, Adv. Catal., 16, 123—177 (1966); *Burwell*, Chem. Eng. News, 44 (34), 56—67 (Aug. 22, 1966); *Bond*, *Wells*, Adv. Catal., 15, 91—226 (1964).
254. *Horiuti*, *Polanyi*, Trans. Faraday Soc., 30, 1164 (1934).
255. См., например: *Burwell*, *Schrage*, J. Am. Chem. Soc., 87, 5234 (1965).

256. См., например: *McKee*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1109 (1962); *Ledoux*, Nouveau J. Chim., **2**, 9 (1978).
257. *Krasna*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 289 (1961).
258. *Smith, Burwell*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 925 (1962).
259. Другой механизм предложен в работе: *Thomson, Webb*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1976, 526.
260. *Osborn, Jardine, Young, Wilkinson*, [195]; *Jardine, Osborn, Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1967, 1574; *Montelatici, van der Ent, Osborn, Wilkinson*, J. Chem. Soc. (A), 1968, 1054.
261. *Biellmann, Jung*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1673 (1968); *Hussey, Takeuchi*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 672 (1969); *Heathcock, Poulter*, Tetrahedron Lett., 1969, 2755; *Smith, Shuford*, Tetrahedron Lett., 1970, 525; *Atkinson*, Luke, Can. J. Chem., **48**, 3580 (1970).
262. Обзоры по гидрированию с помощью динида см.: *Miller*, J. Chem. Educ., **42**, 254—259 (1965); *House*, [128], pp. 248—256. Обзор по образованию и структуре динимидов см.: *Hünig, Müller, Thier*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 271—280 (1965) [Angew. Chem., **77**, 368—377].
263. *Aylward, Sawistowska*, J. Chem. Soc., 1964, 1435.
264. [211]; *van Tamelen, Dewey, Lease, Pirkle*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4302 (1961); *Willis, Back, Parsons, Purdon*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 4451 (1977).
265. *Corey, Pasto, Mock*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2957 (1961).
266. *van Tamelen, Timmons*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 1067 (1962).
267. *Wiberg, Fischer, Bachhuber*, Chem. Ber., **107**, 1456 (1974). См. также: *Trombetti*, Can. J. Phys., **46**, 1005 (1968); *Bondybey, Nibler*, J. Chem. Phys., **58**, 2125 (1973); *Sellmann, Brandl, Endell*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **12**, 1019 (1973) [Angew. Chem., **85**, 1122]; *Craig, Kleitwer, Shih*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 2480 (1979).
268. См., например: *Hamersma, Snyder*, J. Org. Chem., **30**, 3985 (1965).
269. *Dewey, van Tamelen*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 3729 (1961); *Cusack, Reese, Risius, Roozpeikar*, Tetrahedron, **32**, 2157 (1976).
270. *Парнес, Болестова, Курсанов*.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, **21**, с. 1987.
271. *Sweany, Halpern*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 8335 (1977).
272. *Biellmann, Liesenfelt*, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 4029; *Birch, Walker*, Tetrahedron Lett., 1966, 4939; J. Chem. Soc. (C), 1966, 1894; *Morandi, Jensen*, J. Org. Chem., **34**, 1889 (1969). См., однако: *Atkinson, Luke* [261].
273. Обзоры см.: *Smith*, in: Augustine, Reduction Techniques and Applications in Organic Synthesis, pp. 309—395, Marcel Dekker, New York, 1968; *Weitkamp*, Adv. Catal., **18**, 1—110 (1968) (для нафталинов); *Freifelder*, Adv. Catal., **14**, 203—253 (1963) (для пиридинов и хинолинов).
274. Обзоры см.: *Bennett*, CHEMTECH, **10**, 444—446 (1980); *Muetterties, Bleeke*, Acc. Chem. Res., **12**, 324—331 (1979).
275. *Januszkiewicz, Alper*, Organometallics, **2**, 1055 (1983).
276. Монографию см.: *Akhrem, Reshotova, Titov*, Birch Reduction of Aromatic Compounds, Plenum, New York, 1972. Обзоры см.: *Birch, Subba Rao*, Adv. Org. Chem., **8**, 1—65 (1972); *Kaiser*, Synthesis, 1972, 391—415; *Harvey*, Synthesis, 1970, 161—172; *House*, [128], pp. 145—150, 173—209; *Hückel*, Fortsch. Chem. Forsch., **6**, 197—250 (1966); *Smith*, [273], pp. 95—170.
277. Такая региоселективность обычно объясняется на основании рассмотрения молекулярных орбиталей участвующих интермедиатов. См., например: *Birch, Hinde, Radom*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 3370, 4074, 6430 (1980); **103**, 284 (1981).
278. *Birch, Nasipuri*, Tetrahedron, **6**, 148 (1959).
279. Обзор, посвященный ион-радикалам и двузарядным ионам, полученным из ароматических соединений, см.: *Holy*, Chem. Rev., **74**, 243—277 (1974).

280. См., например: *Jones*, in: *Kaiser, Kevan, Radical Ions*, pp. 245—274, Interscience, New York, 1968; *Bowers*, *Adv. Magn. Reson.*, **1**, 317—396 (1965); *Carrington*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **17**, 67—99 (1963).
281. *Lindow, Cortez, Harvey*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5406 (1972); *Rabideau, Peters, Huser*, *J. Org. Chem.*, **46**, 1593 (1981).
- 281a. Обсуждение этого вопроса см.: *Rabideau, Huser*, *J. Org. Chem.*, **48**, 4266 (1983).
282. *Hine*, *J. Org. Chem.*, **31**, 1236 (1966). Обзор, посвященный этому принципу, см.: *Hine*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **15**, 1—61 (1977). См. также: *Tee*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 7144 (1969); *Jochum, Gasteiger, Ugi*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 495—505 (1980) [*Angew. Chem.*, **92**, 503—513].
283. *Bates, Brenner, Cole, Davidson, Forsythe, McCombs, Roth*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 926 (1973).
284. *Benkeser, Robinson, Sauve, Thomas*, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3230 (1955); *Reggel, Friedel, Wender*, *J. Org. Chem.*, **22**, 891 (1957); *Benkeser, Agnihotri, Burrous, Kaiser, Mallan, Ryan*, *J. Org. Chem.*, **29**, 1313 (1964); *Kwart, Conley*, *J. Org. Chem.*, **38**, 2011 (1973).
285. *Benkeser, Kang*, *J. Org. Chem.*, **44**, 3737 (1979); *Benkeser, Belmonte, Kang*, *J. Org. Chem.*, **48**, 2796 (1983); *Benkeser, Belmonte, Yang*, *Synth. Commun.*, **13**, 1103 (1983).
286. *Nishiki, Miyataka, Niino, Mitsuo, Satoh*, *Tetrahedron Lett.*, **1982**, 193.
287. Обзоры см.: *Charton* [102], pp. 588—592; *Newham*, *Chem. Rev.*, **63**, 123—137 (1963); *Луберман*.— *Усп. хим.*, **1961**, **30**, с. 563—592; *Rylander*, *Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, [188], pp. 469—474.
288. *Woodworth, Buss, Schleyer*, *Chem. Commun.*, **1968**, 569.
289. См., например: *Walborsky, Pierce*, *J. Org. Chem.*, **33**, 4102 (1968); *Walborsky, Aronoff, Schulman*, *J. Org. Chem.*, **36**, 1036 (1970).
290. Обзор см.: *Staley*, *Sel. Org. Transform.*, **2**, 309—348 (1972).
291. Обзор, посвященный этому реагенту, см.: *Lane* [130], vol. 3, pp. 1—191, 1977.
292. Этой реакции и ее широкому применению посвящены книги: *Brown*, *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1972; *Organic Syntheses Via Boranes*, Wiley, New York, 1975; *Hydroboration*, W. A. Benjamin, New York, 1962; *Cragg*, *Organoboranes in Organic Synthesis*, Marcel Dekker, New York, 1973. Обзоры см.: *Zweifel, Brown*, *Org. React.*, **13**, 1—54 (1963); *Brown*, *Tetrahedron*, **12**, 117—138 (1961).
293. *Mappes, Fehlner*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1562 (1970); *Fehlner*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 6366 (1971).
294. Обзор по $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ см.: *Hutchins, Cistone*, *Org. Prep. Proced. Int.*, **13**, 225—240 (1981).
295. *Nach*, *Synthesis*, **1974**, 340.
296. Гидроборирование затрудненных олефинов можно осуществить при повышенном давлении: *Rice, Okamoto*, *J. Org. Chem.*, **47**, 4189 (1982).
297. Моно- и диалкилбораны (если они не связаны координационно с сильными основаниями Льюиса, такими, как третичные амины) существуют на самом деле в виде димеров, например $\text{R}_2\text{B} \begin{array}{c} \diagup \text{H} \diagdown \\ \diagdown \text{H} \diagup \end{array} \text{BR}_2$: *Brown, Klen-*
der, *Inorg. Chem.*, **1**, 204 (1962).
298. Обзор по химии тексилборана см.: *Negishi, Brown*, *Synthesis*, **1974**, 77—89.
299. См., например: *Pelter, Rowe, Smith*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1975**, 532.
300. Метод синтеза RR'R''B см.: *Kulkarni, Basavaiah, Zaidlewicz, Brown*, *Organometallics*, **1**, 212 (1982).

301. Подробное обсуждение региоселективности в реакциях субстратов различных типов с гидроборирующими агентами см.: *Cragg* [292], pp. 63—84, 137—197.
302. *Brown, Sharp*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5851 (1966); *Klein, Dunkelblum, Wolff*, J. Organomet. Chem., 7, 377 (1967). См. также: *Marshall, Prager*, Aust. J. Chem., 32, 1251 (1979).
303. *Brown, Zweifel*, J. Am. Chem. Soc., 83, 1241 (1961).
304. *Knights, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5280, 5281 (1968); *Brown, Liotta, Scouten*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5297 (1976); *Brener, Brown*, J. Org. Chem., 42, 2702 (1977); *Brown, Liotta, Kramer*, J. Org. Chem., 43, 1058 (1978); J. Am. Chem. Soc., 101, 2966 (1979); *Brown, Chen*, J. Org. Chem., 46, 3978 (1981); *Soderquist, Brown*, J. Org. Chem., 46, 4599 (1981).
305. *Brown, Moerikofer*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2063 (1963); *Zweifel, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2066 (1963); *Zweifel, Ayyangar, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2072 (1963); [302].
306. Обзор по галогеноборанам см.: *Brown, Kulkarni*, J. Organomet. Chem., 239, 32—41 (1982).
307. *Brown, Ravindran, Kulkarni*, J. Org. Chem., 44, 2417 (1979).
308. *Brown, Ravindran, Kulkarni*, J. Org. Chem., 45, 384 (1980).
309. *Brown, Garg*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2951 (1961); *Rao, Devaprabhakara, Chandrasekaran*, J. Organomet. Chem., 162, C9 (1978).
310. *Rao, Kulkarni, Brown*, J. Organomet. Chem., 172, C20 (1979).
311. См., например: *Brown, Unni*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2902 (1968); *Brown, Gallivan*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2906 (1968); *Brown, Sharp*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2915 (1968).
312. *Brown, Ayyangar, Zweifel*, J. Am. Chem. Soc., 86, 397 (1964); *Brown, Yoon*, Isr. J. Chem., 15, 12 (1977); *Brown, Desai, Jadhav*, J. Org. Chem., 47, 5065 (1982); *Brown, Singaram*, J. Org. Chem., 49, 945 (1984).
313. Обзор энантиоселективных синтезов с органоборанами см.: *Brown, Jadhav, Mandal*, Tetrahedron, 37, 3547—3587 (1981).
314. *Brown, Jadhav, Mandal*, J. Org. Chem., 47, 5074, (1982).
315. *Jadhav, Brown*, J. Org. Chem., 46, 2988 (1981).
- 315a. *Brown, Singaram*, J. Am. Chem. Soc., 106, 1797 (1984).
316. *Brown, Pfaffenberger*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5475 (1967); *Brown, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3567 (1972).
317. Обзор по циклическому гидроборированию см.: *Brown, Negishi*, Tetrahedron, 33, 2331—2357 (1977). См. также: *Brown, Pai, Naik*, J. Org. Chem., 49, 1072 (1984).
318. *Rotermund, Köster*, Liebigs Ann. Chem., 686, 153 (1965); *Brown, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5478 (1967).
319. Обзор реакций гидроборирования тройных связей см.: *Hudrlik, Hudrlik*, in: *Patai*, [67], pt. 1, pp. 203—219.
320. Обзор методов получения и реакций винильных боранов см.: *Brown, Campbell*, Aldrichimica Acta, 14, 1—11 (1981).
321. *Brown, Gupta*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4370 (1972); 97, 5249 (1975). Обзор, посвященный катехинборану, см.: *Lane, Kabalka*, Tetrahedron, 32, 981—990 (1976).
322. *Brown, Campbell*, J. Org. Chem., 45, 389 (1980).
323. *Zweifel, Arzoumanian*, J. Am. Chem. Soc., 89, 291 (1967).
324. *Brown, Coleman*, J. Org. Chem., 44, 2328 (1979).
325. *Pelter, Singaram, Brown*, Tetrahedron Lett., 1983, 1433.
326. *Kabalka, Bowman*, J. Org. Chem., 38, 1607 (1973); *Brown, Zweifel*, J. Am. Chem. Soc., 83, 2544 (1961); *Bergbreiter, Rainville*, J. Org. Chem., 41, 3031 (1976); *Kabalka, Newton, Jacobus*, J. Org. Chem., 43, 1567 (1978).
327. Кинетические исследования проведены в работах: *Wang, Brown*, J. Org. Chem., 45, 5303 (1980); J. Am. Chem. Soc., 104, 7148 (1982); *Vishwakarma, Fry*, J. Org. Chem., 45, 5306 (1980); *Brown, Chandrasekharan, Wang*,

- J. Org. Chem., 48, 2901 (1983); Pure Appl. Chem., 55, 1387—1414 (1983); Brown, Chandrasekharan, J. Org. Chem., 48, 5080 (1983); J. Am. Chem. Soc., 106, 1863 (1984).
328. Brown, Zweifel, J. Am. Chem. Soc., 81, 247 (1959); Pasto, Lepeska, Balasubramanian, J. Am. Chem. Soc., 94, 6090 (1972); Pasto, Lepeska, Cheng, J. Am. Chem. Soc., 94, 6083 (1972). См., однако: Jones, J. Org. Chem., 37, 1886 (1972).
329. Eisch, The Chemistry of Organometallic Compounds, pp. 107—111, Macmillan, New York, 1967. См. также: Eisch, Fichter, J. Organomet. Chem., 250, 63 (1983).
330. Обзор таких реакций с участием соединений алюминия, кремния и олова см.: Negishi, Organometallics in Organic Synthesis, vol. 1, pp. 45—48, 357—363, 406—412, Wiley, New York, 1980. Обзоры по гидросилилированию см.: Speier, Adv. Organomet. Chem., 17, 407—447 (1979); Андрианов, Соучек, Хананашвили.—Усп. хим., 1979, 48, с. 1233—1255.
331. Обзор реакций гидроцирконирования см.: Schwartz, Labinger, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 333—340 (1976) [Angew. Chem., 88, 402—409].
332. Bogdanović, Schwickardi, Sikorsky, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 199 (1982) [Angew. Chem., 94, 206].
333. Обзор реакций гидрометаллирования тройной связи см.: [319], pp. 219—232.
334. Wilke, Müller, Liebigs Ann. Chem., 629, 222 (1960); Eisch, Kaska, J. Am. Chem. Soc., 88, 2213 (1966); Eisch, Rhee, Liebigs Ann. Chem., 1975, 565.
335. Обзоры см.: Шуйкин, Лебедев.—Усп. хим., 1966, 35, с. 1047—1061; Schmerling, in: Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions, vol. 2, pp. 1075—1111, 1121—1122, Interscience, New York, 1964.
336. Frey, Hepp, Ind. Eng. Chem., 28, 1439 (1936).
337. Обзоры см.: Bott, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 171—178 (1980) [Angew. Chem., 92, 169—176]; Bott, Hellmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 870—874 (1966) [Angew. Chem., 78, 932—935]; Newer Methods Prep. Org. Chem., 6, 67—80 (1971).
338. Обзоры см.: Pines, Stalick, [171], pp. 240—422; Pines, Acc. Chem. Res., 7, 155—162 (1974); Pines, Schaap, Adv. Catal., 12, 117—148 (1960), pp. 126—146.
339. Pines, Wunderlich, J. Am. Chem. Soc., 80, 6001 (1958).
340. Eberhardt, Peterson, J. Org. Chem., 30, 82 (1965); Pines, Stalick, Tetrahedron Lett., 1968, 3723.
341. Schmerling, Toekelt, J. Am. Chem. Soc., 84, 3694 (1962).
342. Обзоры см.: Sutherland, Chem. Soc. Rev., 9, 265—280 (1980); Johnson, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 9—17 (1976) [Angew. Chem., 88, 33—40]; Bioorg. Chem., 5, 51—98 (1976); Acc. Chem. Res., 1, 1—8 (1968); van Tamelen, Acc. Chem. Res., 8, 152—158 (1975).
343. Обзор см.: Pines, Synthesis, 1974, 309—327.
344. Обзоры см.: Jira, Freiesleben, Organomet. React., 3, 1—190 (1972), pp. 117—130; Heck, [194], pp. 84—94, 150—157; Khan, Martell, [137], vol. 2, pp. 135—158; Rylander, [194], pp. 175—196; Tsuji, Adv. Org. Chem., 6, 109—225 (1969); pp. 213—220.
345. См., например: Onsager, Wang, Blindheim, Helv. Chim. Acta, 52, 137, 196, 215, 224, 230 (1969); Jones, Symes, J. Chem. Soc. (C), 1971, 1124; Fischer, Jonas, Misbach, Stabba, Wilke, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 943 (1973) [Angew. Chem., 85, 1002]. См. также: McClure, Barnett, J. Organomet. Chem., 80, 385 (1974); Bogdanović, Adv. Organomet. Chem., 17, 105—140 (1979).
346. Cramer, J. Am. Chem. Soc., 87, 4717 (1965); Acc. Chem. Res., 1, 186—191 (1968); Kobayashi, Taira, Tetrahedron, 24, 5763 (1968); Takahashi, Okura, Keii, J. Am. Chem. Soc., 97, 7489 (1975).

347. Alderson, Jenner, Lindsey, J. Am. Chem. Soc., 87, 5638 (1965). Обзор см.: Su, Adv. Organomet. Chem., 17, 269—318 (1979).
348. См., например: Carlton, Read, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1978, 1631; Schmitt, Singer, J. Organomet. Chem., 153, 165 (1978); Giacomelli, Marcacci, Caporusso, Lardicci, Tetrahedron Lett., 1979, 3217; Селимов, Рутман, Джемилев. — ЖОрХ, 1983, 19, с. 1853.
349. Alder, Brachel, Liebigs Ann. Chem., 651, 141 (1962). Обзоры см.: Carruthers, Some Modern Methods of Organic Synthesis, 2nd ed., pp. 222—228, Cambridge University Press, London, 1978; Keung, Alper, J. Chem. Educ., 49, 97—100 (1972); Hoffmann, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 556—577 (1969) [Angew. Chem., 81, 597—618]. Обзоры внутримолекулярных ен-реакций см.: Oppolzer, Snieckus, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 476—486 (1978) [Angew. Chem., 90, 506—516]; Conia, Le Perchec, Synthesis, 1975, 1—19.
350. Hill, Rabinovitz, J. Am. Chem. Soc., 86, 965 (1964). См. также: Garsky, Koster, Arnold, J. Am. Chem. Soc., 96, 4207 (1974); Stephenson, Mattern, J. Org. Chem., 41, 3614 (1976).
351. Другие доказательства в пользу согласованного механизма см.: Benn, Dwyer, Chappell, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 533.
352. Обзор см.: Snider, Acc. Chem. Res., 13, 426—432 (1980).
353. Обзоры см.: Bergmann, Ginsburg, Pappo, Org. React., 10, 179—560 (1959); House [128], pp. 595—623. Это неоднократно обсуждается в работе: Stowell, Carbanions in Organic Synthesis, Wiley, New York, 1979.
354. Обзор реакций Михаэля, когда Z или Z' — это нитрогруппа, см.: Baer, Urbas, in: Feuer, The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, pt. 2, pp. 130—148, Interscience, New York, 1970 (есть русский перевод: Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Г. Фойера. — М.: Мир, 1972—1973).
355. Сообщение об успешном 1,4-присоединении к α,β -ненасыщенным альдегидам с применением межфазных катализаторов см.: Kryshnal, Kulganek, Kuchero, Yanovskaya, Synthesis, 1979, 107.
356. Основания Манниха реагируют с кетонами без основного катализатора, давая 1,5-дикетоны, но этот процесс, известный под названием термической реакции Михаэля, идет по иному механизму: Brown, Buchanan, Curran, McLay, Tetrahedron, 24, 4565 (1968); Gill, James, Lions, Potts, J. Am. Chem. Soc., 74, 4923 (1952).
357. Herrmann, Kieczkowski, Romanet, Wepplo, Schlessinger, Tetrahedron Lett., 1973, 4711.
358. Blarer, Seebach, Chem. Ber., 116, 3086 (1983); Mulzer, Chucholowski, Lammer, Jibril, Huttner, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 869.
359. См., например: Makosza, Tetrahedron Lett., 1966, 5489.
360. Narasaka, Soai, Aikawa, Mukaiyama, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 779 (1976); Saigo, Osaki, Mukaiyama, Chem. Lett., 1976, 163.
361. Hosomi, Sakurai, J. Am. Chem. Soc., 99, 1673 (1977); Hosomi, Hashimoto, Kobayashi, Sakurai, Chem. Lett., 1979, 245; Jellal, Santelli, Tetrahedron Lett., 1980, 4487.
362. Chuit, Foulon, Normant, Tetrahedron, 36, 2305 (1980); 37, 1385 (1981). Обзор см.: Alexakis, Chuit, Commerçon-Bourgain, Foulon, Jabri, Mangeney, Normant, Pure Appl. Chem., 56, 91—98 (1984). Более удачный реагент для присоединения метильной группы к α,β -ненасыщенному альдегиду — это $\text{Me}_5\text{Cu}_3\text{Li}_2$: Clive, Farina, Beaulieu, J. Org. Chem., 47, 2572 (1982).
363. House, Respass, Whitesides, J. Org. Chem., 31, 3128 (1966). Обзоры см.: Posner, Org. React., 19, 1—113 (1972); House, Acc. Chem. Res., 9, 59—67 (1976). Примеры использования этой реакции для синтеза природных веществ см.: Posner, An Introduction to Synthesis Using Organocopper Reagents, pp. 10—67, Wiley, New York, 1980.

364. *Corey, Beams*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 7210 (1972); *House, Umen*, J. Org. Chem., **38**, 3893 (1973); *Corey, Floyd, Lipshutz*, J. Org. Chem., **43**, 3419 (1978).
365. *Posner, Whitten*, Tetrahedron Lett., 1973, 1815.
366. *Posner, Whitten, Sterling*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7788 (1973).
367. *Gorlier, Hamon, Levisalles, Wagnon*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 88. Другой полезный смешанный реагент описан в работе: *Ledlie, Miller*, J. Org. Chem., **44**, 1006 (1979).
368. *Lipshutz, Wilhelm, Kozlowski*, Tetrahedron Lett., 1982, 3755; *Lipshutz*, Tetrahedron Lett., 1983, 127.
369. *Chavdarian, Heathcock*, J. Am. Chem. Soc., **97**, 3822 (1975).
370. *Suzuki, Suzuki, Kawagishi, Noyori*, Tetrahedron Lett., 1980, 1247.
371. *Yamamoto, Yamamoto, Yatagai, Ishihara, Maruyama*, J. Org. Chem., **47**, 119 (1982).
- 371a. Например, см.: *Oppolzer, Moretti, Godel, Meunier, Löhrer*, Tetrahedron Lett., 1983, 4971; *Posner, Kogan, Hulce*, Tetrahedron Lett., 1984, 383.
372. *House, Fischer*, J. Org. Chem., **34**, 3615 (1969). См. также: *Daviaud, Miginiac*, Tetrahedron Lett., 1973, 3345.
373. *Posner, Brunelle*, Tetrahedron Lett., 1973, 935.
374. *House, Umen* [364].
375. *Truce, Lusch*, J. Org. Chem., **39**, 3174 (1974); **43**, 2252 (1978).
376. *Coates, Sandefur*, J. Org. Chem., **39**, 275 (1974); *Posner, Lentz*, Tetrahedron Lett., 1977, 3215. См. также: *Tidwell*, Tetrahedron Lett., 1979, 4615; *Mpango, Mahalanabis, Mahdavi-Damghani, Snieckus*, Tetrahedron Lett., 1980, 4823; *Cooke*, J. Org. Chem., **47**, 4963 (1982), и литературу, цитируемую в этих работах.
377. Обсуждение факторов, оказывающих влияние на конкуренцию 1,2- и 1,4-присоединения, см.: *Negishi*, [330], pp. 127—133.
378. *Posner*, [363].
379. *Рожков, Макин*. — ЖОХ, 1964, **34**, с. 59.
380. *Sauvetre, Seyden-Penne*, Tetrahedron Lett., 1976, 3949; *Roux, Wartski, Seyden-Penne*, Tetrahedron, **37**, 1927 (1981); Synth. Commun., **11**, 85 (1981).
381. *El-Bouz, Wartski*, Tetrahedron Lett., 1980, 2897.
382. *Lucchetti, Dumont, Krief*, Tetrahedron Lett., 1979, 2695; *Brown, Yamaichi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1979, 100; [381]. См. также: *Bürstinghaus, Seebach*, Chem. Ber., **110**, 841 (1977).
383. *Corey, Boger*, Tetrahedron Lett., 1978, 9.
384. *Gardner, Kochi*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 558 (1976).
- 384a. Обзор реакций присоединения RМ к изолированным двойным связям см.: *Vara Prasad, Pillai*, J. Organomet. Chem., **259**, 1—30 (1983).
385. *Richey, Moses, Domalski, Erickson, Heyn*, J. Org. Chem., **46**, 3773 (1981).
386. *Eisch, Husk*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 4194 (1965); *Felkin, Kaeseberg*, Tetrahedron Lett., 1970, 4587; *Richey, Szucs*, Tetrahedron Lett., 1971, 3785; *Eisch, Merkley, Galle*, J. Org. Chem., **44**, 587 (1979); *Eisch, Merkley*, J. Organomet. Chem., **20**, P27 (1969); J. Am. Chem. Soc., **101**, 1148 (1979).
387. *Eisch, Merkley*, [386]; *Richey, Von Rein*, J. Organomet. Chem., **20**, P32 (1969); *Von Rein, Richey*, Tetrahedron Lett., 1971, 3777; *Miller, Reichenbach*, Synth. Commun., **6**, 319 (1976). См. также: *Vermeer, de Graaf, Meijer*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **93**, 24 (1974); *Doboudin, Jousseau*, J. Organomet. Chem., **168**, 1 (1979); Synth. Commun., **9**, 53 (1979).
388. *Felkin, Swierczewski, Tambuté*, Tetrahedron Lett., 1969, 707; *Crandall, Clark*, Tetrahedron Lett., 1969, 325; J. Org. Chem., **37**, 4236 (1972); *Dimmel, Huang*, J. Org. Chem., **38**, 2756 (1973); *Olsson, Claesson*, Acta Chem. Scand., Ser. B, **30**, 521 (1976).
389. *Veefkind, Schaaf, Bickelhaupt, Klumpp*, Chem. Commun., 1971, 722; *Kauffmann, Ahlers, Tilhard, Woltermann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,

- 16, 710 (1977) [Angew. Chem., 89, 760]; *Isobe, Kitamura, Goto*, Chem. Lett., 1980, 331. См. также: *Raucher, Koolpe*, J. Org. Chem., 43, 4252 (1978).
390. *Lehmkuhl, Reinehr*, J. Organomet. Chem., 25, C47 (1970); 57, 29 (1973); *Lehmkuhl, Janssen*, Liebigs Ann. Chem., 1978, 1854.
391. См., например: *Richey, Rees*, Tetrahedron Lett., 1966, 4297; *Richey, Veale*, J. Am. Chem. Soc., 96, 2641 (1974); Tetrahedron Lett., 1975, 615; Дрозд, Устынюк, Цельева, Дмиутриев.— ЖОХ, 1969, 39, с. 1991; *Felkin, Umpleby, Hagaman, Wenkert*, Tetrahedron Lett., 1972, 2285; *Hill, Myers*, J. Organomet. Chem., 173, 1 (1979).
392. *Hooz, Layton*, J. Am. Chem. Soc., 93, 7320 (1971); *Schwartz, Carr, Hansen, Dayrit*, J. Org. Chem., 45, 3053 (1980).
393. *Hooz, Layton*, Can. J. Chem., 51, 2098 (1973). Аналогичная реакция с алкенилциркониевым реагентом описана в работах: *Schwartz, Loots, Kosugi*, J. Am. Chem. Soc., 102, 1333 (1980); *Dayrit, Schwartz*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4466 (1981).
394. *Jeffery, Meisters, Mole*, J. Organomet. Chem., 74, 365 (1974); *Bagnel, Meisters, Mole*, Aust. J. Chem., 28, 817 (1975); *Ashby, Heinsohn*, J. Org. Chem., 39, 3297 (1974). См. также: *Kabalka, Daley*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4428 (1973); *Sato, Oikawa, Sato*, Chem. Lett., 1979, 167.
395. *Isobe, Kondo, Nagasawa, Goto*, Chem. Lett., 1977, 679.
- 395a. *Cacchi, Arcadi*, J. Org. Chem., 48, 4236 (1983).
396. *Cacchi, Misiti, Palmieri*, Tetrahedron, 37, 2941 (1981).
397. *Negishi, Van Horn, Yoshida, Rand*, Organometallics, 2, 563 (1983).
398. Этот пример заимствован из работ: *Schmidlin, Wohl*, Ber., 43, 1145 (1910) и *Mosher, Huber*, J. Am. Chem. Soc., 75, 4604 (1953). Обзор таких реакций см.: *Fuson*, Adv. Organomet. Chem., 1, 221—238 (1964).
399. *Severin, Schmitz*, Chem. Ber., 96, 3081 (1963). См. также: *Bartoli, Bosco, Baccolini*, J. Org. Chem., 45, 522 (1980); *Bartoli*, Acc. Chem. Res., 17, 109—115 (1984).
400. См., например: *Corey, Katzenellebogen*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1851 (1969); *Siddall, Biskup, Fried*, J. Am. Chem. Soc., 91, 1853 (1969); *Corey, Kim, Chen, Takeda*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4395 (1972); *Anderson, Corbin, Cotterrell, Cox, Henrick, Schaub, Siddall*, J. Am. Chem. Soc., 7, 1197 (1975).
401. Обзор реакций присоединения металлоорганических реагентов к сопряженным единам см.: *Miginiac*, J. Organomet. Chem., 238, 235—266 (1982).
402. *House, Thompson*, J. Org. Chem., 28, 360 (1963); *Klein*, Tetrahedron, 20, 465 (1964). См., однако: *Marets, Rivière*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 4320.
403. См., например: *House, Umen*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5495 (1972); *Ruden, Litterer*, Tetrahedron Lett., 1975, 2043; *House, Snoble*, J. Org. Chem., 41, 3076 (1976). Исследованию механизма посвящены и другие работы: *Berlan, Battioni, Koosha*, Tetrahedron Lett., 1976, 3355; J. Organomet. Chem., 152, 359 (1978); Bull. Soc. Chim. France, 1979, 11-183; *Four, Riviere, Tang*, Tetrahedron Lett., 1977, 3879; *Casey, Cesa*, J. Am. Chem. Soc., 101, 4236 (1979); *Smith, Hannah*, Tetrahedron, 35, 1183 (1979); Tetrahedron Lett., 1980, 1081; *Krauss, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 103, 141 (1981); *Bartoli, Bosco, Dal Pozzo, Ciminale*, J. Org. Chem., 47, 5227 (1982).
404. *Naf, Degen*, Helv. Chim. Acta, 54, 1939 (1971); *Whitesides, Kendall*, J. Org. Chem., 37, 3718 (1972). См. также: [363].
405. *Suzuki, Arase, Matsumoto, Itoh, Brown, Rogic, Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 89, 5708 (1967); *Köster, Zimmermann, Fenzl*, Liebigs Ann. Chem., 1976, 1116. Обзоры см.: *Brown, Midland*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.,

- 11, 692—700 (1972), pp. 694—698 [Angew. Chem., 84, 702—710]; *Kabalka*, *Intra-Sci.*, Chem. Rep., 7 (1), 57—64 (1973); *Brown*, *Boranes in Organic Chemistry*, [292], pp. 413—433.
406. *Brown*, *Kabalka*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 712, 714 (1970). См. также: *Utimoto*, *Tanaka*, *Furubayashi*, *Nozaki*, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 787; *Miyaura*, *Kashiwagi*, *Itoh*, *Suzuki*, *Chem. Lett.*, 1974, 395.
407. *Brown*, *Rathke*, *Kabalka*, *Rogic*, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 4166 (1968).
408. *Brown*, *Negishi*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 3777 (1971).
409. *Jacob*, *Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 7832 (1976).
410. *Sinclair*, *Molander*, *Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 954 (1977). См. также: *Molander*, *Brown*, *J. Org. Chem.*, 42, 3106 (1977).
411. *Suzuki*, *Nozawa*, *Itoh*, *Brown*, *Kabalka*, *Holland*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3503 (1970).
412. *Kabalka*, *Brown*, *Suzuki*, *Honma*, *Arase*, *Itoh*, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 710 (1970). См. также: *Arase*, *Masuda*, *Suzuki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 2275 (1976).
413. *Corey*, *Hegedus*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 4926 (1969).
414. *Sawa*, *Hashimoto*, *Ryang*, *Tsutsumi*, *J. Org. Chem.*, 33, 2159 (1968).
415. Обзор см.: *Stetter*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 15, 639—647 (1976) [Angew. Chem., 88, 695—704]. Аналогичный метод, включающий соли тиазолия, описан в работах: *Stetter*, *Kuhlmann*, *Chem. Ber.*, 109, 2890 (1976); *Stetter*, *Mertens*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1980, 1550.
416. *Herrmann*, *Richman*, *Schlessinger*, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 3271, 3275.
417. *Boeckman*, *Bruza*, *Baldwin*, *Lever*, *J. Chem. Soc.*, *Chem. Commun.*, 1975, 519.
418. *Boeckman*, *Bruza*, *J. Org. Chem.*, 44, 4781 (1979).
419. *Stork*, *Maldonado*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5272 (1974).
420. Обзоры см.: *Vogel*, *Synthesis*, 1970, 99—140; *Huyser* [41], pp. 152—159; *Elad*, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 7, 528—558 (1967); *Walling*, *Huyser*, [41], pp. 108—112, 132—146; *Sosnovsky*, [41], pp. 121—152.
421. *Elad*, [420], pp. 530—543.
422. *Cadogan*, *Hey*, *Sharp*, *J. Chem. Soc. (C)*, 1966, 1743; *J. Chem. Soc. (B)*, 1967, 803; *Hàjek*, *Màlek*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 44, 3695 (1979).
423. *de Klein*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 94, 48 (1975).
424. *Hàjek*, *Màlek*, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 41, 746 (1976).
425. *Allen*, *Cadogan*, *Hey*, *J. Chem. Soc.*, 1965, 1918; *Gadogan*, *Pure Appl. Chem.*, 15, 153—165 (1967), pp. 153—158. См. также: *Giese*, *Zwick*, *Chem. Ber.*, 115, 2526 (1982); *Giese*, *Erfort*, *Chem. Ber.*, 116, 1240 (1983).
426. См., например: *Cywinski*, *Hepp*, *J. Org. Chem.*, 31, 3814 (1965); *Di Pietro*, *Roberts*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 5, 415 (1966) [Angew. Chem., 78, 388].
427. Обзоры реакций гидрокарбоксилирования двойных и тройных связей, катализируемых кислотами или металлсодержащими соединениями, см.: *Falbe*, *New Synthesis with Carbon Monoxide*, Springer-Verlag, New York, 1980, статьи: *Mullen*, pp. 243—308 и *Bahrmann*, pp. 372—413; in: *Wender*, *Pino*, *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, vol. 2, Wiley, New York, 1977, статьи: *Pino*, *Piacenti*, *Bianchi*, pp. 233—296 и *Pino*, *Braca*, pp. 419—516; *Эйдус*, *Ланидус*, *Пузицкий*, *Нефедов*.—Усп. хим., 1973, 42, с. 442—470; Усп. хим., 1971, 40, с. 806—827; *Falbe*, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, pp. 78—174, Springer-Verlag, Berlin, 1970 (есть русский перевод: *Фальбе Ю.* Синтезы на основе окиси углерода. Пер. с нем.—Л.: Химия, 1971); *Bird*, [194], pp. 149—204; *Chem. Rev.*, 62, 283—302 (1962); *Olah*, *Olah*, in *Olah*, [335], vol. 3, pp. 1272—1296 (1964).
428. *Koch*, *Haaf*, *Liebigs Ann. Chem.*, 618, 251 (1958); *Haaf*, *Chem. Ber.*, 99, 1149 (1966); *Christol*, *Solladié*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 1307.

429. Обзоры, посвященные таким реакциям циклизации, см.: *Falbe*, [427], pp. 147—174; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, 435—446 (1966) [*Angew. Chem.*, 78, 532—544]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 6, 193—222 (1971).
430. *Sternberg, Markby, Wender*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 3638 (1960).
431. Обзор см.: *Bittler, Kutepow, Neubauer, Reis*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 329—335 (1968) [*Angew. Chem.*, 80, 329—335]. См. также: *Fenton*, *J. Org. Chem.*, 38, 3192 (1973); *Knifton*, *J. Org. Chem.*, 41, 2885 (1976); *Alper, Woell, Despeyroux, Smith*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 1270; *Alper, Despeyroux, Woell*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 5691.
432. *Tsuji, Morikawa, Kiji*, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 4851 (1964). Обзор см.: *Tsuji*, *Adv. Org. Chem.*, 6, 109—255 (1969), pp. 153—159.
433. Обзор см.: *Hogveen*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, 10, 29—52 (1973).
434. *Bird, Cookson, Hudec, Williams*, *J. Chem. Soc.*, 1963, 410.
435. Обзоры см.: *Pino, Piacenti, Bianchi*, in: *Wender, Pino*, [427], pp. 43—231; *Cornils*, in: *Falbe*, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, [427], pp. 1—225; *Collman, Hegedus* [194], pp. 420—434; *Pino*, *J. Organomet. Chem.*, 200, 223—242 (1980); *Pruett*, *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 1—60 (1979); *Stille, James*, in: *Patai*, [1], pt. 2, pp. 1099—1166; *Heck*, [194], pp. 215—224; *Khan, Martell*, [137], vol. 2, pp. 39—60; *Falbe*, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, [427], pp. 3—77; *Bird*, [194], pp. 117—148; *Chalk, Harrod*, *Adv. Organomet. Chem.*, 6, 119—170 (1968).
436. См., например: *Osborn, Wilkinson, Young*, *Chem. Commun.*, 1965, 17; *Brown, Wilkinson*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 1725; *J. Chem. Soc. (A)*, 1970, 2753; *Pruett, Smith*, *J. Org. Chem.*, 34, 327 (1969); *Heil, Markó, Bor*, *Chem. Ber.*, 104, 3418 (1971); *Fell, Müller*, *Monatsh. Chem.*, 103, 1222 (1972); *Stefani, Consiglio, Botteghi, Pino*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6504 (1973); *Arai, Kaneko, Kunugi*, *Chem. Lett.*, 1975, 265; *Bott*, *Chem. Ber.*, 108, 997 (1975); *Strohmeier, Kühn*, *J. Organomet. Chem.*, 110, 265 (1976); *Pittman, Honnick*, *J. Org. Chem.*, 45, 2132 (1978); *Siegel, Himmele*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 19, 178—183 (1980) [*Angew. Chem.*, 92, 182—187]; *van Leeuwen, Roobeek*, *J. Organomet. Chem.*, 258, 343 (1983); *Salvadori, Vitulli, Raffaelli, Lazzaroni*, *J. Organomet. Chem.*, 258, 351 (1983); *Collman, Belmont, Brauman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 7288 (1983).
437. *Fell, Rupilius*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 2721.
438. Примеры реакций с родиевыми катализаторами см.: *Fell, Beutler*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3455; *Botteghi, Salomon*, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 4285.
439. *Haelg, Consiglio, Pino*, *Helv. Chim. Acta*, 64, 1865 (1981).
440. Обзор см.: *Consiglio, Pino*, *Top. Curr. Chem.*, 105, 77—123 (1982). См. также: *Consiglio, Pino, Flowers, Pittman*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1983, 612.
441. *Heck, Breslow*, *Chem. Ind. (London)*, 1960, 467; *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 4023 (1961); *Karapinka, Orchin*, *J. Org. Chem.*, 26, 4187 (1961); *Clark, Terapane, Orchin*, *J. Org. Chem.*, 39, 2405 (1974); *Whyman*, *J. Organomet. Chem.*, 81, 97 (1974); *Mirbach*, *J. Organomet. Chem.*, 265, 205 (1984). Обсуждение механизма см.: *Orchin*, *Acc. Chem. Res.*, 14, 259—266 (1981).
442. *Alemdaroglu, Penninger, Oltaş*, *Monatsh. Chem.*, 107, 1153 (1976); *Ungváry, Markó*, *Organometallics*, 1, 1120 (1982).
443. *Aldridge, Jonassen*, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 886 (1963).
444. *Schwartz, Cannon*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 4721 (1974). Другие методы гидроацилирования описаны в работах: *Cooke, Parlman*, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 5222 (1977); *Larock, Bernhardt*, *J. Org. Chem.*, 43, 710 (1978); *Suggs*, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 489 (1979); *Isnard, Denise, Sneed, Cognion, Durual*, *J. Organomet. Chem.*, 240, 285 (1982); *Zudin, I'pinich, Likholobov, Yermakov*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1984, 545.

445. *Iqbal*, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1440 (1971); *Jachimowicz, Raksis*, *J. Org. Chem.*, **47**, 445 (1982).
446. Обзоры см.: *Friedrich*, in: *Patai, Rappoport*, [41], pt. 2, pp. 1345—1390; *Nagata, Yoshioka*, *Org. React.*, **25**, 255—476 (1977); *Brown*, in: *Wender, Pino*, [427], pp. 655—672; *Friedrich, Wallenfels*, in: *Rappoport, The Chemistry of the Cyano Group*, pp. 68—72, Interscience, New York, 1970.
447. Использование «голового» цианида в этой реакции описано в работе: *Liotta, Dabdoud, Zalkow*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 1117.
448. *Jackson, Lovel*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 1231.
449. Обзор см.: *Nagata, Yoshioka*, [446].
450. *Arthur, England, Pratt, Whitman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5364 (1954).
451. Обзор см.: *Brown*, [446], pp. 658—667. Исследование механизма этой реакции с никелевыми комплексами проведено в работе: *Jackson, Lovel*, *Aust. J. Chem.*, **36**, 1975 (1983); *Tolman, Seidel, Druliner, Domaille*, *Organometallics*, **3**, 33 (1984); *Druliner*, *Organometallics*, **3**, 205 (1984); *Bäckvall, Andell*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 260.
452. *Ito, Kato, Imai, Saegusa*, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6449 (1982).
453. Монографию см.: *de la Mare*, *Electrophilic Halogenation*, Cambridge University Press, London, 1976. Обзор см.: *House* [128], pp. 422—431.
454. *Sumrell, Wyman, Howell, Harvey*, *Can. J. Chem.*, **42**, 2710 (1964); *Zanger, Rabinowitz*, *J. Org. Chem.*, **40**, 248 (1975).
455. *Skell, Paulis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2956 (1964); *Ayres, Michejda, Rack*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 1389 (1971).
456. *White, Robertson*, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1509.
457. *Buckles, Forrester, Burham, McGee*, *J. Org. Chem.*, **25**, 24 (1960).
458. *Baird, Surridge, Buza*, *J. Org. Chem.*, **36**, 2088, 3324 (1971).
459. Обзор реакций смешанного галогенирования, в которых с одной стороны присоединяется фтор, см.: *Sharts, Sheppard*, *Org. React.*, **21**, 125—406 (1974), pp. 137—157.
460. *Hall, Jones*, *Can. J. Chem.*, **51**, 2902 (1973); см. также *Zupan, Pollak*, *J. Org. Chem.*, **41**, 2179 (1976); *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**; 1745; *Rozen, Brand*, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 4543.
461. *Robinson, Finckenor, Oliveto, Gould*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2191 (1959); *Bowers*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4107 (1959); *Pattison, Peters, Dean*, *Can. J. Chem.*, **43**, 1689 (1965). См. также: *Michková, Moural; Schwarz*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1315.
462. *Olah, Nojima, Kerekes*, *Synthesis*, **1973**, 780; [118].
463. *Fuller, Stacey, Tatlow, Thomas*, *Tetrahedron*, **18**, 123 (1962).
464. *Merritt, Stevens*, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1822 (1966); *Merritt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 609 (1967); *Barton, Lister-James, Hesse, Pechet, Rozen*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 1105.
465. *Rausch, Davis, Osborne*, *J. Org. Chem.*, **28**, 494 (1963).
466. *Zupan, Pollak*, *J. Org. Chem.*, **39**, 2646 (1974); **41**, 4002 (1976); **42**, 1559 (1977); *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 1015; *Gregorčič, Zupan*, *J. Org. Chem.*, **44**, 1255 (1979); *Shackelford, McGuire, Pflug*, *Tetrahedron Lett.*, **1977**, 363; *Shackelford*, *J. Org. Chem.*, **44**, 3485 (1979); *Filler*, *Isr. J. Chem.*, **17**, 71—79 (1978). Обзор реакций фторирования с помощью фторидов ксенона см.: *Zupan*, in: *Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, pt. 1, pp. 657—679, Wiley, New York, 1983.
467. *Bissell, Fields*, *J. Org. Chem.*, **29**, 1591 (1964).
468. Обзор, посвященный этому, см.: *Kuchar*, in: *Patai*, [32], pp. 273—280.
469. *Field, Kovacic*, *Synthesis*, **1969**, 135; *Strand, Kovacic*, *Synth. Commun.*, **2**, 129 (1972).
470. *Kharasch, Brown*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3432 (1939).
471. *Spiegler, Tinker*, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 940 (1939).

472. *Uemura, Onoe, Okano*, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 692 (1974); *Heasley, Rold, Titterington, Leach, Gipe, McKee, Heasley*, J. Org. Chem., 41, 3997 (1976).
473. *Uemura, Onoe, Okano*, Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 3121 (1974); *San Filippo, Sowinski, Romano*, J. Am. Chem. Soc., 97, 1599 (1975); см. также: *Nugent*, Tetrahedron Lett., 1978, 3427.
474. *Tanner, Gidley*, J. Org. Chem., 33, 38 (1968); *Masson, Thuillier*, Bull. Soc. Chim. France, 1969, 4368; *Lasne, Thuillier*, Bull. Soc. Chim. France, 1974, 249.
475. *Fieser, Fieser*, Reagents for Organic Synthesis, vol. 1, pp. 967—970, Wiley, New York, 1967 (есть русский перевод: *Физер Л., Физер М.* Реагенты для органического анализа. В 7-ми томах. Пер. с англ.— М.: Мир, 1970—1978).
476. *Koyano*, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 1439, 3501 (1970); *Koyano, Watanabe*, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 1378 (1971); *Uemura, Tabata, Kimura, Ichikawa*, Bull. Chem. Soc., Japan, 44, 1973 (1971); *Or, Levy, Asscher, Vofsi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1974, 857; *Uemura, Okazaki, Onoe, Okano*, J. Chem. Soc., Perkin, Trans., 1, 1977, 676; [458]. См. также: *Arganbright, Yates*, J. Org. Chem., 27, 1205 (1962).
477. Например, см.: *Poutsma*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2161, 2172 (1965); J. Org. Chem., 31, 4167 (1966); *Dessau*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1344 (1979).
478. Обзор см.: *Cais*, in: *Patai*, [32], pp. 993—999.
479. *Sinn, Hopperdietzel, Sauermann*, Monatsh. Chem. 96, 1036 (1965).
480. Однако образование побочных продуктов может играть большую роль. См., например: *Poutsma*, J. Org. Chem., 33, 4080 (1968).
481. Адденды перечисляются в соответствии с системой Кана—Ингольда—Прелога (т. 1, разд. 4.6).
482. Обзор см.: *Богуславская*.— Усп. хим., 1972, 41, с. 1591—1609.
483. *Cambie, Noall, Potter, Rutledge, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 226.
484. *Cornforth, Green*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 846; *Furrow*, Int. J. Chem. Kinet., 14, 927 (1982); *Antoniolletti, D'Auria, De Mico, Piancatelli, Scettri*, Tetrahedron, 39, 1765 (1983).
485. *Migliorese, Appelman, Tsangaris*, J. Org. Chem., 44, 1711 (1979).
486. Примеры см.: *Dalton, Hendrickson, Jones*, Chem. Commun., 1966, 591; *Dalton, Dutta*, J. Chem. Soc. (B), 1971, 85; *Sisti*, J. Org. Chem., 35, 2670 (1970).
487. Обзор, посвященный этому реагенту, см.: *Campbell, Johnson*, Chem. Rev., 78, 65—79 (1978).
- 487a. *Damin, Garapon, Sillion*, Synthesis, 1981, 362.
488. *Boerwinkle, Hassner*, Tetrahedron Lett., 1968, 3921.
489. *Зефирос, Козьмин, Сорокин, Жданкин*.— ЖОрХ, 1982, 18, с. 1768.
490. *Buss, Rockstuhl, Schnurpfeil*, J. Prakt. Chem., 324, 197 (1982).
491. *Glover, Goosen*, Tetrahedron Lett., 1980, 2005.
492. *Bresson, Dauphin, Geneste, Kergomard, Lacourt*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2432; 1971, 1080.
493. *Weissermel, Lederer*, Chem. Ber., 96, 77 (1963).
494. *Reed*, J. Org. Chem., 30, 2195 (1965).
495. *de la Mare, Wilson, Rosser*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1480; *de la Mare, O'Connor, Wilson*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 1150. Присоединение ацетата брома см.: *Wilson, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 141.
496. *Henry*, J. Org. Chem., 32, 2575 (1967); 38, 1681 (1973). См. также: *Bäckvall, Nordberg, Nyström*, Tetrahedron Lett., 1982 1617.
497. *Bäckvall, Young, Sharpless*, Tetrahedron Lett., 1977, 3523.
498. При использовании общего названия группы (например, галоген) ее старшинство определяется старшинством наименьшего члена этой,

- группы (см. ссылку [481]). Так, общее название для этого превращения будет галогено-алкилсульфонил-присоединение, так как приставка «галогено» обладает таким же старшинством, что и «фторо» — низший член этой группы.
499. *Asscher, Vofsi*, J. Chem. Soc., 1964, 4962; *Truce, Goralski, Christensen, Bavy*, J. Org. Chem., 35, 4217 (1970); *Sinnereich, Asscher*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1972, 1543.
 500. *Truce, Wolf*, J. Org. Chem., 36, 1727 (1971); *Amiel*, J. Org. Chem., 36, 3691, 3697 (1971); 39, 3867 (1974); *Захаркин, Жигарева*. — ЖОрХ, 1973, 9, с. 891; *Окуята, Izawa, Fueno*, J. Org. Chem., 39, 351 (1974).
 501. Обзоры см.: *Растейкина, Грейчуте, Линькова, Кнунянц*. — Усп. хим., 1977, 46, с. 1041—1073; *Kühle*, Synthesis, 1971, 563—586 (1971).
 502. Обзоры см.: *Stacey, Harris*, Org. React., 13, 150—376 (1963), pp. 200—207, 327—332; *Sosnovsky*, [41], pp. 103—115.
 503. *Cambie, Chambers, Rutledge, Woodgate, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 33, и цитируемая в этой работе литература. См. также: *Watanabe, Uemura, Okano*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 2458 (1983).
 504. *Camdie, Larsen, Rutledge, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 58.
 505. *Fujisawa, Kobori*, Chem. Lett., 1972, 935.
 506. *Neale, Hinman*, J. Am. Chem. Soc., 85, 2666 (1963); *Neale, Marcus*, J. Org. Chem., 32, 3273 (1967); *Minisci, Galli, Cecere*, Tetrahedron Lett., 1966, 3163. См. также: *Scholz, Viehe*, Chimia, 29, 512 (1975). Обзоры см.: *Neale*, Synthesis, 1971, 1—15; *Sosnovsky, Rawlinson*, Adv. Free-Radical Chem., 4, 203—284 (1972), pp. 238—249.
 507. Обзор, посвященный таким частицам, см.: *Chow, Danen, Nelson, Rosenblatt*, Chem. Rev., 78, 243—274 (1978).
 508. *Mondon, Lessard*, Can. J. Chem., 56, 2590 (1978), и цитируемая в этой работе литература.
 509. Обзоры см.: *Кадзюаскас, Зефирова*. — Усп. хим., 1968, 37, с. 1243—1257; *Sosnovsky*, [41], pp. 247—251, 272—275.
 510. Обзор методов получения галогенонитросоединений см.: *Швахгеймер, Смирнягин, Садыков, Новиков*. — Усп. хим., 1968, 37, с. 816—839.
 511. Например, см.: *Meinwald, Meinwald, Baker*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4074 (1964).
 512. *Shechter*, Rec. Chem. Prog., 25, 55—76 (1964).
 513. *Schlubach, Braun*, Liebigs Ann. Chem., 627, 28 (1959).
 514. Обзор см.: *Sharts, Sheppard*, Org. React., 21, 125—406 (1974), pp. 236—243.
 515. *Кнунянц, Герман, Рожков*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1963, с. 1946.
 516. *Olah, Nojima*, Synthesis, 1973, 785.
 517. Обзоры см.: *Dehnicke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 507—514 (1979) [Angew. Chem., 91, 527—534]; *Hassner*, Acc. Chem. Res., 4, 9—16 (1971); *Biffin, Miller, Paul*, [185], pp. 136—147.
 518. См., однако: *Cambie, Hayward, Rutledge, Smith-Palmer, Swedlund, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 180.
 519. *Hassner, Keogh*, Tetrahedron Lett., 1975, 1575.
 520. *Hassner, Boerwinkle*, J. Am. Chem. Soc., 90, 217 (1968); *Hassner, Teeter*, J. Org. Chem., 36, 2176 (1971).
 521. Даже реакцию IN_3 можно провести по свободнорадикальному механизму [см., например: *Cambie, Jurina, Rutledge, Swedlund, Woodgate*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1982, 327]. Обзор реакций свободнорадикального присоединения XN_3 см.: *Hassner*, Intra-Sci. Chem. Rep., 4, 109—114 (1970).
 522. *Hassner, Isbister, Friederang*, Tetrahedron Lett., 1969, 2939.
 523. *Hassner, Matthews, Fowler*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5046 (1969).

524. *Levy, Brown*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 4067 (1973).
525. *Heathcock, Hassner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **2**, 213 (1963) [Angew. Chem., **75**, 344]; *Birckenbach, Linhard*, Ber., **64B**, 961, 1076 (1931); *Drehfahl, Ponsold*, Chem. Ber., **93**, 519 (1960); *Hassner, Hoblitt, Heathcock, Kropp, Lorber*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1326 (1970); *Gebelein, Rosen, Swern*, J. Org. Chem., **34**, 1677 (1969); *Gebelein*, Chem. Ind. (London), **1970**, 57; *Cambie, Hume, Rutledge, Woodgate*, Aust. J. Chem., **36**, 2569 (1983).
526. *Grimwood, Swern*, J. Org. Chem., **32**, 3665 (1967).
527. *Greibrokk*, Acta Chem. Scand., **27**, 3368 (1973).
528. Обзор см.: *Schmerling*, in: Olah, [335], vol. 2, pp. 1133—1174. См. также: *Mayr, Striepe*, J. Org. Chem., **48**, 1159 (1983).
529. *Коляскина, Пемпов*.— ЖОХ, **1962**, **32**, с. 1089.
530. См., например: *Maroni, Melloni, Modena*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1**, **1973**, 2491; **1974**, 353; *Marcuzzi, Melloni*, Gazz. Chim. Ital. **105**, 495 (1975).
531. Обзоры см.: *Freidlina, Velichko*, Synthesis, **1977**, 145—154; *Freidlina, Chukovskaya*, Synthesis, **1974**, 477—488; *Walling, Huyser*, Org. React., **13**, 91—149 (1963), pp. 107—108, 122—131; *Huyser*, [41], pp. 148—151; *Sosnovsky* [41], pp. 19—61.
532. Например, см.: *Asscher, Vofsi*, J. Chem. Soc., **1963**, 1887, 3921; J. Chem. Soc. (B), **1968**, 947; *Murai, Tsutsumi*, J. Org. Chem., **31**, 3000 (1966). Присоединение CH_2Cl_2 и PhBr см.: *Mitani, Nakayama, Koyama*, Tetrahedron Lett., **1980**, 4457.
533. *Matsumoto, Nakano, Takasu, Nagai*, J. Org. Chem., **43**, 1734 (1978); *Nakano, Shimada, Sako, Kayama, Matsumoto, Nagai*, Chem. Lett., **1982**, 1255.
534. Обзор этой реакции с участием фторолефинов см.: *Paleta*, Fluorine Chem. Rev., **8**, 39—71 (1977).
535. См., например: *Юркевич, Домбровский, Терентьев*.— ЖОХ, **1958**, **28**, с. 227; *Федоров, Прибыткова, Канищев, Домбровский*.— ЖОрХ, **1973**, **9**, с. 1488; *Cleland*, J. Org. Chem., **26**, 3362 (1961); **34**, 744 (1969); *Doyle, Siegfried, Elliott, Dellaria*, J. Org. Chem., **42**, 2431 (1977).
536. Например, см.: *Домбровский, Ганущак*.— ЖОХ, **1961**, **31**, с. 1284; **1962**, **32**, с. 1888; *Ганущак, Голик, Мигайчук*.— ЖОрХ, **1972**, **8**, с. 2356.
537. *Heck*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5538 (1968).
538. *Kaneda, Uchiyama, Fujiwara, Imanaka, Teranishi*, J. Org. Chem., **44**, 55 (1979).
539. Обзоры см.: *Groves*, Chem. Soc. Rev., **1**, 73—97 (1972); *House*, [128], pp. 786—797; *Nenitzescu, Balaban*, in: Olah, [335], vol. 3, pp. 1033—1152 (1964).
540. *Jones, Taylor, Rudd*, J. Chem. Soc., **1961**, 1342.
541. Например, см.: *Нифантьев, Грачев, Бакиновский, Кара-Мурза, Кочетков*.— ЖПХ, **1963**, **36**, с. 676; *Савенков, Хохлов, Назарова, Мочалкин*.— ЖОрХ, **1973**, **9**, с. 888; *Martens, Janssens, Hoornaert*, Tetrahedron, **31**, 177 (1975).
542. *Yen*, Ann. Chim. (Paris) [13], **7**, 785 (1962).
543. Обзоры см.: *Sheldon, Kochi*, Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds, pp. 162—171, 294—296, Academic Press, New York, **1981**; *Gunstone*, Adv. Org. Chem., **1**, 103—147 (1960).
544. Обзор см.: *Schröder*, Chem. Rev., **80**, 187—213 (1980). Впервые для этой цели OsO_4 был использован в работе: *Criegee*, Liebigs Ann. Chem., **522**, 75 (1936).
545. Диастереоселективное присоединение OsO_4 к аллильным спиртам и α, β -ненасыщенным сложным эфирам см. соответственно работы: *Cha, Christ, Kishi*, Tetrahedron Lett., **1983**, 3943, 3947; *Stork, Kahn*, Tetrahedron Lett., **1983**, 3951.

546. *Milas, Sussman*, J. Am. Chem. Soc., 58, 1302 (1936); 59, 2345 (1937). Обзор см.: *Rylander*, [194], pp. 121—133.
547. *Akashi, Palermo, Sharpless*, J. Org. Chem., 43, 2063 (1978).
548. *VanRheenen, Kelly, Cha*, Tetrahedron Lett., 1976, 1973. См. также: *Ray, Matteson*, Tetrahedron Lett., 1980, 449.
549. Или дает более окисленные продукты, такие, как α -гидроксикетоны, без стадии образования гликолей. См., например: *Wolfe, Ingold, Lemieux*, J. Am. Chem. Soc., 103, 938 (1981); *Wolfe, Ingold*, J. Am. Chem. Soc., 103, 940 (1981).
550. См., например: *Weber, Shepherd*, Tetrahedron Lett., 1972, 4907; *Ogino, Mochizuki*, Chem. Lett., 1979, 443.
- 550a. *Taylor, Williams, Edwards, Otonnaa, Samanich*, Can. J. Chem. 62, 11 (1984).
551. *Lee, Brownridge*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3033 (1973); 96, 5517 (1974); *Wiberg, Deutsch, Roček*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3034 (1973); *Simándi, Jáky*, J. Am. Chem. Soc., 98, 1995 (1976); *Ogino*, Tetrahedron Lett., 1980, 177; *Lee, Brown*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5076 (1982).
552. *Lombard, Schroeder*, Bull. Soc. Chim. France, 1963, 2800.
553. Альтернативный метод описан в работе: *Jasserand, Girard, Rossi, Granger*, Tetrahedron Lett., 1976, 1581.
554. *Parrilli, Dovinola, Mangoni*, Gazz. Chim. Ital., 104, 829 (1974), и литература, цитируемая в этой работе.
555. Другой метод син-гидроксирования, который можно применять к любой стороне плоскости, описан в работе: *Corey, Das*, Tetrahedron Lett., 1982, 4217.
556. *Cambie, Hayward, Roberts, Rutledge*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 359; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1, 1974, 1858, 1864; *Cambie, Rutledge*, Org. Synth., 59, 169 (1980).
557. *Ogata, Aoki*, J. Org. Chem., 31, 1625 (1966). См. также: *Aoki, Ogata*, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1476 (1968).
558. *Mangoni, Adinolfi, Barone, Parrilli*, Tetrahedron Lett., 1973, 4485; Gazz. Chim. Ital., 105, 377 (1975).
559. Обзор см.: *Moriarty*, Sel. Org. Transform., 2, 183—237 (1972).
560. См., например: *Uemura, Miyoshi, Tabata, Okano*, Tetrahedron, 37, 291 (1981).
561. Другой метод см.: *Fristad, Peterson*, Tetrahedron Lett., 1983, 4547.
562. Обзор см.: *Plesničar*, in: Trahanovsky, Oxidation in Organic Chemistry, pt. C, pp. 211—252, Academic Press, New York, 1978; *Swern*, in: Swern, Organic Peroxides, vol. 2, pp. 355—533, Interscience, New York, 1971; *Метелуца*.—Усп. хим., 1972, 41, с. 1737—1765; *Hiatt*, in: Augustine, Trecker, Oxidation, vol. 2, pp. 113—140, Marcel Dekker, New York, 1971; *House*, [128], pp. 292—321. Обзор по стереохимии этой реакции см.: *Berti*, Top. Stereochem., 7, 93—251 (1973), pp. 95—187.
563. *Emmons, Pagano*, J. Am. Chem. Soc., 77, 89 (1955).
564. *Rastetter, Richard, Lewis*, J. Org. Chem., 43, 3163 (1978).
565. Обсуждение механизма см.: *Dryuk*, Tetrahedron, 32, 2855—2866 (1976). Обзор полярных механизмов с участием пероксидов см.: *Plesničar* in: Patai, The Chemistry of Peroxides, pp. 521—584, Wiley, New York, 1983.
566. *Bartlett*, Rec. Chem. Prog., 18, 111 (1957). Другие механизмы предложены в работах: *Kwart, Hoffman*, J. Org. Chem., 31, 419 (1966); *Hanzlik, Shearer*, J. Am. Chem. Soc., 97, 5231 (1975).
567. *Ogata, Tabushi*, J. Am. Chem. Soc., 83, 3440 (1961).
568. *Khalil, Pritzkow*, J. Prakt. Chem., 315, 58 (1973); *Schneider, Becker, Philippi*, Chem. Ber., 114, 1562 (1981); *Батог, Савенко, Батрак, Кучер*.—ЖОрХ, 1981, 17, с. 2085.

569. Известны некоторые исключения. См., например: *Hart, Verma, Wang*, *J. Org. Chem.*, **38**, 3418 (1973).
570. *MacPeck, Starcher, Phillips*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 680 (1959).
571. Обзор, посвященный алленоксидам, см.: *Chan, Ong*, *Tetrahedron*, **36**, 2269—2289 (1980).
572. *Crandall, Machleder, Thomas*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7346 (1968); *Camp, Greene*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7349 (1968); *Crandall, Conover, Komin, Machleder*, *J. Org. Chem.*, **39**, 1723 (1974).
573. См., например: *Crandall, Machleder*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7292, 7347 (1968); *Crandall, Machleder, Sojka*, *J. Org. Chem.*, **38**, 1149 (1973).
574. *Payne, Williams*, *J. Org. Chem.*, **24**, 54 (1959); **26**, 651 (1961); *Zwanenburg, ter Wiel*, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 935.
575. *Buntin, Minkoff*, *J. Chem. Soc.*, **1949**, 665; *Temple*, *J. Org. Chem.*, **35**, 1275 (1970); *Apeloig, Karni, Rappoport*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2784 (1983). Обзор см.: *Patai, Rappoport*, in: *Patai*, [32], pt. 1, pp. 512—517.
576. Другие методы превращения олефинов в эпоксиды см.: *Miyaura, Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 2368 (1983); *Kim, Chung*, *J. Org. Chem.*, **48**, 1562 (1983); *Venturello, Alneri, Ricci*, *J. Org. Chem.*, **48**, 3831 (1983); *de Carvalho, Meunier*, *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 3621.
577. См., например: *Gould, Hiatt, Irwin*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4573 (1968); *Sharpless, Michaelson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6136 (1973); *Sheldon*, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **92**, 253 (1973); *Hart, Lavrik*, *J. Org. Chem.*, **39**, 1793 (1974); *Chong, Sharpless*, *J. Org. Chem.*, **42**, 1587 (1977); *Beg, Ahmad*, *J. Org. Chem.*, **42**, 1590 (1977); *Kochi*, *Organometallic Mechanisms and Catalysis*, pp. 69—73, Academic Press, New York, 1978; *Itoh, Jitsukawa, Kaneda, Teranishi*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 159 (1979); *Minelich*, *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 4729; *Ledon, Durbut, Varescon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3601 (1981).
578. Обзор см.: *Филиппова, Блюмберг*. — Усп. хим., **1982**, **51**, с. 1017—1033. См. также: *Budnik, Kochi*, *J. Org. Chem.*, **41**, 1384 (1976).
579. *Katsuki, Sharpless*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5974 (1980); *Rossiter, Katsuki, Sharpless*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 464 (1981); *Sharpless, Woodard, Finn*, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1823—1836 (1983). См. также: *Mihelich, Daniels, Eickhoff*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7690 (1981); *Lu, Johnson, Finn, Sharpless*, *J. Org. Chem.*, **49**, 728 (1984).
580. Обзор по оксиренам см.: *Lewars*, *Chem. Rev.*, **83**, 519—534 (1983).
581. *Torres, Bourdelande, Clement, Strausz*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1698 (1983). См. также: *Laganis, Janik, Curphey, Lemal*, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7457 (1983).
582. *McDonald, Schwab*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4866 (1964); *Stille, Whitehurst*, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 4871 (1964); *Ciabattini, Campbell, Renner, Concannon*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3286 (1970); *Ibne-Rasa, Pater, Ciabattini, Edwards*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 7894 (1973); *Ogata, Sawaki, Inoue*, *J. Org. Chem.*, **38**, 1044 (1973).
583. *Krantz, Laureni*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 486 (1981).
584. *Emmons*, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5739 (1957); *Horner, Jürgens*, *Chem. Ber.*, **90**, 2184 (1957); *Krimm*, *Chem. Ber.*, **91**, 1057 (1958); *Madan, Clapp*, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 6078 (1969); *Ogata, Sawaki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 4687, 4692 (1973); *Schmitz*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **2**, 83—130 (1963).
585. Обзоры см.: *Wasserman, Ives*, *Tetrahedron*, **37**, 1825—1852 (1981); *Denny, Nickon*, *Org. React.*, **20**, 133—336 (1973); *Adams*, in: *Augustine, Trecker*, [562], vol. 2, pp. 65—112; *Gollnick*, *Adv. Photochem.*, **6**, 1—122 (1968); *Schönberg* [41], pp. 382—397; *Gollnick, Schenck*, in: *Hamer*, *1,4-Cycloaddition Reactions*, pp. 255—344, Academic Press, New York, 1967; *Арбузов*. — Усп. хим., **1965**, **34**, с. 1332—1367.

586. Обзоры, посвященные циклическим пероксидам, см.: *Saito, Nittala*, in: Patai [565], pp. 311—374; *Balci*, Chem. Rev., 81, 91—108 (1981); *Adam, Bloodworth*, Top. Curr. Chem., 97, 121—158 (1981).
587. Обзоры см.: in: Wasserman, Murray, Singlet Oxygen, Academic Press, New York, 1979, статьи: *Wasserman, Lipshutz*, pp. 429—509 и *Saito, Matsuura*, pp. 511—574; *Rigaudy*, Pure Appl. Chem., 16, 169—186 (1968).
588. Монографию и обзоры по синглетному кислороду см.: [187] в гл. 14.
589. *Foote, Wexler*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3880 (1964); *Corey, Taylor*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3881 (1964); *Foote, Wexler, Ando*, Tetrahedron Lett., 1965, 4111; *Monroe*, J. Am. Chem. Soc., 103, 7253 (1981).
590. Обзоры см.: *Adam, Cilento*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 529—542 (1983) [Angew. Chem., 95, 525—538]; *Schaap, Zaklika*, in: Wasserman, Murray, [587], pp. 173—242; *Bartlett*, Chem. Soc. Rev., 5, 149—163 (1976). Обсуждение механизма см.: *Frimer*, Chem. Rev., 79, 359—387 (1979). См. также: *Schaap, Zaklika, Kaskar, Fung*, J. Am. Chem. Soc., 102, 389 (1980).
591. Обсуждение см.: *Kearns*, Chem. Rev., 71, 395—427 (1971), pp. 422—424; *Foote*, Pure Appl. Chem., 27, 635—645 (1971).
592. Обзор по 1,2-диоксетанам см.: *Adam*, in: Patai [565], pp. 829—920; *Bartlett, Landis*, in: Wasserman, Murray [587], pp. 243—286; *Adam*, Adv. Heterocycl. Chem., 21, 437—481 (1977). См. также: *Inoue, Hakushi, Turro, Kokagaku Toronkai Koen Yoshishu*, 1979, 150 [C. A., 92, 214798q (1980)]; *Adam, Encarnación*, Chem. Ber., 115, 2592 (1982); *Adam, Baader*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 23, 166 (1984) [Angew. Chem., 96, 156].
593. Некоторые реакции продуктов оксиаминирования описаны в работе: *Bäckvall, Oshima, Palermo, Sharpless*, J. Org. Chem., 44, 1953 (1979).
594. *Sharpless, Chong, Oshima*, J. Org. Chem., 41, 177 (1976).
595. *Herranz, Sharpless*, J. Org. Chem., 43, 2544 (1978).
596. *Sharpless, Patrick, Truesdale, Biller*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2305 (1975); *Hentges, Sharpless*, J. Org. Chem., 45, 2257 (1980). В другом методе NH-группа в продукте соединена с легко удаляемой защитной группой: *Herranz, Biller, Sharpless*, J. Am. Chem. Soc., 100, 3596 (1978); *Herranz, Sharpless*, J. Org. Chem., 45, 2710 (1980).
597. *Bäckvall, Björkman*, J. Org. Chem., 45, 2893 (1980); *Bäckvall, Björkman, Byström*, Tetrahedron Lett., 1982, 943. *Bäckvall, Byström*, J. Org. Chem., 47, 1126 (1982).
598. *Bonetti, DeSavigny, Michalski, Rosenthal*, J. Org. Chem., 33, 237 (1968).
599. Обзоры см.: *Ogata*, in: Trahanovsky, [562], pt. C, pp. 309—313; *Larson*, in: Feuer, [354], pt. 1, pp. 316—323 (1969); *Stacey, Harris*, Org. React., 13, 150—376 (1963), pp. 224—229, 361—367; *Shechter*, Rec. Chem. Prog., 25, 55—76 (1964); *Sosnovsky*, [41], pp. 252—269; *Noble, Borgardt, Reed*, Chem. Rev., 64, 19—57 (1964), pp. 20—22.
600. *Shechter, Gardikes, Pagano*, J. Am. Chem. Soc., 81, 5420 (1959); *Shechter, Gardikes, Cantrell, Tiers*, J. Am. Chem. Soc., 89, 3005 (1967).
601. *Duynstee, Housmans, Voskuil, Berix*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 92, 698 (1973).
602. *Bordwell, Garbisch*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3588 (1960); J. Org. Chem., 27, 2322, 3049 (1962); 28, 1765 (1963); *Bordwell, Biranowski*, J. Org. Chem., 32, 629 (1967).
603. *Barluenga, Alonso-Cires, Asensio*, Synthesis, 1981, 376.
604. *Gómez Aranda, Barluenga, Aznar*, Synthesis, 1974, 504.
605. *Chong, Oshima, Sharpless*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3420 (1977). См. также: *Sharpless, Singer*, J. Org. Chem., 41, 2504 (1976).
606. *Bäckvall*, Tetrahedron Lett., 1978, 163.
607. Другие методы диаминации см.: *Michejda, Campbell*, J. Am. Chem. Soc., 101, 7687 (1979); *Becker, White, Bergman*, J. Am. Chem. Soc., 102,

- 5676 (1980); *Becker, Bergman*, Organometallics, 2, 787 (1983); *Kohn, Jung*, J. Am. Chem. Soc., 105, 4106 (1983); *Jung, Kohn*, Tetrahedron Lett., 1984, 399.
608. *Barluenga, Alonso-Cires, Asensio*, Synthesis, 1979, 962.
609. *Minisci, Galli*, Tetrahedron Lett., 1962, 533.
610. Обзоры см.: *Dermer, Ham*, Ethylenimine and Other Aziridines, pp. 68—79, Academic Press, New York, 1969; *Muller, Hamer*, 1,2-Cycloaddition Reactions, pp. 5—43, Interscience, New York, 1967.
611. *Furukawa, Yoshimura, Ohtsu, Akasaka, Oae*, Tetrahedron, 36, 73 (1980). Другой метод см.: *Groves, Takahashi*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2073 (1983).
612. *Anderson, Gilchrist, Rees*, Chem. Commun., 1969, 147.
613. Например, см.: *Hafner, König*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 96 (1963) [Angew. Chem., 75, 89]; *Lwowski, Johnson*, Tetrahedron Lett., 1967, 891.
614. Обзоры см.: *Muller, Hamer*, [610]; *Schmitz*, Adv. Heterocycl. Chem., 2, 83—130 (1963).
615. *Trost, Shibata*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3225 (1982); *Caserio, Kim*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3231 (1982).
616. *Trost, Shibata, Martin*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3228 (1982); *Trost, Shibata*, [615].
617. *Bush, Finkbeiner*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5903 (1968); *Heiba, Dessau, Koehl*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5905 (1968); *Heiba, Dessau, Rodewald*, J. Am. Chem. Soc., 96, 7977 (1974).
618. *Nakano, Kayama, Matsumoto, Nagai*, Chem. Lett., 1981, 415.
619. *Heiba, Dessau, Koehl*, J. Am. Chem. Soc., 90, 2706 (1968).
620. *Boldt, Thielecke, Etzemüller*, Chem. Ber., 102, 4157 (1969); *Das Gupta, Felix, Kempe, Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta, 55, 2198 (1972).
621. Трактакт см.: *Padwa*, 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry, 2 vols., Wiley, New York, 1984, Обзоры см.: *Bianchi, Gandolfi, Grünanger*, in: *Patai*, Rappoport, [41], pp. 752—784; *Bianchi, De Micheli, Gandolfi*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 721—738 (1979) [Angew. Chem., 91, 781—798]; in: *Patai*, [1], pt. 1, pp. 369—532; *Huisgen*, in: Aromaticity, Chem. Soc. Spec. Publ. № 21, 51—73 (1967); *Helv. Chim. Acta*, 50, 2421—2439 (1967); *Bull. Soc. Chim. France*, 1965, 3431; *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., 2, 565—598, 633—645 (1963) [Angew. Chem., 75, 604—637, 742—754]; *Proc. Chem. Soc.*, 1961, 357—369; *Beltrame*, in: *Bamford, Tipper*, [1], vol. 9, pp. 117—131; *Huisgen, Grashey, Sauer*, in: *Patai*, [32], vol. 1, pp. 806—878; *Black, Crozjer, Davis*, Synthesis, 1975, 205—221; *Stuckwisch*, Synthesis, 1973, 469—483. Обзор внутримолекулярных 1,3-дипольных реакций присоединения см.: *Padwa*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 123—136 (1976) [Angew. Chem., 88, 131—144]. См. также: *Grigg, Gunaratne, Kemp*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1984, 41.
622. Обсуждение см.: *Huisgen*, J. Org. Chem. 41, 403 (1976); *Firestone*, Tetrahedron, 33, 3009—3039 (1977); *Harcourt*, Tetrahedron, 34, 3125 (1978).
623. Обзор, посвященный роли растворителя в этой реакции, см.: *Kadaba*, Synthesis, 1973, 71—84.
624. См., например: *Sustmann*, Tetrahedron Lett., 1971, 2717; *Pure Appl. Chem.*, 40, 569—593 (1974); *Sustmann, Wenning, Huisgen*, Tetrahedron Lett., 1977, 877; *Houk*, J. Am. Chem. Soc., 94, 8953 (1972); *Caramell, Cellerino, Houk, Albini, Santiago*, J. Org. Chem., 43, 3006 (1978); *Bastide, Henri-Rousseau*, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 2294; 1974, 1037; *Gordon, Alston, Rossi*, J. Am. Chem. Soc., 100, 5701 (1978); *Beltrame, Cattania, Redaelli, Zecchi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1977, 706; *Padwa, Burgess, Gingrich, Roush*, J. Org. Chem., 47, 786 (1982). См. также: *Ali, Senaratne, Illig, Meckler, Tufariello*, Tetrahedron Lett., 1979, 4167.
625. Обзоры см.: *Bastide, Hamelin, Texier, Quang*, Bull. Soc. Chim. France, 1973, 2555—2579, 2871—2887; *Fuks, Viehe*, in: *Viehe*, [41], pp. 460—477.

626. *Heine, Peavy, Durbetaki*, J. Org. Chem., 31, 3924 (1966).
627. Обзоры см.: *Lown*, Rec. Chem. Prog., 32, 51—83 (1971); *Гладышева, Синееков, Этлис*.—Усп. хим., 1970, 39, с. 235—258.
628. *Wade, Hinney*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1319 (1979); *Wade, Pillay*, J. Org. Chem., 46, 5425 (1981). Другой метод см.: *Kozikowski, Adamczyk*, J. Org. Chem., 48, 366 (1983).
629. Обзоры см.: *Kauffmann*, Top. Curr. Chem., 92, 109—147 (1980), pp. 111—116; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 13, 627—639 (1974) [*Angew. Chem.*, 86, 715—727].
630. *Eidenschink, Kauffmann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 292 (1972) [*Angew. Chem.*, 84, 292].
631. Другие примеры см.: *Boche, Martens*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 724 (1972) [*Angew. Chem.*, 84, 768]; *Marino, Mesbergen*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4050 (1974); *Klumpp, Schmitz*, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 2911; *Ford, Luteri*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5330 (1977). См. также: *Trost, Chan*, J. Am. Chem. Soc., 101, 6429, 6432 (1979); *Altenbach*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18, 940 (1979) [*Angew. Chem.*, 91, 1005]; *Knapp, O'Connor, Mobilio*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 4557.
632. *Noyori, Yokoyama, Hayakawa*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2722 (1973); *Hoffmann, Vathke-Ernst*, *Chem. Ber.*, 114, 2208, 2898 (1981); *Klein, Mayr*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 20, 1027 (1981) [*Angew. Chem.*, 93, 1069].
633. *Miller, Moore*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 577.
634. Систему классификации реакций циклоприсоединения см.: *Huisgen*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 321—328 (1968) [*Angew. Chem.*, 80, 329—337].
635. Монографию см.: *Wasserman*, *Diels-Alder Reactions*, American Elsevier, New York, 1965 (есть русский перевод: *Вассерман А.* Реакция Дильса—Альдера. Пер. с англ.—М.: Мир, 1968). Обзоры см.: *Brieger, Bennett*, *Chem. Rev.*, 80, 63—97 (1980); *Oppolzer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 10—23 (1977) [*Angew. Chem.*, 89, 10—24]; *Beltrame*, in: *Bamford, Tipper*, [1], vol. 9, pp. 94—117, *Huisgen, Grashey, Sauer*, in: *Patai*, [32], vol. 1, pp. 878—929; *Carruthers*, [188], pp. 161—222; *Sauer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 5, 211—230 (1966); 6, 16—33 (1967) [*Angew. Chem.*, 78, 233—252; 79, 76—94]. Монографию по внутримолекулярным реакциям Дильса—Альдера см.: *Taber*, *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer-Verlag, New York, 1984. Обзор см.: *Fallis*, *Can. J. Chem.*, 62, 183—234 (1984).
- 635a. Обзор по реакционной способности в реакциях Дильса—Альдера см.: *Коновалов*.—Усп. хим., 1983, 52, с. 1852—1878.
636. Обзор реакций Дильса—Альдера с участием акрилонитрила см.: *Буцкус*.—Усп. хим., 1962, 31, с. 559—580. Обзор применения тетрацианоэтилена в качестве диенофила см.: *Ciganeck, Linn, Webster*, in: *Rapport*, [446], pp. 449—453.
637. Обзор реакций Дильса—Альдера с участием нитросоединений см.: *Новиков, Шуехгеймер, Дудинская*.—Усп. хим., 1960, 29, с. 187—219.
638. Обзор реакций Дильса—Альдера с участием многих этиленовых и ацетиленовых диенофилов см.: *Holmes*, *Org. React.*, 4, 60—173 (1948).
639. *Johnstone, Quan*, J. Chem. Soc., 1963, 935.
640. Обзор реакций Дильса—Альдера с маленным ангидридом см.: *Kloetzel*, *Org. React.*, 4, 1—59 (1948).
641. Обзор реакций Дильса—Альдера с хинонами см.: *Finley*, in: *Patai*, [34], pt. 2, pp. 986—1018.
642. Обзор реакций циклоприсоединения с участием тройных связей см.: *Bastide, Henri-Rousseau*, in: *Patai*, [67], pt. 1, pp. 447—522, Wiley, New York, 1978; *Fuks, Viehe*, in: *Viehe*, [41], pp. 477—508.

643. Обзор, посвященный дегидробензолам в качестве диенофилов, в который включена таблица, содержащая 155 примеров, см.: *Hoffmann*, *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, pp. 200—239, Academic Press, New York, 1967. Обзор реакций дегидробензолов с гетероциклическими соединениями см.: *Bryce, Vernon*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **28**, 183—229 (1981).
644. *Carr, Williams, Paquette*, *J. Org. Chem.*, **48**, 4976 (1983); *Kinney, Crouse, Paquette*, *J. Org. Chem.*, **48**, 4986 (1983).
645. *Paquette, Moerck, Harirchian, Magnus*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1597 (1978). Другие синтоны для ацетиленов см.: *De Lucchi, Lucchini, Pasquato, Modena*, *J. Org. Chem.*, **49**, 596 (1984); *Hermeling, Schäfer*, *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **23**, 233 (1984) [*Angew. Chem.*, **96**, 238]. Обзор см.: *De Lucchi, Modena*, *Tetrahedron*, **40**, 2585—2632 (1984).
646. Монографию, посвященную диенам и диенофилам, содержащим гетероатомы, см.: *Hamer*, [585]. Обзоры см.: *Boger*, *Tetrahedron*, **39**, 2869—2939 (1983); *Weinreb, Staib*, *Tetrahedron*, **38**, 3087—3128 (1982); *Weinreb, Levin*, *Heterocycles*, **12**, 949—975 (1979); *Desimoni, Tacconi*, *Chem. Rev.*, **75**, 651—692 (1975); *Kresze, Firl*, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **11**, 245—284 (1969); *Арбузов*.—Усп. хим., 1964, **33**, с. 913—950; *Needleman, Chang Kuo*, *Chem. Rev.*, **62**, 405—431 (1962).
647. Обзор реакций Дильса—Альдера с некоторыми из этих соединений см.: *Oppolzer*, *Synthesis*, **1978**, 793—802.
648. Обзор реакций Дильса—Альдера с использованием в качестве диена циклопентадиенона см.: *Allen*, *Chem. Rev.*, **62**, 653—664 (1962). Обзор этих реакций с перхлороциклопентадиеном см.: *Ungnade, McBee*, *Chem. Rev.*, **58**, 249—320 (1958), pp. 254—305. Обзор по 2-пиронам см.: *Шушерина*.—Усп. хим., 1974, **43**, с. 1771—1793. Обзор реакций диенов с гетерозаместителями см.: *Petrzilka, Grayson*, *Synthesis*, **1981**, 753—786.
649. Обзор см.: *Wagner-Jauregg*, *Synthesis*, **1980**, 165—214, 769—798. См. также: *Biermann, Schmidt*, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3163, 3173 (1980).
650. *Miller, Stiles*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1798 (1963); *Meyerson, Fields*, *Chem. Ind. (London)*, **1966**, 1230; *Ciganek*, *Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3321; *Friedman*, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3071 (1967); *Liu, Krespan*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1271 (1969).
651. *Jones, Mangold, Plieninger*, *Tetrahedron*, **18**, 267 (1962); *Plieninger, Wild, Westphal*, *Tetrahedron*, **25**, 5561 (1969). См. также: *Dufraisse, Rigaudy, Ricard*, *Tetrahedron Suppl.*, **8**, 491 (1966).
652. *Wittig, Niethammer*, *Chem. Ber.*, **93**, 944 (1960); *Wittig, Härle, Knauss, Niethammer*, *Chem. Ber.*, **93**, 951 (1960). Обзор по триптицену см.: *Скварченко, Шалаев, Клабуновский*.—Усп. хим., 1974, **43**, с. 1983—2013.
653. *Lora-Tamayo*, *Tetrahedron*, **4**, 17 (1958); *Ciganek*, *J. Org. Chem.*, **34**, 1923 (1969).
654. *Fickes, Metz*, *J. Org. Chem.*, **43**, 4057 (1978), и литература, цитируемая в этой работе.
655. Обзор см.: *Martin, Hill*, *Chem. Rev.*, **61**, 537—562 (1961).
656. Некоторые исключения см.: *Mark*, *J. Org. Chem.*, **39**, 3179, 3181 (1974).
657. См., например: *Alder, Günzl*, *Chem. Ber.*, **93**, 809 (1960); *Stockmann*, *J. Org. Chem.*, **26**, 2025 (1961); *Kobuke, Fueno, Furukawa*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6548 (1970); *Jones, Wife*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1973**, 421; *Lindsay Smith, Norman, Stillings*, *Tetrahedron*, **34**, 1381 (1978).
658. Обзор см.: *Тумов*.—Усп. хим., 1962, **31**, с. 529—558.
659. *Feuer, Herndon, Hall*, *Tetrahedron*, **24**, 2575 (1968); *Inukai, Sato, Kojima*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 891 (1972); *Epiotis*, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5624 (1973); *Susmann*, *Pure Appl. Chem.*, **40**, 569—593 (1974); *Eisenstein, Lefour, Anh, Hudson*, *Tetrahedron*, **33**, 523 (1977); *Fleming, Michael, Overman, Taylor*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1313; *Houk, Do-*

- melsmith, Strozier, Patterson*, J. Am. Chem. Soc., 100, 6531 (1978); *Trost, Vladuchick, Bridges*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3554 (1980); *Alston, Gordon, Ottenbrite, Cohen*, J. Org. Chem., 48, 5051 (1983).
660. *Sauer, Lang, Mielert*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1, 268 (1962) [Angew. Chem., 74, 352]; *Sauer, Wiest*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1, 269 (1962) [Angew. Chem., 74, 353]. См., однако: *Scharf, Plum, Fleischhauer, Schleker*, Chem. Ber., 112, 862 (1979).
661. *Yates, Eaton*, J. Am. Chem. Soc., 82, 4436 (1960); *Fray, Robinson*, J. Am. Chem. Soc., 83, 249 (1961); *Inukai, Kojima*, J. Org. Chem., 32, 869, 872 (1967); *Ciganeck*, [650].
662. Исключение см.: *Stojanac, Dickinson, Stojanac, Woznow, Valenta*, Can. J. Chem., 53, 616 (1975).
663. Обсуждение см.: *Houk, Strozier*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4094 (1973); *Alston, Ottenbrite*, J. Org. Chem., 40, 1111 (1975).
664. Обзор, посвященный ретрореакции Дильса—Альдера, см.: *Ripoll, Rouessac, Rouessac*, Tetrahedron, 34, 19—40 (1978); *Kwart, King*, Chem. Rev., 68, 415—447 (1968).
665. *Sample, Hatch*, Org. Synth., 50, 43 (1970).
666. Обзоры см.: *Sauer, Sustmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 779—807 (1980) [Angew. Chem., 92, 773—801]; *Houk*, Top. Curr. Chem., 79, 1—40 (1979); *Seltzer*, Adv. Alicyclic Chem., 2, 1—57 (1968); [635].
- 666a. Противоположная точка зрения выражена в работах: *Dewar, Pierini*, J. Am. Chem. Soc., 106, 203 (1984); *Dewar*, J. Am. Chem. Soc., 106, 209 (1984).
667. См., например: *Bartlett, Mallet*, J. Am. Chem. Soc., 98, 143 (1976); *Jenner, Rimmelin*, Tetrahedron Lett., 1980, 3039; *Huybrechts, Poppelsdorf, Maesschlack, van Mele*, Int. J. Chem. Kinet., 16, 93 (1984).
668. *Seltzer*, J. Am. Chem. Soc., 85, 1360 (1963); 87, 1534 (1965); другие данные по изотопному эффекту приведены в работе: *Taagepera, Thornton*, J. Am. Chem. Soc., 94, 1168 (1972).
669. *Van Sickle, Rodin*, J. Am. Chem. Soc., 86, 3091 (1964).
670. *Dewar, Pyron*, J. Am. Chem. Soc., 92, 3098 (1970); *Brun, Jenner*, Tetrahedron, 28, 3113 (1972); *Doering, Franck-Neumann, Hasselmann, Kaye*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3833 (1972); *McCabe, Eckert*, Acc. Chem. Res., 7, 251—257 (1974); *Berson, Dervan, Malherbe, Jenkins*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5937 (1976); *Rücker, Lang, Sauer, Friege, Sustmann*, Chem. Ber., 113, 1663 (1980); *Tolbert, Ali*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2104 (1981).
671. *Woodward, Katz*, Tetrahedron, 5, 70 (1959); *Liu, Schmidt*, Tetrahedron, 27, 5289 (1971); *Dewar, Pyron*, [670]; *Papadopoulos, Jenner*, Tetrahedron Lett., 1982, 1889.
672. *Sauer, Wiest*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1, 269 (1962) [Angew. Chem., 74, 353]. Другой пример см.: *Bradsher, Stone*, J. Org. Chem., 33, 519 (1968); 34, 1700 (1969).
673. Монографии см.: *Gilchrist, Storr*, Organic Reactions and Orbital Symmetry, 2nd ed., Cambridge University Press, London, 1979 (есть русский перевод: *Джилкрист Т., Сторр Р.* Органические реакции и орбитальная симметрия. Пер. с англ.—М.: Мир, 1976); *Fleming*, Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, New York, 1976; *Woodward, Hoffmann*, The Conservation of Orbital Symmetry, Academic Press, New York, 1970 [текст этой книги опубликован также в Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 781—853 (1969); Angew. Chem., 81, 797—869] (есть русский перевод: *Вудворд Р., Хоффман Р.* Сохранение орбитальной симметрии. Пер. с англ.—М.: Мир, 1971); *Lehr, Marchand*, Orbital Symmetry, Academic Press, New York, 1972 (есть русский перевод: *Лер О., Марчанд А.* Орбитальная симметрия в вопросах и ответах. Пер. с англ.—М.: Мир, 1976). Обзоры см.: *Pearson* J. Chem. Educ., 58, 753—767 (1981); in: *Klopman*, Chemical Reactivity and Reaction

- Paths, Wiley, New York, 1974, статьи: *Fujimoto, Fukui*, pp. 23—54; *Klopman*, pp. 55—165; *Herndon, Feuer, Giles, Otteson, Silber*, pp. 275—299 и *Michl*, pp. 301—338 (есть русский перевод: Реакционная способность и пути реакций. Пер. с англ./Под ред. Г. Клопмана.— М.: Мир, 1977). *Simonetta*, *Top. Curr. Chem.*, **42**, 1—47 (1973); *Houk*, *Surv. Prog. Chem.*, **6**, 113—208 (1973); *Vollmer, Servis*, *J. Chem. Educ.*, **47**, 491—500 (1970); *Gill*, *Essays Chem.*, **1**, 43—76 (1970); *Q. Rev., Chem. Soc.*, **22**, 338—389 (1968); *Seebach*, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **11**, 177—215 (1969); *Miller*, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **6**, 185—332 (1968); *Woodward*, in: *Aromaticity*, [621], pp. 217—249; *Millie*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1966**, 4031. Обзор применения этого принципа в неорганической химии см.: *Pearson*, *Top. Curr. Chem.*, **41**, 75—112 (1973); *Chem. Eng. News*, **48** (41), 66—72 (Sept. 28, 1970).
674. Другие подходы см.: in: *Epiotis*, *Theory of Organic Reactions*, Springer-Verlag, New York, 1978 (есть русский перевод: *Эпиотис* Н. Структурная теория органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1981); *Epiotis, Shaik*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1, 9 (1978); *Halevi*, *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **15**, 593—607 (1976) [*Angew. Chem.*, **88**, 664—679]; *Shen*, *J. Chem. Educ.*, **50**, 238—242 (1973); *Salem*, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 543, 553 (1968); *Trindle*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3251, 3255 (1970); *Mulder, Oosterhoff*, *Chem. Commun.*, **1970**, 305, 307; *Goddard*, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 7520 (1970), **94**, 793 (1972); *Herndon*, *Chem. Rev.*, **72**, 157—179 (1972); *Perrin*, *Chem. Brit.*, **8**, 163—173 (1972); *Langlet, Malrieu*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 7254 (1972); *Pearson*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8287 (1972); *Mathieu*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 807; *Silver, Karplus*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2645 (1975); *Day*, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2431 (1975); *Mok, Nye*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1975**, 1810.
675. Прекрасное обсуждение этого метода приведено в работах: *Woodward, Hoffmann*, [673]; *Jones*, *Physical and Mechanistic Organic Chemistry*, 2nd ed., pp. 352—366, Cambridge University Press, Cambridge, 1984; *Klumpp*, *Reactivity in Organic Chemistry*, pp. 378—389, Wiley, New York, 1982; *Yates*, *Hückel Molecular Orbital Theory*, pp. 263—276, Academic Press, New York, 1978.
676. *Fukui, Fujimoto*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **40**, 2018 (1967), **42**, 3399 (1969); *Fukui*, *Fortsch. Chem. Forsch.*, **15**, 1—85 (1970); *Acc. Chem. Res.*, **4**, 57—64 (1971); *Houk*, *Acc. Chem. Res.*, **8**, 361—369 (1975). См. также: *Chu*, *Tetrahedron*, **34**, 645 (1978). Монографию по граничным орбиталям см.: *Fleming*, [673]. Обзоры см.: *Fukui*, *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **21**, 801—809 (1982) [*Angew. Chem.*, **94**, 852—861]; *Houk*, in: *Marchand, Lehr, Pericyclic Reactions*, vol. 2, pp. 181—271, Academic Press, New York, 1977.
677. *Zimmerman*, in: *Marchand, Lehr*, [676], pp. 53—107; *Acc. Chem. Res.*, **4**, 272—280 (1971); *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1564, 1566 (1966); *Dewar*, *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.*, **10**, 761—775 (1971) [*Angew. Chem.*, **83**, 859—875]; *Jefford, Burger*, *Chimia*, **25**, 297—307 (1971); *Herndon*, *J. Chem. Educ.*, **58**, 371—376 (1981).
678. Обсуждение согласованности в этих реакциях см.: *Lehr, Marchand*, in: *Marchand, Lehr*, [676], vol. 1, pp. 1—51.
679. Выдвинуто предположение о том, что некоторые запрещенные реакции могут тем не менее осуществляться по согласованным механизмам. См. работы: *Schmidt*, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 862 (1971); *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 581; *Muszkat, Schmidt*, *Helv. Chim. Acta*, **54**, 1195 (1971); *Baldwin, Andrist, Pinschmidt*, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 402—406 (1972); *Berson*, *Acc. Chem. Res.*, **5**, 406—414 (1972); *Baldwin*, in: *Marchand, Lehr*, [676], vol. 2, pp. 273—302.
680. Утверждается, что $[2 + 2]$ термические и $[2 + 4]$ фотохимические реакции циклоприсоединения осуществляются по согласованным ме-

- ханизмам и причиной наблюдаемого отсутствия стереоспецифичности служит полная согласованность процессов: *Epiotis*, J. Am. Chem. Soc., 95, 1191, 1935, 1941 (1972).
681. См., например: *Sieber, Heimgartner, Hansen, Schmid*, *Helv. Chim. Acta*, 55, 3005 (1972). Обсуждение см.: *Bartlett, Helgeson, Wersel*, *Pure Appl. Chem.*, 16, 187—200 (1968); *Seeley*, J. Am. Chem. Soc., 94, 4378 (1972); *Kaupp*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 11, 313, 718 (1972) [*Angew. Chem.*, 84, 259, 718].
682. Сообщается о возможной фотохимической $[\pi_4s + \pi_2a]$ -реакции циклоприсоединения: *Hart, Miyashi, Buchanan, Sasson*, J. Am. Chem. Soc., 96, 4857 (1974).
683. *Hoffmann, Woodward*, J. Am. Chem. Soc., 87, 4388 (1965).
684. Обзоры, посвященные вторичным орбитальным взаимодействиям, см.: *Ginsburg*, *Tetrahedron*, 39, 2095—2135 (1983); *Gleiter, Paquette*, *Acc. Chem. Res.*, 16, 328—334 (1983).
685. *Cookson, Drake, Hudec, Morrison*, *Chem. Commun.*, 1966, 15; *Itô, Fujise, Okuda, Inoue*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 1351 (1966); *Paquette, Barrett*, J. Am. Chem. Soc., 88, 2590 (1966); *Paquette, Barrett, Kuhla*, J. Am. Chem. Soc., 91, 3616 (1969); *Houk, Woodward*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4143, 4145, (1970); *Jones, Kneen*, J. Chem. Soc., *Chem. Commun.*, 1973, 420.
686. См., например: *Houk*, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 2621; *Houk, Luskus*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4606 (1971); *Kobuke, Fueno, Furukawa*, J. Am. Chem. Soc., 92, 6548 (1970); *Kobuke, Sugimoto, Furukawa, Fueno*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3633 (1972); *Jacobson*, J. Am. Chem. Soc., 95, 2579 (1973); *Mellor, Webb*, J. Chem. Soc., *Perkin Trans. 2*, 1974, 17, 26; *Cantello, Mellor, Webb*, J. Chem. Soc., *Perkin, Trans. 2*, 1974, 22.
687. Обзоры см.: *Reinhoudt*, *Adv. Heterocycl. Chem.*, 21, 253—321 (1977); *Roberts, Sharts*, *Org. React.*, 12, 1—56 (1962); *Gilchrist, Storr*, [673], pp. 173—212; *Beltrame*, in: *Bamford, Tipper*, [1], vol. 9, pp. 131—152; *Huisgen, Grashey, Sauer*, in: *Patai*, [32], pp. 779—802; *Wilson, Goldhammer*, J. Chem. Educ., 40, 599—603 (1963). Обзор применения реакций $[2 + 2]$ -циклоприсоединения в процессах полимеризации см.: *Dilling*, *Chem. Rev.*, 83, 1—47 (1983).
688. Обзор см.: *Fischer*, in: *Patai*, [32], pp. 1064—1067.
689. *Dolbier, Lomas, Garza, Harmon, Tarrant*, *Tetrahedron*, 28, 3185 (1972).
690. *Farnum, Johnson, Hess, Marshall, Webster*, J. Am. Chem. Soc., 87, 5191 (1965).
691. *Bartlett, Montgomery, Seidel*, J. Am. Chem. Soc., 86, 616 (1964).
692. Обзор реакций $[2 + 2]$ -циклоприсоединения алленов см.: *Ghosez, O'Donnel*, in: *Marchand, Lehr*, [676], vol. 2, pp. 79—140; *Baldwin, Fleming*, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 15, 281—310 (1970).
693. Обзор реакций циклоприсоединения с участием кетенов см.: *Ghosez, O'Donnel* [692]; *Brady*, *Synthesis*, 1971, 415—422; *Лукницкий, Вовси*.—Усп. хим., 1969, 38, с. 1072—1088; *Ulrich*, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, pp. 38—121, Academic Press, New York, 1967; *Holder*, J. Chem. Educ., 53, 81—85 (1976).
694. См., например: *Martin, Gott, Goodlett, Hasek*, J. Org. Chem., 30, 4175 (1965); *Brady, O'Neal*, J. Org. Chem., 32, 2704 (1967); *Huisgen, Feiler, Otto*, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4491; *Chem. Ber.*, 102, 3475 (1969); *Ghosez, Montaigne, Roussel, Vanlierde, Mollet*, *Tetrahedron*, 27, 615 (1971). Косвенные методы 1,4-присоединения фрагментов кетена к диену описаны в работах: *Freeman, Balls, Brown*, J. Org. Chem., 33, 2211 (1968); *Corey, Ravindranathan, Terashima*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4326 (1971). Обзор, посвященный эквивалентам кетенов, см.: *Ranganathan, Ranganathan, Mehrotra*, *Synthesis*, 1977, 289—296.

695. *Huisgen, Feiler*, Chem. Ber., 102, 3391 (1969); *Brady, Patel*, J. Org. Chem., 38, 4106 (1973); *Bak, Brady*, J. Org. Chem., 44, 107 (1979).
696. *Marchand-Brynaert, Ghosez*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2870 (1972). Обзор, посвященный этим соединениям; см.: *Ghosez, Marchand-Brynaert*, Adv. Org. Chem., 9, pt. 1, 421—532 (1976).
697. *Bampffield, Brook, McDonald*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1975, 132; *Gras, Bertrand*, Nouveau J. Chim., 5, 521 (1981).
698. *Simmons*, J. Am. Chem. Soc., 83, 1657 (1961); *Bowne, Christopher, Levin*, Tetrahedron Lett., 1976, 4111. См. также: *Crews, Beard*, J. Org. Chem., 38, 522, 529 (1973). Обзор см.: *Hoffmann* [643], pp. 200—205.
699. Обзор реакций циклоприсоединения с участием енаминов см.: *Cook*, in: *Cook, Enamines*, pp. 211—252, Marcel Dekker, New York, 1969; *Szmuszkovicz*, Adv. Org. Chem., 4, 1—113 (1963), pp. 39—42.
700. *Brannock, Bell, Goodlett, Thweatt*, J. Org. Chem., 29, 813 (1964).
701. *Berchtold, Harvey, Wilson*, J. Org. Chem., 26, 4776 (1961); *Opitz, Klee-man, Liebigs Ann. Chem.*, 665, 114 (1963); *Hasek, Gott, Martin*, J. Org. Chem., 31, 1931 (1966).
702. *Delaunois, Ghosez*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 72 (1969) [Angew. Chem., 81, 36].
703. *Williams, Wiley, McKusick*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2210 (1962).
704. *Nishida, Moritani, Teraji*, J. Org. Chem., 38, 1878 (1973).
705. *Nagata, Shiota, Nogami, Mikawa*, Chem. Lett., 1973, 1087; *Shiota, Yoshida, Nogami, Mikawa*, Chem. Lett., 1973, 1271.
706. *Klein, Freyberger, Mayr*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 49 (1983) [Angew. Chem., 95, 62].
707. Обзор см.: *Bartlett*, Q. Rev., Chem. Soc., 24, 473—497 (1970).
- 707a. Имеются доказательства, что циклопентин (генерируемый in situ) присоединяется к двойной связи также по антароповерхностной реакции: *Gilbert, Baze*, J. Am. Chem. Soc., 106, 1885 (1984).
708. См., например: *Padwa, Koehn, Masaracchia, Osborn, Trecker*, J. Am. Chem. Soc., 93, 3633 (1971); *Bartlett, Cohen, Elliott, Hummel, Minns, Sharts, Fukunaga*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2899 (1972).
709. Другие доказательства см.: *Baldwin, Kapecki*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4874 (1970); *Brook, Griffiths*, Chem. Commun., 1970, 1344; *Frey, Isaacs*, J. Chem. Soc. (B), 1970, 830; *Egger*, Int. J. Chem. Kinet., 5, 285 (1973); *Moon, Kolesar*, J. Org. Chem., 39, 995 (1974); *Isaacs, Hatcher*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 593; *Hassner, Cory, Sartoris*, J. Am. Chem. Soc., 98, 7698 (1976); *Gheorghiu, Pârvolescu, Drâghici, Elian*, Tetrahedron, 37, Suppl., 143 (1981); См. однако: *Holder, Graf, Duesler, Moss*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2929 (1983).
710. *Huisgen, Feiler, Binsch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 753 (1964) [Angew. Chem., 76, 892]; Chem. Ber., 102, 3460 (1969); *Martin, Goodlett, Burpitt*, J. Org. Chem., 30, 4309 (1965); *Montaigne, Ghosez*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 221 (1968) [Angew. Chem., 80, 194]; *Bertrand, Gras, Gore*, Tetrahedron, 31, 857 (1975); *Marchand-Brynaert, Ghosez*, [696]; *Huisgen, Mayr*, Tetrahedron Lett., 1975, 2965, 2969.
711. *Brady, Hoff, Roe, Parry*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5679 (1969); *Rey, Roberts, Dieffenbacher, Dreiding*, Helv. Chim. Acta, 53, 417 (1970). См. также: *Brady, Roe*, J. Am. Chem. Soc., 93, 1662 (1971); *Brady, Parry, Stockton*, J. Org. Chem., 36, 1486 (1971); *DoMinh, Strausz*, J. Am. Chem. Soc., 92, 1766 (1970); *Isaacs, Stanbury*, Chem. Commun., 1970, 1061; *Brook, Harrison, Duke*, Chem. Commun., 1970, 589; *Dehmlow*, Tetrahedron Lett., 1973, 2573; *Bampffield, Brook, McDonald*, [697]; *Rey, Roberts, Dreiding, Roussel, Vanlierde, Toppet, Ghosez*, Helv. Chim. Acta, 65, 703 (1982).
712. *Brady, Roe*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4618 (1970).
713. *Brook, Harrison, Duke*, [711].

714. *Brady, O'Neal*, J. Org. Chem., 32, 612 (1967); *Huisgen, Otto*, J. Am. Chem. Soc., 90, 5342 (1968); *Huisgen, Feiler, Otto*, Tetrahedron Lett., 1968, 4485; Chem. Ber., 102, 3444 (1969); *Sterk*, Z. Naturforsch., Teil B, 27, 143, (1972).
715. *Baldwin, Kapecki*, J. Am. Chem. Soc., 92, 4868 (1970); *Isaacs, Stanbury*, J. Am. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 166.
716. См., например: *Kiefer, Okamura*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4187 (1968); *Baldwin, Roy*, Chem. Commun., 1969, 1225; *Moore, Bach, Ozretich*, J. Am. Chem. Soc., 91, 5918 (1969).
717. *Muscio, Jacobs*, Tetrahedron Lett., 1969, 2867; *Taylor, Warburton, Wright*, J. Chem. Soc., (C), 1971, 385; *Taylor, Wright*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 391; *Dai, Dolbier*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3946 (1972); *Duncan, Weyler, Moore*, Tetrahedron Lett., 1973, 4391; *Roth, Heiber, Erker*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 504 (1973) [Angew. Chem., 85, 511]; *Crimme, Rother*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 505 (1973) [Angew. Chem., 85, 512]; *Levek, Kiefer*, J. Am. Chem. Soc., 98, 1875 (1976); *Pasto, Heid, Warren*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3676 (1982).
718. *Montgomery, Schueller, Bartlett*, J. Am. Chem. Soc., 86, 621 (1964); *Bartlett, Hummel, Elliott, Minns*, J. Am. Chem. Soc., 94, 2898 (1972).
719. Дополнительные доказательства, основанные на стабильности радикалов, см.: *Silversmith, Kitahara, Caserio, Roberts*, J. Am. Chem. Soc., 80, 5840 (1958); [691]; *Doering, Guyton*, J. Am. Chem. Soc., 100, 3229 (1978).
720. Обзоры, посвященные этому механизму, см.: *Huisgen*, Acc. Chem. Res., 10, 117—124, 199—206 (1977); *Huisgen, Schug, Steiner*, Bull. Soc. Chim. France, 1976, 1813—1820.
721. Обзор реакций циклоприсоединения с участием полярных интермедиатов см.: *Gompper*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 312—327 (1969) [Angew. Chem., 81, 348—363].
722. Реакции кетенов с енаминами и инаминами, по-видимому, не согласованные, а идут по механизму, включающему образование двузарядных ионов: *Otto, Feiler, Huisgen*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 737 (1968) [Angew. Chem., 80, 759]; [702].
723. *Moore, Wilbur*, J. Am. Chem. Soc., 100, 6523 (1978).
724. *Proskow, Simmons, Cairns*, J. Am. Chem. Soc., 88, 5254 (1960). См. также: *Huisgen*, Pure Appl. Chem., 52, 2283—2302 (1980).
725. *Proskow, Simmons, Cairns*, [724]; *Huisgen, Steiner*, J. Am. Chem. Soc., 95, 5054, 5055 (1973).
726. *Hall*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 440—455 (1983) [Angew. Chem., 95, 448—464].
727. *Frey*, Adv. Phys. Org. Chem., 4, 147—193 (1966), pp. 170—175, 180—183.
728. Обзор, посвященный [2 + 2]-циклореверсии, см.: *Schaumann, Ketcham*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 225—247 (1982) [Angew. Chem., 94, 231—253].
729. См., например: *Cooks, Frey, Stevens*, Chem. Commun., 1969, 458; *Srinivasan, Hsu*, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1972, 1213; *Paquette, Kukla*, Tetrahedron. Lett., 1973, 1241; *Paquette, Carmody*, J. Am. Chem. Soc., 98, 8175 (1976). См., однако: *Cant, Coxon, Hartshorn*, Aust. J. Chem., 28, 391 (1975).
730. Обзор таких случаев, а также реакций циклоприсоединения тройных связей к двойным см.: *Fuks, Viehe*, in: Viehe, [41], pp. 435—442.
731. *D'Angelo, Ficini, Martinon, Riche, Sevin*, J. Organomet. Chem., 177, 265 (1979). Обзор см.: *Hogeveen, Kok*, in: Patai, Rappoport, [41], pt. 2, pp. 981—1013.
732. Обзоры см.: *Baldwin*, Org. Photochem., 5, 123—225 (1981); *Kricka, Ledwith*, Synthesis, 1974, 539—549; *Herndon*, Top. Curr. Chem., 46, 141—179 (1974); *Sammes*, Q. Rev., Chem. Soc., 24, 37—68 (1970), pp. 46—55; *Crowley, Mazzocchi*, in: Zabicky, [102], pp. 297—316; *Scharf*, Fortsch.

- Chem. Forsch., 11., 216—244 (1969); *Steinmetz*, Fortsch. Chem. Forsch., 7, 445—527 (1967); *Warrener, Bremner*, Rev. Appl. Chem., 16, 117—173 (1966), pp. 122—128; *Turro, Dalton, Weiss*, Org. Photochem., 2, 1—62 (1969); *Trecker*, Org. Photochem., 2, 63—116 (1969); *Fonken*, Org. Photochem., 1, 197—246 (1967); *Chapman, Lenz*, Org. Photochem., 1, 283—321 (1967); *Schönberg*, [41], pp. 70—96, 109—117; *Neckers*, Mechanistic Organic Photochemistry, pp. 98—130, 138—148, Reinhold, New York, 1967; *Kan*, Organic Photochemistry, pp. 155—198, McGraw-Hill, New York, 1966; *Turro*, Modern Molecular Photochemistry, pp. 417—425, 458—465, Benjamin/Cummings, Menlo Park, Calif., 1978. См. также: *Caldwell*, J. Am. Chem. Soc., 102, 4004 (1980).
733. Примеры нефотосенсибилизированной димеризации простых алкенов см.: *Arnold, Abrattys*, Chem. Commun., 1967, 1053; *Yamazaki, Cvetanović*, J. Am. Chem. Soc., 91, 520 (1969).
734. Обзор см.: *Dilling*, Chem. Rev., 69, 845—877 (1969).
735. Обзоры см.: *Lenz*, Rev. Chem. Intermed., 4, 369—404 (1981); *Margaretha*, Chimia, 1975, 203—209; *Bauslaugh*, Synthesis, 1970, 287—300; *Eaton*, Acc. Chem. Res., 1, 50—57 (1968).
736. *Hammond, Turro, Fischer*, J. Am. Chem. Soc., 83, 4674 (1961); *Hammond, Turro, Liu*, J. Org. Chem., 28, 3297 (1963); *Liu, Turro, Hammond*, J. Am. Chem. Soc., 87, 3406 (1965); *Cundall, Griffiths*, Trans. Faraday Soc., 61, 1968 (1965); *DeBoer, Turro, Hammond*, Org. Synth., V, 528.
737. *Cookson, Cox, Hudec*, J. Chem. Soc., 1961, 4499.
738. *Owsley, Bloomfield*, J. Chem. Soc. (C), 1971, 3445. См. также: *Corey, Bass, LeMahieu, Mitra*, J. Am. Chem. Soc., 86, 5570 (1964).
739. *Pappas, Pappas*, Tetrahedron Lett., 1967, 1597.
740. Обзоры см.: *Oppolzer*, Acc. Chem. Res., 15, 135—141 (1982); *Prinzbach*, Pure Appl. Chem., 16, 17—64 (1968); *Dilling*, Chem. Rev., 66, 373—393 (1966).
741. *Hammond, Turro, Fischer*, [736]; *Dauben, Cargill*, Tetrahedron, 15, 197 (1961). См. также: *Cristol, Snell*, J. Am. Chem. Soc., 80, 1950 (1958).
742. *Ciamician, Silber*, Ber., 41, 1928 (1908); *Büchi, Goldman*, J. Am. Chem. Soc., 79, 4741 (1957).
743. *Koft, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 106, 2115 (1984).
744. В т. 1, разд. 7.7 уже указывалось, что реакции между двумя возбужденными молекулами происходят чрезвычайно редко.
745. *Yamazaki, Cvetanović*, [733]; *Yamazaki, Cvetanović, Irwin*, J. Am. Chem. Soc., 98, 2198 (1976). Другой подобный пример см.: *Lewis, Hoyle, Johnson*, J. Am. Chem. Soc., 97, 3267 (1975).
746. Это пример на правило Вигнера сохранения спина (т. 1, разд. 7.6). Отметим, что явление сохранения спина — это нечто совершенно отличное от сохранения симметрии.
747. *Liu, Hammond*, J. Am. Chem. Soc., 89, 4936 (1967); *Kramer, Bartlett*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3934 (1972).
748. См., например: *Farid, Doty, Williams*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1972, 711; *Mizuno, Pac, Sakurai*, J. Am. Chem. Soc., 96, 2993 (1974); *Caldwell, Creed*, Acc. Chem. Res., 13, 45—50 (1980); *Mattes, Farid*, Acc. Chem. Res., 15, 80—86 (1982).
749. Обзор, посвященный эксиплексам, см.: *Davidson*, Adv. Phys. Org. Chem., 19, 1—130 (1983).
750. Обзор см.: *Kricka, Ledwith*, [732].
751. *Cannell*, J. Am. Chem. Soc., 94, 6867 (1972).
752. *Schipperijn, Lukas*, Tetrahedron Lett., 1972, 231.
753. *West, Kwitowski*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4697 (1968); *Lukas, Baardman, Kouwenhoven*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 369 (1976) [Angew. Chem., 88, 412].

754. См., например: *Hoover, Lindsey*, J. Org. Chem., **34**, 3051 (1969); *Noyori, Ishigami, Hayashi, Takaya*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 1674 (1973); *Yoshikawa, Aoki, Kiji, Furukawa*, Tetrahedron, **30**, 405 (1974).
755. Обсуждение см.: *Лабунская, Шебалдова, Хидекель*.—Усп. Хим., 1974, **43**, с. 3—34; *Mango*, Top. Curr. Chem., **45**, 39—91 (1974); Tetrahedron Lett., 1973, 1509; Intra-Sci. Chem. Rep., **6** (3), 171—187 (1972); Chem. Technol., **1**, 758—765 (1971); Adv. Catal., **20**, 291—325 (1969); *Mango, Schachtschneider*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1123 (1971); **91**, 2484 (1969); *van der Lugt*, Tetrahedron Lett., 1970, 2281; *Wristers, Brener, Pettit*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 7499 (1970).
756. См., например: *Cassar, Halpern*, Chem. Commun., 1970, 1082; *Doyle, McMeeking, Binger*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 376; *Grubbs, Miyashita, Liu, Burk*, J. Am. Chem. Soc., **99**, 3863 (1977).
757. *Fraser, Bird, Bezman, Shapley, White, Osborn*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 597 (1973).
758. *Gassman, Mansfield*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 1517, 1524 (1968).
759. Обзор см.: *Gassman*, Acc. Chem. Res., **4**, 128—136 (1971).
760. *Cairncross, Blanchard*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 496 (1966).
761. *Gassman, Mansfield, Murphy*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1684 (1969).
762. *Freeman, Balls*, J. Org. Chem., **32**, 2354 (1967); *Wiskott, Schleyer*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 694 (1967) [Angew. Chem., **79**, 680]; *Prinzbach, Eberbach*, Chem. Ber., **101**, 4083 (1968); *Prinzbach, Sedelmeier, Martin*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **16**, 103 (1977) [Angew. Chem., **89**, 111].
763. См., например: *Volger, Hogeveen, Gaasbeek*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 218 (1969); *Katz, Cerefece*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 2405, 6519 (1969).
764. Этот продукт можно получить в результате фотолиза соединения **93**, что является еще одним примером внутримолекулярной фотохимической реакции [2 + 2]-циклоприсоединения: *Lemal, Lokensgard*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 5934 (1966); *Schäfer, Criegee, Askani, Grüner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 78 (1967) [Angew. Chem., **79**, 54].
765. Обзор, посвященный этому соединению, см.: *Schäfer, Hellmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **6**, 518—525 (1967) [Angew. Chem., **79**, 566—573].
766. Эти превращения можно осуществить также и с использованием катализаторов на основе переходных металлов: *Hogeveen, Volger*, Chem. Commun., 1967, 1133; J. Am. Chem. Soc., **89**, 2486 (1967); *Kaiser, Childs, Matlis*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 1270 (1971); [756]; *Landis, Gremaud, Patrick*, Tetrahedron Lett., 1982, 375.
767. *Woodward, Hoffmann*, [673], pp. 107—112.
768. *Oth*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **87**, 1185 (1968).
769. Обзоры, посвященные валентным изомерам бензола, см.: *Kobayashi, Kumadaki*, Adv. Heterocycl. Chem., **31**, 169—206 (1982); Acc. Chem. Res., **14**, 76—82 (1981); *van Tamelen*, Acc. Chem. Res., **5**, 186—192 (1972); Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 738—745 (1965) [Angew. Chem., **77**, 759—767]; *Болесов*.—Усп. хим., 1968, **37**, с. 1567—1576; *Viehe*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **4**, 746—751 (1965) [Angew. Chem., **77**, 768—773]; [765].
770. Поэтому бицикло[2.2.0]гексадиен часто называют бензолом Дьюара.
771. Исследование бензола Дьюара методом дифракции электронов см.: *McNeill, Scholer*, J. Mol. Struct., **31**, 65 (1976).
772. Обзоры см.: *Marchand*, in: Patai, [1], pt. 1, pp. 534—607, 625—635; *Bethell*, in: McMauns, Organic Reactive Intermediates, pp. 101—113, Academic Press, New York, 1973; in: Patai, [32], статьи: *Cadogan, Perkins*, pp. 633—671 и *Huisgen, Grashey, Sauer*, pp. 755—776; *Kirmse*, Carbene Chemistry, 2nd ed., pp. 85—122, 267—406, Academic Press, New York, 1971 (есть русский перевод первого издания: *Кирмсе В.* Химия карбенов. Пер. с англ.—М.: Мир, 1966). Обзор некоторых реакций внутримолекулярного присоединения см.: *Burke, Grieco*, Org. React., **26**, 361—475 (1979).

773. Обзор см.: *Schöllkopf*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7, 588—598 (1968) [*Angew. Chem.*, 80, 603—613].
- 773a. *Smith, Stevens*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1931; *Moss, Shieh*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 1935.
774. Обзор реакций присоединения галогенокарбенов см.: *Parham, Schweizer*, *Org. React.*, 13, 55—90 (1963).
775. Обзор см.: *Dave, Warnhoff*, *Org. React.*, 18, 217—401 (1970).
776. Обзор реакций карбеноидов, генерированных из диазосоединений и солей металлов, см.: *Wulfsberg, Poling*, *React. Intermed. (Plenum)*, 1, 321—512 (1980). Обсуждение механизма см.: *Doyle, Griffin, Bagheri, Dorow*, *Organometallics*, 3, 53 (1984).
777. Например, см.: *Frey, J. Chem. Soc.*, 1962, 2293.
778. Обзор реакций присоединения CH_2 см.: *Bell*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, 2, 1—61 (1964), pp. 8—27, 43—45.
779. Обзор по селективности карбенов в этой реакции см.: *Moss*, *Acc. Chem. Res.*, 13, 58—64 (1980). См. также: *Giese, Lee, Meister, Liebigs Ann. Chem.*, 1980, 725; *Schoeller, Atekin, Friege*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 932 (1982) [*Angew. Chem.*, 94, 930]; *Moss, Perez, Turro, Gould, Hacker*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 685.
780. Значительная работа в этой области проделана Зейфертом и сотрудниками. См., например, работы: *Seyferth, Burlitch, Minas, Mui, Simmons, Treiber, Dowd*, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4259 (1965); *Seyferth, Simmons, Singh*, *J. Organomet. Chem.*, 3, 336 (1965); *Seyferth, Haas, J. Organomet. Chem.*, 46, C33 (1972); *J. Org. Chem.*, 40, 1620 (1975); *Seyferth, Shih*, *Organomet. Chem. Synth.*, 1, 415 (1972); *Seyferth, Hopper, J. Org. Chem.*, 37, 4070 (1972); *J. Organomet. Chem.*, 51, 77 (1973); *Seyferth, Haas, Dagani*, *J. Organomet. Chem.*, 104, 9 (1976).
781. Более полный перечень с указанием оригинальных литературных источников можно найти в работе: *Kirmse*, *Carbene Chemistry*, [772], pp. 313—319.
782. Обзор по использованию фенил(тригалогенометил)ртутных соединений в качестве предшественников дигалогенокарбенов или дигалогенокарбеноидов см.: *Seyferth*, *Acc. Chem. Res.*, 5, 65—74 (1972).
783. Обзоры по фторированным карбенам см.: *Seyferth*, in: *Moss, Jones, Carbenes*, vol. 2, pp. 101—158, Wiley, New York, 1975; *Sheppard, Sharts*, *Organic Fluorine Chemistry*, pp. 237—270, W. A. Benjamin, New York, 1969 (есть русский перевод: *Шенпард У., Шарпс К.* Органическая химия фтора. Пер. с англ.— М.: Мир, 1972).
784. Обзоры по использованию межфазных катализаторов в реакциях присоединения дигалогенокарбенов по связям $\text{C}=\text{C}$ см.: *Starks, Liotta*, *Phase Transfer Catalysis*, pp. 224—268, Academic Press, New York, 1978; *Weber, Gokel*, *Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis*, pp. 18—43, 58—62, Springer-Verlag, New York, 1977 (есть русский перевод: *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1980).
785. *Moss, Pilkievicz*, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 5632 (1974).
786. *Moss, Joyce, Pilkievicz*, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2425.
787. Обзоры, посвященные дигалогеноциклопропанам, см.: *Weyerstahl*, in: *Patai, Rapoport* [466], pt. 2, pp. 1451—1497; *Barlet, Vo-Quang*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1969, 3729—3760.
788. *Dehmlow, Eulenberger*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1979, 1112.
789. *Cairns, McKusick*, *Angew. Chem.*, 73, 520 (1961).
790. *Woodworth, Skell*, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 2542 (1957).
791. *Orchin, Herrick*, *J. Org. Chem.*, 24, 139 (1959); *Наханетян, Сафонова, Казанский*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 902; *Skattebøl*, *J. Org. Chem.*, 29, 2951 (1964).
792. *Anastassiou, Cellura, Ciganek*, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 5267. См. также:

- Jefford, Kabengele, Kovacs, Burger*, *Tetrahedron Lett.*, 1974, 257; *Helv. Chim. Acta*, 57, 104 (1974); *Jefford, Mareda, Gehret, Kabengele, Graham, Burger*, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 2585 (1976); *Turkenburg, de Wolf, Bickelhaupt*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 769.
793. *Turro, Hammond*, *Tetrahedron*, 24, 6017 (1968); *Rothgery, Holt, McGee*, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 4971 (1975).
794. Обзор реакций присоединения карбенов и карбеноидов к алленам см.: *Bertrand*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1968, 3044—3054.
795. Обзор методов получения спиро-соединений, основанных на этой реакции, см.: *Krapcho*, *Synthesis*, 1978, 77—126.
796. Обзоры см.: *Fuks, Viehe*, in: *Viehe*, [41], pp. 427—434; *Closs*, *Adv. Alicycl. Chem.*, 1, 53—127 (1966), pp. 58—65.
797. *Frey*, *Chem. Ind. (London)*, 1960, 1266.
798. *Вольпин, Корешков, Курсанов*. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1959, с. 560.
799. *Doering, Coburn*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 991. См. также: *Mahler*, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4600 (1962).
800. *Skell, Garner*, *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5430 (1956); *Doering, Henderson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5274 (1958); *Mitsch, Rodgers*, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1, 439 (1969).
801. Обзор по реакционной способности в этой реакции, содержащий много таблиц с обширными данными, см.: *Moss*, in: *Jones, Moss, Carbenes*, vol. 1, pp. 153—304, Wiley, New York, 1973. См. также: *Cox, Gould, Hacker, Moss, Turro*, *Tetrahedron Lett.*, 1983, 5313.
802. *Woodworth, Skell*, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 3383 (1959); *Jones, Ando, Hendrick, Kulczycki, Howley, Hummel, Malament*, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7469 (1972).
803. Доказательства того, что присоединение по крайней мере, некоторых синглетных карбенов происходит по двустадийному механизму, см.: *Giese, Lee, Neumann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 310 (1982) [*Angew. Chem.*, 94, 320].
804. *Skell, Klebe*, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 247 (1960). См. также: *Jones, Tortorelli, Gaspar, Lambert*, *Tetrahedron Lett.*, 1978, 4257.
805. Обзоры по стереохимии присоединения карбенов и карбеноидов к двойным связям см.: *Moss*, *Sel. Org. Transform.*, 1, 35—88 (1970); *Closs*, *Top. Stereochem.*, 3, 193—235 (1968). Обсуждение энантиоселективности в этой реакции см.: *Nakamura*, *Pure Appl. Chem.*, 50, 37 (1978).
806. *Nakamura, Konishi, Tsujitani, Kudo, Otsuka*, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 3449 (1978); *Nakamura*, [805]; *Qiunkert et. al.*, *Liebigs Ann. Chem.*, 1982, 1999.
807. *Doering, Knox*, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 297 (1951).
808. Этот интермедиат обнаружен с помощью УФ-спектроскопии: *Rubin*, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7791 (1981).
809. *Ciganek*, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 1454 (1967).
810. См., например: *Mukai, Kubota, Toda*, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 3581; *Maier, Heep*, *Chem. Ber.*, 101, 1371 (1968); *Jones, Harrison, Rettig*, *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 7462 (1969); *Schönleber*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 8, 76 (1969) [*Angew. Chem.*, 81, 83]; *Ciganek*, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2207 (1971); *Dürr, Kober*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 1255, 1259; *Vogel, Wiedemann, Roth, Eimer, Günther*, *Liebigs Ann. Chem.*, 759, 1 (1972); *Bannerman, Cadogan, Gosney, Wilson*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 618; *Kläerner, Schmidt, Rahman*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 138 (1982) [*Angew. Chem.*, 94, 136]; *Takeuchi, Kitagawa, Senzaki, Okamoto*, *Chem. Lett.*, 1983, 73; *L'abbè, Toppet, Van Stappen, Bieri, Prewé*, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 92, 915 (1983).
811. *Wittig, Schwarzenbach*, *Liebigs Ann. Chem.*, 650, 1 (1961); *Müller, Fricke*, *Liebigs Ann. Chem.*, 661, 38 (1963); *Müller, Kessler, Fricke, Kiedaish*, *Liebigs Ann. Chem.*, 675, 63 (1961).

812. Обзор каталитических реакций диазометана см.: Müller, Kessler, Zeeh, Fortsch. Chem. Forsch., 7, 128—171 (1966).
813. Обзор реакций гетероциклических соединений с карбенами см.: Rees, Smithen, Adv. Heterocycl. Chem., 3, 57—78 (1964).
814. Jefford, Gunsher, Hill, Brun, Le Gras, Waegell, Org. Synth., 51, 60 (1971). Обзор реакций присоединения галогенокарбенов к мостиковым бициклическим олефинам см.: Jefford, Chimia, 24, 357—363 (1970).
815. Bergman, J. Org. Chem., 28, 2210 (1963).
816. Moore, Moser, LaPrade, J. Org. Chem., 28, 2200 (1963); DeSelms, Combes, J. Org. Chem., 28, 2206 (1963).
817. Обзоры см.: Simmons, Cairns, Vladuchick, Hoiness, Org. React., 20, 1—131 (1973); Furukawa, Kawabata, Adv. Organomet. Chem., 12, 83—134 (1974), pp. 84—103.
818. Simmons, Smith, J. Am. Chem. Soc., 81, 4256 (1959).
819. Shank, Shechter, J. Org. Chem., 24, 1525 (1959); LeGoff, J. Org. Chem., 29, 2048 (1964). Использование пары Zn—Ag описано в работе: Denis, Girard, Conia, Synthesis, 1972, 549.
820. Rawson, Harrison, J. Org. Chem., 35, 2057 (1970).
821. Repič, Vogt, Tetrahedron Lett., 1982, 2729; Repič, Lee, Giger, Org. Prep. Proced. Int., 16, 25 (1984).
822. Blanchard, Simmons, J. Am. Chem. Soc., 86, 1337 (1964).
823. Simmons, Blanchard, Smith, J. Am. Chem. Soc., 86, 1347 (1964).
824. Overberger, Halek, J. Org. Chem., 28, 867 (1963).
825. Furukawa, Kawabata, Nishimura, Tetrahedron, 24, 53 (1968); Tetrahedron Lett., 1968, 3495; Nishimura, Kawabata, Furukawa, Tetrahedron, 25, 2647 (1969); Miyano, Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 892 (1973); Friedrich, Biresaw, J. Org. Chem., 47, 1615 (1982). См. также: Sawada, Inouye, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2669 (1969).
826. Kawabata, Kamemura, Naka, J. Am. Chem. Soc., 101, 2139 (1979); Kawabata, Tanimoto, Fujiwara, Tetrahedron, 35, 1919 (1979).
827. Brandt, Helquist, J. Am. Chem. Soc., 101, 6473 (1979).
828. Kremer, Helquist, Kerber, J. Am. Chem. Soc., 103, 1862 (1981).
829. В работе Wenkert, Mueller, Reardon, Sathe, Scharf, Tosi, J. Am. Chem. Soc., 92, 7428 (1970) приведена методика для простых эфиров енолов; в работе Kuehne, King, J. Org. Chem., 38, 304 (1973) — методика для енаминов; а в работе Conia, Pure Appl. Chem., 43, 317—326 (1975) — методика для силиловых эфиров.
830. В случае силиловых эфиров внутреннюю связь можно расщепить под действием FeCl_3 , что приводит к β -хлорокетону с увеличенным размером цикла: Ito, Fujii, Saegusa, J. Org. Chem., 41, 2073 (1976); Org. Synth., 59, 113.
831. Монографию и обзоры по илидам серы см.: т. 1, гл. 2, [33].
832. Truce, Badiger, J. Org. Chem., 29, 3277 (1964); Corey, Chaykovsky, J. Am. Chem. Soc., 87, 1353 (1965); Agami, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 1391; Agami, Prevost, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2299. Обзор см.: Durst, Adv. Org. Chem., 6, 285—388 (1969), pp. 333—339.
833. Trost, J. Am. Chem. Soc., 89, 138 (1967). См. также: Nozaki, Takaku, Kondô, Tetrahedron, 22, 2145 (1966).
834. Payne, J. Org. Chem., 32, 3551 (1967).
835. LaRochelle, Trost, Krepski, J. Org. Chem., 36, 1126 (1971); Marino, Kaneko, Tetrahedron Lett., 1973, 3971, 3975.
836. Corey, Jautelat, J. Am. Chem. Soc., 89, 3912 (1967).
837. Обзор, посвященный сульфоксимидам $\text{R}_2\text{S}(\text{O})\text{NR}_2$ и полученным из них илидам, см.: Kennewell, Taylor, Chem. Soc. Rev., 9, 477—498 (1980).
838. Обзоры см.: Kennewell, Taylor, Chem. Soc. Rev., 4, 189—209 (1975); Trost, Acc. Chem. Res., 7, 85—92 (1974); Johnson, Acc. Chem. Res., 6,

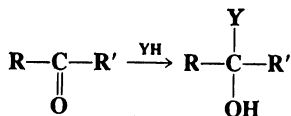
- 341—347 (1973). См. также: *Johnson, Kirchhoff, Reischer, Katekar*, J. Am. Chem. Soc., 95, 4287 (1973); *Johnson, Janiga*, J. Am. Chem. Soc., 95, 7692 (1973).
839. *Bestmann, Seng*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1, 116 (1962) [Angew. Chem., 74, 154]; *Grieco, Finkelhor*, Tetrahedron Lett., 1972, 3781.
840. *Warner*, J. Org. Chem., 24, 1536 (1959); *McCoy*, J. Org. Chem., 25, 2078 (1960); J. Am. Chem. Soc., 84, 2246 (1962).
841. Обзоры см.: *Maitlis*, J. Organomet. Chem., 200, 161—176 (1980); Acc. Chem. Rec., 9, 93—99 (1976); Pure Appl. Chem., 30, 427—448 (1972); *Vollhardt*, Acc. Chem. Res., 10, 1—8 (1977); *Юрьева*.—Усп. хим., 1974, 43, с. 95—133; *Khan, Martell*, [137], pp. 163—168; *Reppe, Kutepow, Magin*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 8, 727—733 (1969) [Angew. Chem., 81, 717—723]; *Fuks, Viehe*, in: *Viehe* [41], pp. 450—460; *Hoogzand, Hübel*, in: *Wender, Pino*, Organic Syntheses via Metal Carbonyls, vol. 1, pp. 343—371, Interscience, New York, 1968; *Bird* [194], pp. 1—29; *Рейхсфельд, Маковецкий*.—Усп. хим., 1966, 35, с. 1204—1231; *Schrauzer, Glockner, Eichler*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 185—191 (1964) [Angew. Chem., 76, 28—35].
842. *Arnett, Bollinger*, J. Am. Chem. Soc., 86, 4729 (1964); *Hopff*, Chimia, 18, 140 (1964); *Hopff, Gati*, Helv. Chim. Acta, 48, 509 (1965).
843. *Viehe, Merényi, Oth, Valange*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 746 (1964) [Angew. Chem., 76, 888]; *Viehe, Merényi, Oth, Senders, Valange*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 755 (1964) [Angew. Chem., 76, 923]. См. также: *Arnett, Bollinger*, Tetrahedron Lett., 1964, 3803; *Schäfer*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 669 (1966) [Angew. Chem., 78, 716].
844. См., например: *Colborn, Vollhardt*, J. Am. Chem. Soc., 103, 6259 (1981); *Kochi*, Organometallic Mechanisms and Catalysis, pp. 428—432, Academic Press, New York, 1978.
845. *Collman, Kang*, J. Am. Chem. Soc., 89, 844 (1967); *Collman*, Acc. Chem. Res., 1, 136—143 (1968); *Yamazaki, Hagihara*, J. Organomet. Chem., 7, P22 (1967); *Wakatsuki, Kuramitsu, Yamazaki*, Tetrahedron Lett., 1974, 4549; *Moseley, Maitlis*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, 169; *Müller*, Synthesis, 1974, 761—774; *Eisch, Galle*, J. Organomet. Chem., 96, C23 (1975); *McAlister, Bercaw, Bergman*, J. Am. Chem. Soc., 99, 1666 (1977).
846. Обзоры см.: *Heimbach, Schenkluhn*, Top. Curr. Chem., 92, 45—108 (1980); *Wilke*, J. Organomet. Chem., 200, 349—364 (1980); *Heimbach*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 12, 975—989 (1973) [Angew. Chem., 85, 1035—1049]; *Baker*, Chem. Rev., 73, 487—530 (1973), pp. 489—512; *Semmelhack*, Org. React., 19, 115—198 (1972), pp. 128—143; *Heimbach, Jolly, Wilke*, Adv. Organomet. Chem., 8, 29—86 (1970), pp. 48—83; *Wilke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 105—115 (1963) [Angew. Chem., 75, 10—20]; *Khan, Martell*, [137], pp. 159—163; *Heck*, [194], pp. 157—164; *Bird*, [194], pp. 30—68.
847. Обзор, посвященный 1,5,9-циклододекатриенам (имеются четыре стереоизомера, из которых в тексте показан *транс, транс, транс*-изомер), см.: *Rona*, Intra-Sci. Chem. Rep., 5, 105—148 (1971).
848. Например, см.: *Heimbach, Wilke, Liebigs Ann. Chem.*, 727, 183 (1969); *Barrett, Büssemeier, Heimbach, Jolly, Krüger, Tkatchenko, Wilke*, Tetrahedron Lett., 1972, 1457; *Barker, Green, Howard, Spencer, Stone*, J. Am. Chem. Soc., 98, 3373 (1976); *Graham, Stephenson*, J. Am. Chem. Soc., 99, 7098 (1977).
849. *Heimbach, Wilke*, [848].
850. *Heimbach*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 961 (1966) [Angew. Chem., 78, 983]; *Heimbach, Brenner*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 961 (1966) [Angew. Chem., 78, 983]; *Brenner, Heimbach, Wilke, Liebigs Ann. Chem.*, 727, 194 (1969).

851. *Staley, Orvedal*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1618 (1974). В этом случае одна молекула циклогептатриена под действием реагента превращается в циклогептатриенил-анион (т. 1, разд. 2.9), который затем постадийно присоединяется к другой молекуле.
852. *Shönberg*, [41], pp. 97—99.
853. *Farrant, Feldman*, Tetrahedron Lett., **1970**, 4979.
854. *Prinzbach, Sedelmeier, Krüger, Gaddard, Martin, Gleiter*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **17**, 271 (1978) [Angew. Chem., **90**, 297].
855. *Paquette, Barrett, Kuhla*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 3616 (1969); *Paul, Johnson, Barrett, Paquette*, Chem. Commun., **1969**, 6.
856. Обзор реакций $[4 + 3]$ -циклоприсоединения см.: *Hoffmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **23**, 1—19 (1984), **12**, 819—835 (1973) [Angew. Chem., **96**, 29—47, **85**, 877—894]; *Noyori*, Acc. Chem. Res., **12**, 61—66 (1979).
857. *Hoffmann, Joy, Suter*, J. Chem. Soc. (B), **1968**, 57.
858. *Hoffmann, Hill*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **13**, 136 (1974) [Angew. Chem., **86**, 127].
859. Обзор реакций медьорганических реагентов с соединениями, содержащими тройные связи, см.: *Hudrlik, Hudrlik*, in: *Patai*, [67], pp. 1, pp. 233—238. Обзор реакций присоединения металлоорганических реагентов к алкинам см.: *Normant, Alexakis*, Synthesis, **1981**, 841—870.
860. Состав этих реагентов приведен в работах: *Ashby, Smith, Goel*, J. Org. Chem., **46**, 5133 (1981); *Ashby, Goel*, J. Org. Chem., **48**, 2125 (1983).
861. *Normant, Cahiez, Chuit, Alexakis, Villieras*, J. Organomet. Chem., **40**, C49 (1972); *Normant, Cahiez, Chuit, Villieras*, Tetrahedron Lett., **1973**, 2407; *Alexakis, Cahiez, Normant, Villieras*, Bull. Soc. Chim. France, **1977**, 693; *Gardette, Alexakis, Normant*, Tetrahedron Lett., **1982**, 5155. Обширный список оригинальной литературы приведен в работе [865].
862. Первоначально образующийся продукт **108** можно гидролизовать под действием кислоты и получить $RR'C=CH_2$. См.: *Westmijze, Kleijn, Meijer, Vermeer*, Recl.: J. R. Neth. Chem. Soc., **100**, 98 (1981) и литературу, цитируемую в этой работе.
863. *Alexakis, Normant, Villieras*, Tetrahedron Lett., **1976**, 3461; *Alexakis, Cahiez, Normant*, Synthesis, **1979**, 826, Tetrahedron, **36**, 1961 (1980).
864. *Normant, Cahiez, Chuit, Villieras*, J. Organomet. Chem., **54**, C53 (1973).
865. *Marfat, McGuirk, Helquist*, J. Org. Chem., **44**, 3888 (1979).
866. *Normant, Cahiez, Villieras*, J. Organomet. Chem., **92**, C28 (1975).
867. *Yoshida, Negishi*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 4985 (1981); *Rand, Van Horn, Moore, Negishi*, J. Org. Chem., **46**, 4093 (1981). Обзор см.: *Negishi*, Pure Appl. Chem., **53**, 2333—2356 (1981).
868. *Heck*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 2712 (1972). См. также: *Fenton, Steinwand*, J. Org. Chem., **37**, 2034 (1972); *James, Hines, Stille*, J. Am. Chem. Soc.; **98**, 1806 (1976); *Stille, Divakaruni*, J. Org. Chem., **44**, 3474 (1979); *Calbellani, Chiusoli, Peloso*, Tetrahedron Lett., **1983**, 813.
869. *Iwai, Ide*, Org. Synth., **50**, 62.

Реакции присоединения к кратным связям углерод—гетероатом

МЕХАНИЗМЫ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

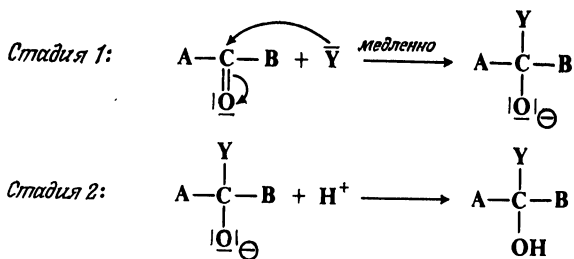
В настоящей главе рассматриваются реакции присоединения к двойным связям углерод—кислород, углерод—азот, углерод—сера и к тройной связи углерод—азот. Исследование механизма этих реакций намного проще, чем процессов присоединения к кратным связям углерод—углерод, описанных в гл. 15 [1]. Большинство вопросов, обсуждавшихся при рассмотрении последних реакций, либо не возникают здесь вообще, либо на них очень легко дать ответ. Поскольку связи $C=O$, $C=N$ и $C\equiv N$ сильнополярны и положительный заряд локализован на атоме углерода (кроме изонитрилов, см. разд. 16.3), то нет сомнений относительно ориентации несимметричного присоединения к ним: нуклеофильные атакующие частицы всегда присоединяются к атому углерода, а электрофильные — к атому кислорода или азота. Реакции присоединения к связям $C=S$ встречаются значительно реже [2], и в этих случаях может наблюдаться противоположная ориентация. Например, из тиобензофенона $Ph_2C=S$ при обработке фениллитием с последующим гидролизом получается бензгидрилфенилсульфид Ph_2CHSPh [3]. Стереохимию взаимодействия, как правило, рассматривать не приходится, так как невозможно установить, происходит ли *син*- или *анти*-присоединение. При присоединении YH к кетону, например:



продукт содержит хиральный атом углерода, но если группы R и R' ахиральны, а YH не обладает оптической активностью, то получается рацемическая смесь, и поэтому невозможно определить, происходило *син*- или *анти*-присоединение H и Y . Это справедливо и для связей $C=N$ и $C=S$, так как ни в одном из этих случаев гетероатом не может быть хиральным. Можно

исследовать стереохимию присоединения 1 молекулы YH к тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, так как образующийся продукт имеет две формы — *E* и *Z* (т. 1, разд. 4.16), но эти реакции не играют существенной роли. Конечно, если группа R или R' хиральна, то не всегда будет получаться рацемическая смесь, и в таких случаях можно изучать стереохимию. Часто направление атаки Y можно предсказать с помощью правила Крама (т. 1, разд. 4.13) [4]. Однако даже в таких исследованиях определяются не относительные направления атаки Y и H , а лишь направление атаки Y по отношению к остальной части молекулы субстрата.

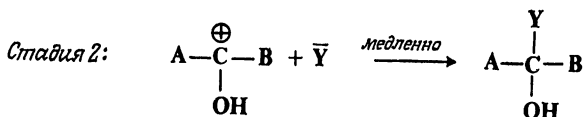
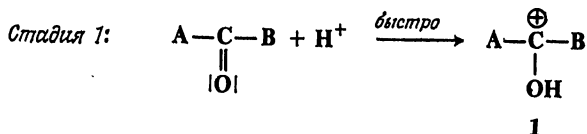
При исследовании механизмов этих реакций не только вопросы ориентации и стереохимии не играют важной роли, но и общая картина упрощается вследствие того, что свободнорадикальные реакции присоединения к двойным связям углерод — гетероатом редки [5]. Остается главный вопрос: какая частица атакует вначале — нуклеофил или электрофил? В большинстве случаев — это нуклеофил, поэтому такие реакции рассматриваются как *нуклеофильное присоединение*, которое можно представить следующим образом (для связи $\text{C}=\text{O}$; для других связей механизм аналогичен):



На стадии 2 электрофилом является протон. Почти во всех реакциях, рассматриваемых в данной главе, электрофильная атака происходит либо атомом водорода, либо атомом углерода. Отметим, что стадия 1 точно соответствует стадии 1 тетраэдрического механизма нуклеофильного замещения у карбонильного атома углерода (т. 2, разд. 10.9), поэтому можно ожидать, что замещение будет конкурировать с присоединением. Однако такое встречается редко. Если A и B — это H , R или Ar , то субстрат представляет собой альдегид или кетон, а они почти никогда не вступают в реакции замещения, так как H , R и Ar — очень плохие уходящие группы. В случае кислот и их производных ($\text{B}=\text{OH}$, OR , NH_2 и т. д.) присоединение происходит редко, так как перечисленные группы представляют собой хорошие уходящие группы. Таким образом, в зависимости от природы

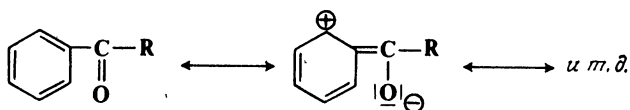
групп А и В нуклеофильная атака на кратную связь углерод — гетероатом приводит либо к замещению, либо к присоединению.

Как и в случае тетраэдрического механизма, возможна первоначальная атака электрофильной частицы, которая присоединяется к гетероатому. Чаще всего такой частицей является протон, и реакция идет по следующему механизму:



Лимитирующая стадия, как правило, включает нуклеофильную атаку. Во многих из этих реакций наблюдается катализ как кислотами, так и основаниями [6]. Основания катализируют реакцию путем превращения реагента YH в более сильный нуклеофил Y^- (см. т. 2, разд. 10.12). Катализ кислотами основан на превращении субстрата в ион (например, 1), в котором положительный заряд на атоме углерода сильно возрастает, что делает его более чувствительным к нуклеофильной атаке. Аналогичный тип катализа реализуется и при действии ионов металлов, например Ag^+ , которые выступают здесь как кислоты Льюиса [7]. Как уже указывалось в т. 1, разд. 5.2, ионы типа 1 представляют собой относительно стабильные карбокатионы, поскольку положительный заряд делокализован вследствие резонанса.

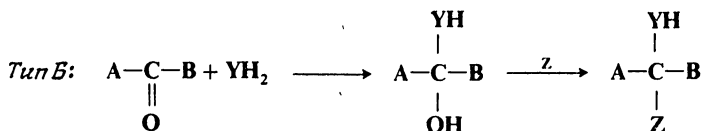
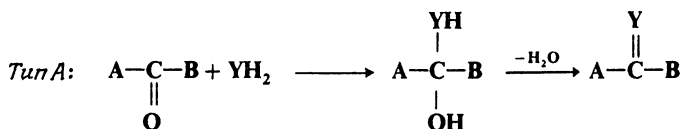
Факторы, оказывающие влияние на реакционную способность кратных связей углерод — гетероатом в реакциях присоединения, аналогичны факторам, действующим в тетраэдрическом механизме нуклеофильного замещения [8]. Если А и (или) В — электронодонорные группы, скорость реакций снижается, а электроноакцепторные заместители способствуют ускорению реакций. Это означает, что альдегиды более реакционноспособны, чем кетоны. Арильные группы оказываются несколько дезактивирующими по сравнению с алкильными вследствие резонанса в молекуле субстрата, который невозможен при переходе к интермедиату:



Сопряжение двойной связи с кратными связями углерод — гетероатом также приводит к снижению скорости присоединения по аналогичным причинам, и что более важно, при этом возникает конкуренция с 1,4-присоединением (разд. 15.2). В этих реакциях важны и стерические факторы, которые вносят свой вклад в снижение реакционной способности кетонов по сравнению с реакционной способностью альдегидов. Сильно затрудненные кетоны типа гексаметилацетона и динеопентилкетона [9] либо вообще не вступают во многие из этих реакций, либо для их осуществления требуются жесткие условия.

РЕАКЦИИ

Многие реакции, описанные в данной главе, представляют собой простое присоединение к кратным связям углерод — гетероатом, которое заканчивается введением в молекулу субстрата двух групп. Однако известно немало случаев, когда после этого осуществляются другие реакции. Далее будет рассмотрен ряд таких процессов, но большинство из них относятся к двум типам:



В реакциях типа А аддукт теряет воду (или в случае присоединения к связи $\text{C}=\text{NH}$ — аммиак и т. д.) и общим результатом является замена группы $\text{C}=\text{O}$ (или $\text{C}=\text{N}$ и т. д.) на группу $\text{C}=\text{Y}$. В реакциях типа В происходит быстрое замещение группы OH (или NH_2 и т. д.) на другую группу Z , которая часто представляет собой еще один фрагмент молекулы YH . Эти реакции замещения в большинстве случаев идут по нуклеофильному механизму, поскольку Y , как правило, имеет неподеленную электронную пару, а реакции $\text{S}_{\text{N}}1$ с соединениями этого типа проходят очень хорошо (т. 2, разд. 10.11), даже если отщепляется такая плохая уходящая группа, как OH или NH_2 . В данной главе реакции классифицируются в соответствии с тем, какие частицы присоединяются к кратной связи угле-

род — гетероатом на первой стадии, даже если последующие реакции идут так быстро, что первоначально образующийся аддукт невозможно выделить. Конечно, при этом существует некоторая опасность путаницы, так как не всегда можно быть уверенным, какая же реакция прошла первой на самом деле (например, 16-7 или 16-16). В таких случаях будут сделаны предположения, которые представляются наиболее обоснованными на основании имеющихся данных о механизме.

Для большинства реакций, рассмотренных в этой главе, можно провести обратный процесс. Во многих случаях обратные реакции рассматриваются в тех же разделах, что и прямые. Некоторые обратные реакции обсуждаются в других главах. Кроме того, имеются случаи, когда одна из реакций данной главы является обратной для другой реакции из этой же главы (например, 16-2 и 16-14). Для обратимых реакций применим принцип микроскопической обратимости (т. 1, разд. 6.8).

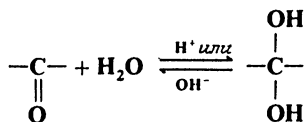
Сначала будут рассмотрены реакции, в которых водород или ион металла (а также в одном случае фосфор или сера) присоединяются к гетероатому, а затем реакции, в которых к этому атому присоединяется углерод. Внутри каждой группы реакции делятся на основе природы нуклеофила. Присоединение к изонитрилам, носящее несколько иной характер, рассматривается в конце главы.

16.1. Реакции, в которых водород или ион металла присоединяется к гетероатому

А. Атака ОН (присоединение H_2O)

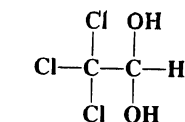
16-1. Присоединение воды к альдегидам и кетонам. Образование гидратов.

О-Гидро-С-гидроксиприсоединение

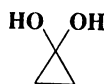


Аддукт, образующийся при присоединении воды к альдегиду или кетону, называется гидратом или *гем*-диолом [10]. Такие соединения обычно устойчивы только в водных растворах и разлагаются при перегонке, т. е. равновесие смещается в сторону карбонильного производного. Положение равновесия в значительной мере зависит от структуры гидрата. Так, формальдегид при 20°С в воде на 99,99% существует в гидратированной форме, тогда как для ацетальдегида эта величина

равна 58%, а для ацетона концентрация гидрата пренебрежимо мала [11]. Методом изотопного обмена с помощью ^{18}O найдено, что реакция ацетона с водой при катализе основанием или кислотой происходит быстро, но равновесие смещено в сторону исходных веществ [12]. Поскольку метильная группа, обладающая $+I$ -эффектом, ингибирует образование гидрата, то можно ожидать, что электроноакцепторные группы будут оказывать противоположное влияние; это и наблюдается на самом деле. Хлоральгидрат [13] представляет собой устойчивое кристаллическое соединение. Для того чтобы это соединение вновь превратить в хлораль, необходимо удалить OH^- или H_2O , чему препятствует электроноакцепторный характер группы Cl_3C . Устойчивые гидраты образуются также и из некоторых других [14] полихлорированных и полифторированных альдегидов и кетонов [15], а также из α -кетоальдегидов и циклопропанонов [16].

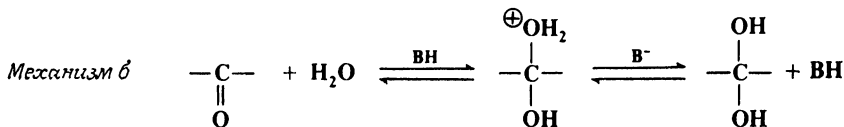
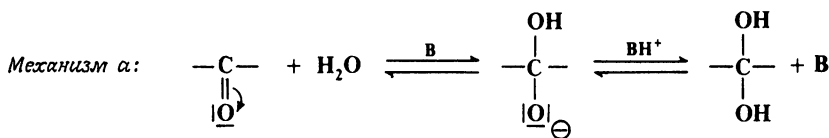


хлоральгидрат

гидрат
циклопропанона

В последнем случае [17] образование гидрата приводит к некоторому снижению I -напряжения (т. 1, разд. 9.2).

В реакции действует как общий кислотный, так и общий основной катализ. Механизмы катализа основаниями (В) и кислотами (ВН) можно изобразить следующим образом [18]:



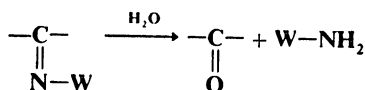
Согласно механизму а, во время атаки воды основание оттягивает протон, поэтому общим результатом будет присоединение OH^- . Такое возможно, так как основание еще до атаки связано с молекулой воды водородными связями. Согласно механизму б, поскольку между ВН и кислородом карбонильной группы уже существует водородная связь, при атаке воды происходит

передача протона от кислоты к кислороду. Таким образом, ускорение реакции под действием В и НВ обусловлено не только образованием OH^- или H_3O^+ при взаимодействии их с водой.

Реакции кетонов с H_2O_2 см. т. 3, реакция 17-52.

16-2. Гидролиз двойной связи углерод — азот.

Оксо-де-алкилимино-дизамещение и т. д.

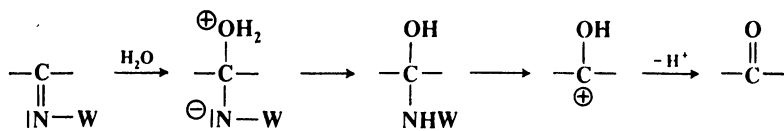


Соединения, содержащие двойные связи углерод — азот, можно гидролизовать до соответствующих альдегидов или кетонов. В случае иминов ($\text{W}=\text{R}$ или H) гидролиз идет легко и осуществляется под действием воды. Если $\text{W}=\text{H}$, имины редко бывают достаточно устойчивыми для выделения, и гидролиз обычно происходит *in situ*. Гидролиз оснований Шиффа ($\text{W}=\text{Ar}$) затруднен и требует кислотного или основного катализа. Легко гидролизуются также оксимы ($\text{W}=\text{OH}$), арилгидразоны ($\text{W}=\text{NHArl}$) и особенно семикарбазоны ($\text{W}=\text{NHCONH}_2$). Часто для связывания выделяющегося амина добавляют реакционно-способный альдегид. Для этой цели широко применяют формальдегид; левулиновая кислота представляет собой еще один прекрасный реагент для гидролиза оксимов и арилгидразонов [19].

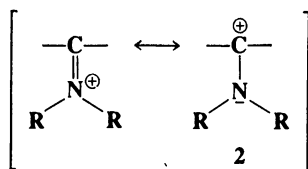
Для расщепления связей $\text{C}=\text{N}$ используют и ряд других реагентов, особенно в тех случаях, когда субстрат плохо гидролизуется в условиях кислотного или щелочного катализа или содержит другие функциональные группы, которые неустойчивы в этих условиях. В частности, превращение оксимов в соответствующие альдегиды и кетоны осуществляется, помимо прочего, действием нитрата таллия(III) [20], водного TiCl_3 и уксусной кислоты [21], водного NaHSO_3 [22], пентакарбонила железа и BF_3 [23], фенилселенистого ангидрида $(\text{PhSeO})_2\text{O}$ [24], NOCl [25], щелочного раствора H_2O_2 [26], хлорохромата триэтиламмония [27], изопропилата алюминия в изопропиловом спирте [28], тетраацетата свинца [29], ионов Ce(IV) [30], а также при обработке О-ацетата оксима ацетатом хрома(II) [31]. Тозилгидразоны гидролизуются в соответствующие кетоны при действии NaOCl [32], ацетата таллия(III) [33], водного ацетона и эфира трифторида бора [34], $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [35], пероксида натрия [36], а также и других реагентов [37]. Для расщепления связей $\text{C}=\text{N}$ применялись также азотистая кислота (а также соли

нитрозония, такие, как NO^+BF_4^-) [38] и озон [39] (см. т. 4, реакцию 19-9).

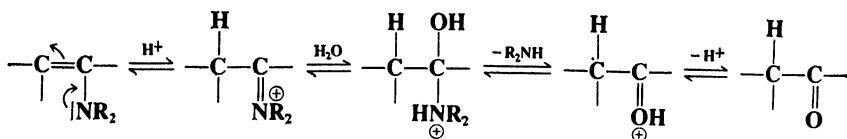
Гидролиз двойных связей углерод—азот включает первоначальное присоединение воды с последующим элиминированием азотсодержащего фрагмента:



Таким образом, это пример реакции типа А. Выше была приведена обобщенная схема [40]. В отдельных случаях возможны вариации в последовательности стадий в зависимости от того, проводится ли реакция при катализе кислотами или основаниями, а также и от других условий [41]. Какая стадия является лимитирующей, также зависит от кислотности и от природы группы W и других групп, соединенных с карбонилом [42]. Можно ожидать, что гидролиз иминиевых ионов 2 [43] будет проходить довольно легко, так как одна из резонансных форм несет положительный заряд на атоме углерода:



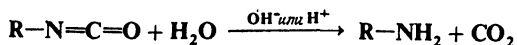
Действительно, они реагируют с водой при комнатной температуре [44]. Катализируемый кислотой гидролиз енаминов (последняя стадия реакции Сторка, т. 2, реакция, 12-17) включает образование иминиевых ионов [45]:



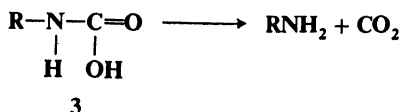
Таким образом, механизм гидролиза енаминов аналогичен механизму гидролиза виниловых простых эфиров (т. 2, реакция 10-7).

OS, I, 217, 298, 318, 381; II, 49, 223, 234, 284, 310, 333, 395, 519, 522; III, 20, 172, 626, 818; IV, 120; V, 139, 277, 736, 758; 50, 66; 51, 31; 53, 98, 104; 56, 3; 59, 79.

16-3. Гидролиз изоцианатов и изотиоцианатов.



Обычный метод синтеза первичных аминов заключается в гидролизе изоцианатов или изотиоцианатов [46]. Последние субстраты реагируют медленнее и требуют более жестких условий проведения реакции. Взаимодействие катализируется кислотами или основаниями. В данном случае простое присоединение воды к двойной связи углерод — азот привело бы к N-замещенной карбаминовой кислоте 3. Такие соединения неустойчивы и разлагаются на диоксид углерода (или COS в случае изотиоцианатов) и амин:

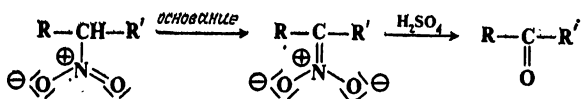


В отсутствие основного катализатора дизамещенные производные мочевины $RNHCONHR$ можно получить по реакции нуклеофильного замещения в карбаминовой кислоте под действием RNH_2 или в результате присоединения RNH_2 к другой молекуле $RNCO$ [47].

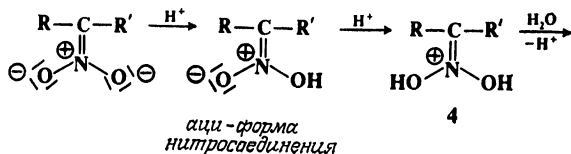
OS, II, 24; IV, 819; V, 273; 51, 48.

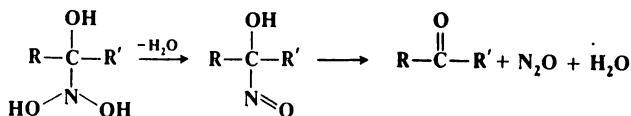
16-4. Гидролиз алифатических нитросоединений.

Оксо-де-гидро, нитро-дизамещение



Первичные или вторичные алифатические нитросоединения гидролизуются соответственно до альдегидов и кетонов при обработке серной кислотой их сопряженных оснований. Это реакция Нефа [48]. Третичные алифатические нитросоединения не вступают в эту реакцию, так как их нельзя превратить в сопряженные основания. Как и в реакции 16-2, здесь происходит гидролиз двойной связи $C=N$. Возможный механизм реакции следующий [49]:





В некоторых случаях были выделены интермедиаты типа 4 [50].

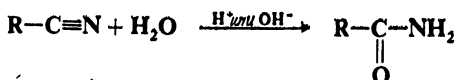
Разработан ряд альтернативных методов превращения нитросоединений в альдегиды и кетоны, дающих более высокие выходы продукта и меньше побочных реакций. К таким методам относятся обработка нитросоединения водным раствором TiCl_3 [51], активированным сухим силикагелем [52], 30 %-ным H_2O_2 — K_2CO_3 [53] или смесью NaNO_2 и алкилнитрита [54], а также действием на сопряженное основание нитросоединения перманганата калия [55], *трет*-БуООН и катализатора [56], нитрата аммония-церия (НАЦ) [57], системы MoO_5 —пиридин—ГМФТА [58] и озона [59].

При обработке *первичных* нитросоединений серной кислотой без предварительного превращения их в сопряженные основания получают карбоновые кислоты. Гидроксамовые кислоты являются интермедиатами и их можно выделить, поэтому такое взаимодействие может служить и методом синтеза *этих кислот*. Как реакция Нефа, так и процесс, приводящий к гидроксамовой кислоте, включают образование *аци*-формы; различие в продуктах обусловлено различием в кислотности, например переход от 2 М серной кислоты к 15,5 М приводит к тому, что вместо альдегида получается гидроксамовая кислота [60]. Механизм реакции, приводящей к гидроксамовой кислоте, достоверно неизвестен, но поскольку для его реализации требуется высокая кислотность, то возможно, что дальнейшему протонированию подвергается протонированная *аци*-форма нитросоединения.

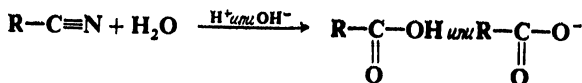
OS, 56, 36; 60, 117. См. также: OS, IV, 573.

16-5. Гидролиз нитрилов.

N,N-Дигидро-С-оксо-диприсоединение

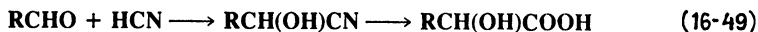


Гидрокси,оксо-де-нитрило-тризамещение

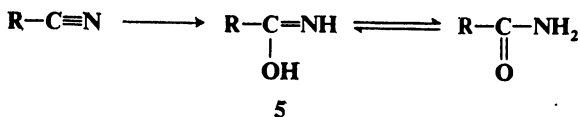


Гидролиз нитрилов приводит либо к амидам, либо к карбоновым кислотам [61]. Первоначально образуется амид, но поскольку эти соединения также гидролизуются при обработке кислотами или основаниями, то обычно в этих реакциях образуется карбоновая кислота. Если желательно получить именно кислоту, то лучше всего в качестве реагента использовать водный раствор гидроксида натрия, содержащий 6—12% H_2O_2 , хотя часто проводят и катализируемый кислотой гидролиз. Однако известен ряд методов, которые позволяют остановить реакцию на стадии образования амида [62]. К ним относится использование концентрированной серной кислоты, муравьиной кислоты и HCl или HBr [63], уксусной кислоты и BF_3 , H_2O_2 и OH^- [64], сухого HCl с последующей обработкой водой. Такого же результата можно добиться с помощью воды и некоторых ионов металлов или их комплексов [65], MnO_2 в дихлорометане [66], супероксида натрия NaO_2 в Me_2SO [67], *трет*- BuOH и твердого KOH [68], восстановленной меди [69], $\text{KF—Al}_2\text{O}_3$ [70] или TiCl_4 и воды [71].

Гидролиз нитрилов до карбоновых кислот — один из лучших методов синтеза этих кислот. Почти все нитрилы вступают в эту реакцию при катализе либо кислотами, либо основаниями. Приведенные ниже последовательности реакций весьма распространены. В последних двух случаях цианиды, образующиеся в качестве интермедиатов, часто не выделяют.



В результате первоначального присоединения образуется соединение 5, которое таутомеризуется в амид:



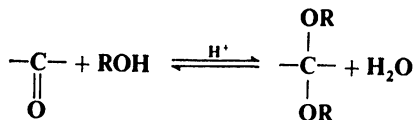
По аналогичной реакции тиокарбаматы можно получить из тиоцианатов [72]: $\text{R—S—C}\equiv\text{N} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R—S—CO—NH}_2$. Гидролиз цианамидов приводит к аминам, которые получают при разложении промежуточно образующих карбаминовых кислот: $\text{R}_2\text{NCN} \rightarrow [\text{R}_2\text{NCOOH}] \rightarrow \text{R}_2\text{NH}$.

OS, I, 21, 131, 201, 289, 298, 321, 336, 406, 436, 451; II, 29, 44, 292, 376, 512, 586 (см., однако, V, 1054), 588; III, 34, 66, 84, 88, 114, 221, 557, 560, 615, 851; IV, 58, 93, 496, 506, 664, 760, 790; V, 239; 53, 98. См. также: OS, III, 609; IV, 359, 502.

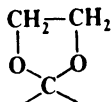
Б. Атака OR (присоединение ROH)

16-6. Присоединение спиртов к альдегидам и кетонам.

О-Алкил-С-алкокси-присоединение

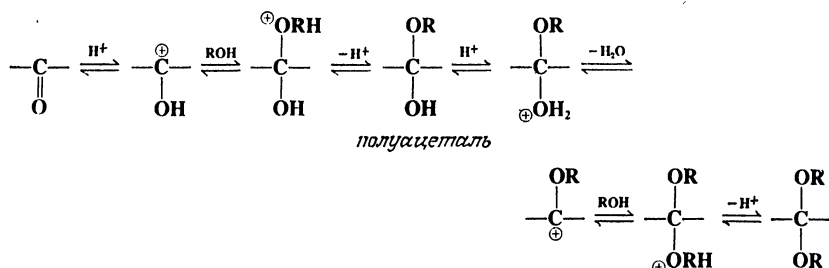


При обработке альдегидов и кетонов спиртами в присутствии кислотных катализаторов получают соответственно ацетали и кетали [73]. Эта реакция обратима — ацетали и кетали гидролизуются под действием кислоты (т. 2, реакция 10-7). В случае неразветвленных альдегидов равновесие смещено вправо. Для синтеза кеталей и ацеталей более сложных молекул равновесие необходимо смещать; для этого удаляют воду обычной или азеотропной отгонкой или с помощью осушительных агентов, таких, как Al_2O_3 или молекулярные сита [74]. Основания не катализируют реакцию ни в прямом, ни в обратном направлении, поэтому большинство ацеталей и кеталей устойчиво к действию оснований, хотя они легко гидролизуются в присутствии кислот. Вследствие этого данная реакция используется в качестве метода защиты альдегидных и кетонных функциональных групп от действия основания. Реакция находит широкое применение. Большинство альдегидов легко превращаются в ацетали. Для кетонов процесс протекает сложнее, по-видимому, по стерическим причинам, и реакцию часто не удастся провести, хотя этим методом синтезированы многие кетали, в частности из циклических кетонов. Субстрат может содержать многие другие функциональные группы, которые при этом не затрагиваются. С участием 1,2- и 1,3-гликолей получают циклические ацетали и кетали, например:

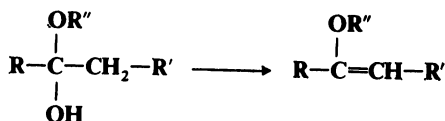


и этот процесс часто используют для защиты альдегидов и кетонов [75].

Механизм реакции, включающий первоначальное образование *полуацетала* [76], обратен механизму, приведенному для гидролиза ацеталей (т. 2, реакция 10-7):

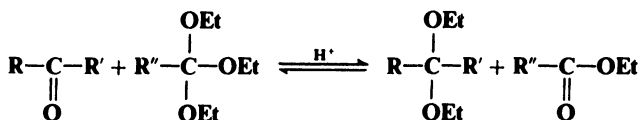


Если исходный альдегид или кетон содержит α -атом водорода, то в результате отщепления воды можно по этой реакции получить простые эфиры енолов:



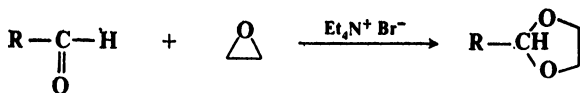
Сами полуацетали устойчивы не более, чем соответствующие гидраты (реакция 16-1). Как и в случае гидратов, достаточно стабильными могут оказаться полуацетали циклопропанов [76a], а также полихлорированных и полифторированных альдегидов и кетонов.

При обработке ацеталей или кеталей спиртами с более высокой молекулярной массой, чем спирты, использованные для получения этих соединений, можно провести трансацеталирование (см. т. 2, реакцию 10-19). С помощью реакции трансацеталирования другого типа альдегиды и кетоны можно превратить в ацетали и кетали при действии либо другого ацетала или кетала, либо ортоэфира [77] в присутствии кислотного катализатора (ниже приведен пример для ортоэфира):



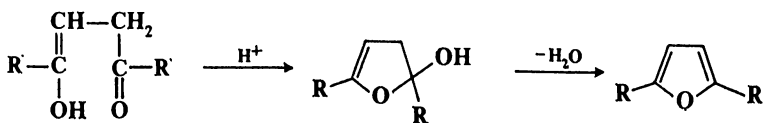
Этот метод особенно полезен для превращения кетонов в кетали, так как прямая реакция кетона со спиртом часто дает неудовлетворительные результаты. Вариация этого метода включает превращение альдегидов в циклические ацетали при

нагревании в автоклаве с эпоксидом и четвертичной аммониевой солью [78]:



Особенностью этого метода является то, что не требуется кислотного катализатора. В другом методе субстрат обрабатывают алкоксисиланом ROSiMe_3 в присутствии триметилсилилтрифторометансульфоната [79].

При действии кислот на 1,4-дикетоны получаются фураны. Эта реакция представляет собой пример внутримолекулярного присоединения спирта к кетону, поскольку происходит присоединение енольной формы:

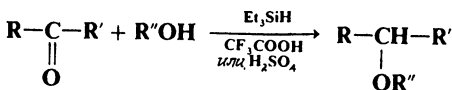


Аналогично из 1,5-дикетонов получаются пираны. Муравьиная кислота при реакции со спиртами дает ортоформиаты.

OS, I, 1, 298, 364, 381; II, 137; III, 123, 387, 502, 536, 644, 731, 800; IV, 21, 479, 679; V, 5, 292, 303, 450, 539; 56, 44; 58, 158; 59, 10; 61, 65. См. также: OS, IV, 558, 588; V, 25.

16-7. Восстановительное алкилирование спиртов.

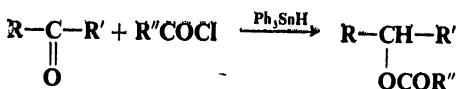
C-Гидро-O-алкил-присоединение



Альдегиды и кетоны можно превратить в простые эфиры при обработке спиртом и триэтилсианом в присутствии сильной кислоты [80] или при гидрировании в спиртовом растворе кислоты в присутствии оксида платины [81]. Формально процесс можно рассматривать как присоединение ROH , дающее полуацеталь $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{OR}''$ с последующим восстановлением группы OH .

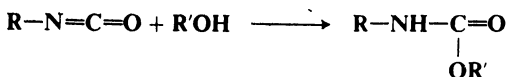
В этом смысле взаимодействие аналогично реакции 16-15. Сходная реакция приводит к образованию сложных эфиров карбоновых кислот из кетонов (восстановительное ацилирова-

ние кетонов) при обработке их ацилхлоридом и гидридом трифенилолова [82]:

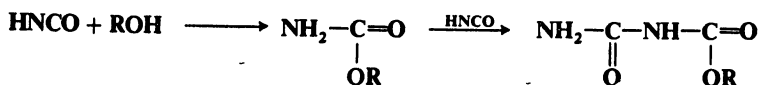


16-8. Присоединение спиртов к изоцианатам.

N-Гидро-С-алкокси-замещение



При обработке изоцианатов спиртами получают карбаматы (замещенные уретаны) [46]. Эта прекрасная реакция находит широкое применение и дает хорошие выходы. Карбаматы часто используются как производные спиртов. Изоциановая кислота HNCO дает незамещенные карбаматы. Присоединение второго моля HNCO приводит к аллофанатам, которые могут служить удобными производными многих спиртов:



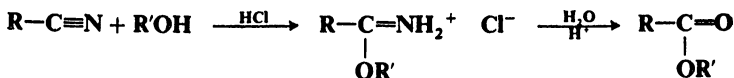
Полиуретаны получают по реакции соединений, содержащих две группы NCO , с соединениями, содержащими две группы OH . Аналогично изотиоцианаты дают тиокарбаматы $\text{RNHCSOR}'$ [83], хотя они реагируют медленнее, чем соответствующие изоцианаты.

Детали механизма неясны [84], хотя точно известно, что атом кислорода спирта атакует атом углерода изоцианата. Наличие водородных связей усложняет кинетическую картину [85]. Присоединение ROH к карбаматам катализируется также металлоорганическими соединениями [86], светом [87], а в случае третичных ROH — алкоголятами лития [88].

OS, I, 140; V, 162; 51, 112; 56, 40; 59, 1, 132.

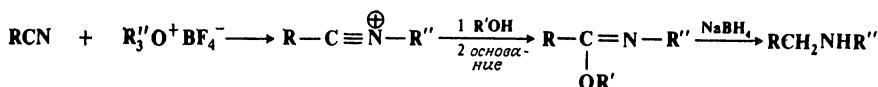
16-9. Алкоголиз нитрилов.

Алкокси, оксо-де-нитрило-тризамещение



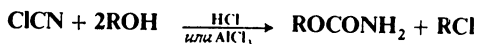
Прибавление сухого HCl к смеси нитрила и спирта в отсутствие воды приводит к солянокислой соли иминоэфира (иминоэфиры называют также имидатами). Эта реакция носит название *синтеза Пиннера* [89]. Свободный иминоэфир можно получить из соли действием слабого основания, такого, как бикарбонат натрия; гидролиз соли водой в присутствии кислотного катализатора приводит к соответствующему сложному эфиру карбоновой кислоты. Если желательно получить именно этот продукт, то вода может присутствовать в реакции с самого начала; в этом случае можно использовать водный раствор HCl , что устраняет необходимость прибавления сухого газообразного HCl . Иминоэфиры синтезируют из нитрилов также под действием основных катализаторов [90].

Реакция находит широкое применение и хорошо идет для алифатических, ароматических и гетероциклических групп R , а также для нитрилов с кислородсодержащими функциональными группами. Применение этой реакции к нитрилам, содержащим карбоксильную группу, представляет собой хороший метод синтеза моноэфиров дикарбоновых кислот, причем этерифицированной оказывается только желаемая группа, а в продукте не содержится ни диэфира, ни дикарбоновой кислоты. Присоединение спиртов к солям нитрилия (получаемым при обработке нитрилов $\text{R}_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$, см. т. 2, реакцию 10-36) приводит к N -алкилиминоэфирам [91]. Такие иминоэфиры при вос-



становлении боргидридом натрия дают вторичные амины [92] (см. также реакции 16-27 и 16-28).

Хлороциан взаимодействует со спиртами в присутствии кислотного катализатора, например сухого HCl или AlCl_3 , давая карбаматы [93]:

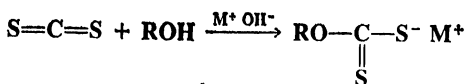


Присоединение спиртов к нитрилам может происходить и по другому пути (реакция 16-56).

OS, I, 5, 270; II, 284, 310; IV, 645; 58, 4.

16-10. Образование ксантогенатов.

S-Металло-С-алкокси-присоединение



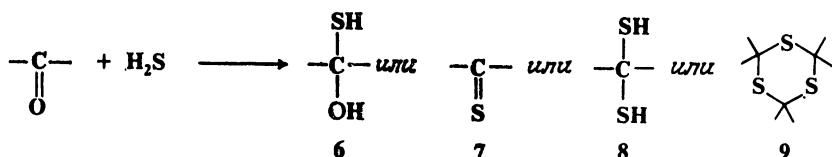
Присоединение спиртов к сероуглероду в присутствии основания приводит к ксантогенатам. Часто основанием служит OH^- , но в некоторых случаях использование метилсульфинилкарбаниона MeSOCH_2^- дает лучшие результаты [94]. Аналогичным образом алкоколят-ионы присоединяются к CO_2 , давая соли сложных эфиров угольной кислоты ROCOO^- .

OS, V, 439; 50, 9; 57, 45.

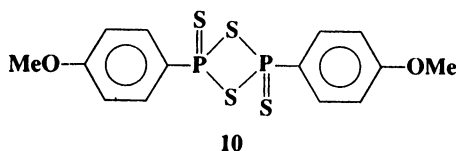
В. Серосодержащие нуклеофилы

16-11. Присоединение H_2S и меркаптанов к карбонильным соединениям.

О-Гидро-С-меркапто-присоединение [95]



Присоединение H_2S к альдегидам и кетонам может приводить к ряду продуктов [96]. Чаще всего образуется тритиан 9 [97]. α -Гидрокситиолы 6 синтезируют из полихлоро- и полифторозамещенных альдегидов и кетонов [98]. По-видимому, продукты типа 6 устойчивы, только если они приготовлены из таких соединений, да и то не из всех. Тиокетоны 7 [2] можно получить из некоторых кетонов, например диарилкетон, обработкой H_2S и кислотным катализатором, обычно HCl . Часто такие соединения оказываются неустойчивыми и либо тримеризуются (давая 9), либо взаимодействуют с кислородом. Тиоальдегиды еще менее стабильны, и, по-видимому, простые тиоальдегиды [99] так никогда и не были выделены, хотя трет- BuCHS был приготовлен в растворе, где при 20°C он существовал несколько часов [100]. Синтез тиокетонов, дающий высокие выходы продукта, включает обработку ациклических [101] кетонов 2,4-бис(4-метоксифенил)-1,3-дитиадифосфетан-2,4-дисульфидом (10) [102]. Под действием соединения 10 группы C=O

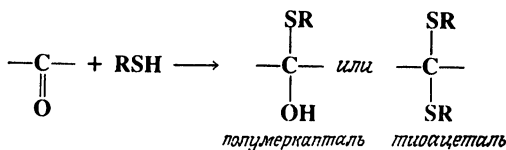


амидов и сложных эфиров карбоновых кислот [102a] можно превратить в группы C=S [103]. По аналогичной реакции под

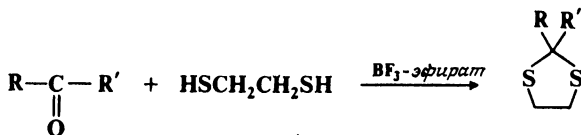
действием ди(трициклогексилолово)сульфида $(R_3Sn)_2S$ (R =циклогексил) и BCl_3 группы $C=O$ кетонов, лактонов и лактамов превращаются в группы $C=S$ [104]. Тиокетоны можно синтезировать также и действием P_4S_{10} на кетоны [105], а также из оксимов и гидразонов различных типов (общее превращение $C=N \rightarrow C=S$) [106].

гем-Дитиолы 8 значительно более устойчивы, чем соответствующие гидраты или α -гидрокситиолы [107]. Их получают обработкой кетонов сероводородом под давлением [108], а также в мягких условиях при использовании в качестве катализатора HCl [109]. *гем*-Дитиолы синтезируют также действием сероводорода на имины [110], и эту реакцию можно провести без выделения ими́на при обработке альдегида или кетона сероводородом в присутствии аммиака или амина [111]. В некоторых случаях элиминированием H_2S *гем*-дитиолы удается превратить в тиокетоны [112].

Тиолы присоединяются к альдегидам и кетонам [113], давая полумеркапталы и тиаоацетали [114]. Полумеркапталы

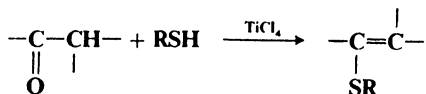


обычно нестабильны [115], хотя они более устойчивы, чем соответствующие полуацетали и в некоторых случаях могут быть выделены [116]. Тиаоацетали, как и ацетали, устойчивы в присутствии оснований, и лишь сильное основание может отщепить альдегидный протон, если таковой имеется [117] (см. т. 2, реакцию 10-99). Распространенный метод защиты кетонов включает обработку их этандитиолом, что приводит к циклическому тиокеталю [118]. После реакций, затрагивающих группы R или R' , защитную группу можно удалить по реакции 10-7



(т. 2). Альтернативно тиокеталь можно десульфировать под действием никеля Ренея (реакция 14-37), и тогда общее превращение будет таким: $C=O \rightarrow CH_2$. Тиаоацетали получают из альдегидов и кетонов также при обработке их тиолами в присутствии $TiCl_4$ [119], ортотиоборатами $(RS)_3B$ [120], дисульфи-

дами RSSR (R=алкил или арил) [121] или метилтиотриметил-силаном MeSSiMe₃ [122]. Если альдегид или кетон содержит α-атом водорода, то его можно превратить в соответствующий тиоэфир енола действием тиола в присутствии тетрахлорида титана [123]:

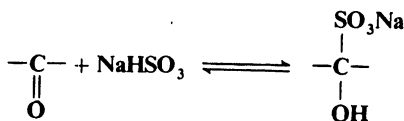


Альдегиды и кетоны превращают в сульфиды действием тиолов и системы пиридин—боран: $\text{RCOR}' + \text{R}''\text{SH} \xrightarrow{\text{BH}_3} \text{RR}'\text{CHSR}''$ [124] по реакции восстановительного алкилирования, аналогичной реакции 16-7.

OS, II, 610; IV, 927; 56, 8; 61, 74. См. также: OS, III, 332; IV, 967; V, 780; 50, 72.

16-12. Образование продуктов присоединения бисульфита.

О-Гидро-С-сульфонато-присоединение

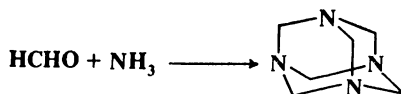


Продукты присоединения бисульфита образуются из альдегидов, метилкетонов, циклических кетонов (обычно семичленных и меньших), α-кетозэфиров и изоцианатов при действии бисульфита натрия. Большинство других кетонов в реакцию не вступают, по-видимому, по стерическим причинам. Реакция обратима (в обратную сторону реакция протекает при обработке продукта присоединения либо кислотой, либо основанием) [125] и может быть весьма полезной как метод очистки исходных соединений, поскольку продукты присоединения растворимы в воде, а многие примеси — нет [126].

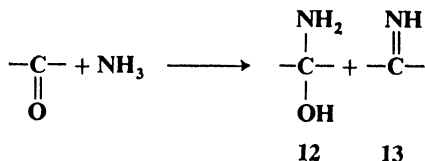
OS, I, 241, 336; III, 438; IV, 903; V, 437.

Г. Атака групп NH_2 , NHR и NR_2
(присоединение NH_3 , RNH_2 , R_2NH)

16-13. Присоединение аммиака к альдегидам и кетонам.



Присоединение аммиака к альдегидам и кетонам обычно не приводит к полезным продуктам. В соответствии со схемой, которой следуют аналогичные нуклеофилы, можно ожидать, что первоначально будут образовываться *полуаминали* (называемые также альдегидаммиаком) **12** и (или) имины **13**:

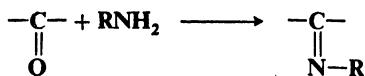


Однако эти соединения, как правило, неустойчивы. Имины, в которых с атомом азота связан водород, спонтанно полимеризуются [127]. Стабильные полуаминали можно приготовить из полихлорированных и полифторированных альдегидов и кетонов. Помимо этого, стабильные соединения получаются по этой реакции тогда, когда они образуются в результате взаимодействия и конденсации одной или более молекул полуаминалей **12** и (или) **13** друг с другом или с другими молекулами аммиака или карбонильных соединений. Важнейшим примером таких продуктов является гексаметилентетрамин (**11**) [128], получаемый из аммиака и формальдегида [129]. Аналоги этого соединения синтезированы из ароматических альдегидов и карбоната аммония [130]. Ароматические альдегиды дают гидробензамиды $\text{ArCH}(\text{N}=\text{CHAr})_2$, получающиеся из трех молекул альдегида и двух молекул аммиака [131]. Иногда удается выделить циклические тримеры соединений **13** в кристаллическом виде, но они неустойчивы в растворе [132].

OS, II, 214, 219; IV, 451; 50, 81; 52, 135. См. также: OS, III, 471; V, 897.

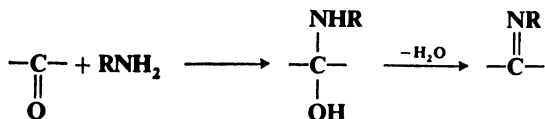
16-14. Присоединение аминов к альдегидам и кетонам.

Алкилимино-де-оксо-дизамещение



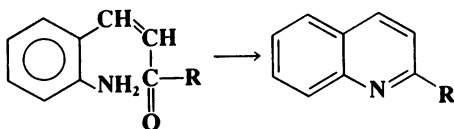
Первичные, вторичные и третичные амины могут присоединяться к альдегидам [133] и кетонам, давая различные продукты. Первичные амины приводят к имидам [134]. В отличие от иминов, в которых с атомом азота соединен водород (см. реакцию 16-13), такие имины достаточно устойчивы, чтобы их можно было выделить. Однако в некоторых случаях, особенно

если R — простая группа, они быстро разлагаются или полимеризуются, если только атом углерода или азота не связан хотя бы с одной арильной группой. Соединения, содержащие такую арильную группу, довольно стабильны. Их обычно называют *основаниями Шиффа*, и обсуждаемая реакция представляет собой наилучший метод синтеза этих веществ. Реакция проста и дает высокие выходы. Первоначально образующиеся N-замещенные полуаминалы [134a] теряют воду и дают устойчивые основания Шиффа:



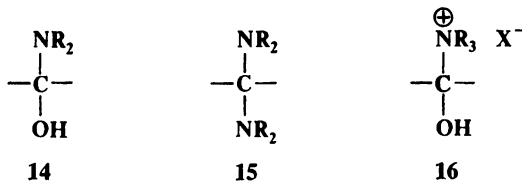
В общем случае кетоны реагируют медленнее, чем альдегиды, и для завершения реакции часто требуется более высокая температура и более продолжительное время. Кроме того, нередко приходится смещать равновесие, как правило, удаляя воду либо азеотропной отгонкой, либо с помощью осушительного агента, например TiCl_4 [135] или молекулярных сит [136].

Реакция часто используется для замыкания цикла. Примером может служить синтез хинолина по Фридлендеру [137]:



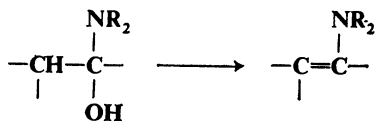
Пирилиевые ионы взаимодействуют с аммиаком и первичными аминами, давая пиридиновые ионы [138] (см. т. 2, разд. 10.13).

При присоединении вторичных аминов к альдегидам и кетонам первоначально получающиеся N,N-дизамещенные полуаминалы 14 не могут терять воду, поэтому их можно выделить [139]. Однако обычно они оказываются неустойчивыми и в условиях проведения реакции взаимодействуют далее. Если в α -



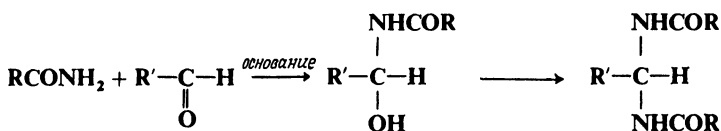
положении нет атомов водорода, полуаминаль 14 превращается в более стабильный аминаль 15 [139a]. Однако если молекула

содержит α -атом водорода, то с его участием может происходить отщепление воды (из 14) или RNH_2 (из 15), в результате чего образуется енамин [140]:



Это наиболее распространенный метод синтеза енаминов, и такая реакция обычно происходит при обработке вторичным амином альдегида или кетона, содержащего атом водорода в α -положении. Воду, как правило, удаляют азеотропной отгонкой или с помощью осушителя [141], но можно использовать и молекулярные сита [142]. Перхлораты вторичных аминов взаимодействуют с альдегидами и кетонами, давая соли иминия 2 (реакция 16-2) [143]. Из третичных аминов могут получаться только соли 16.

Амины присоединяются к альдегидам в присутствии оснований (поэтому на самом деле нуклеофилом служит RCONH^-) или кислот, образуя ацилированные аминоспирты, которые часто реагируют дальше, давая алкилиден- или арилиденбисамиды [144]:

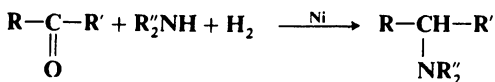


Если группа R' содержит α -атом водорода, то может отщепляться вода.

OS, I, 80, 355, 381; II, 31, 49, 65, 202, 231, 422; III, 95, 328, 329, 332, 358, 374, 513, 753, 827; IV, 210, 605, 638, 824; V, 191, 277, 533, 567, 627, 703, 716, 736, 758, 808, 941, 1070; 50, 66; 53, 44, 48, 59; 54, 39, 46, 93; 56, 72; 58, 56; 59, 153, 190; 60, 34; 61, 129. См. также: OS, IV, 283, 464.

16-15. Восстановительное алкилирование аммиака и аминов.

Гидро,диалкиламино-де-оксо-дизамещение



При действии на альдегид или кетон аммиака, первичного или вторичного амина в присутствии водорода и катализатора

Аналогично из первичных аминов наряду с вторичными получают и третичные амины. Для уменьшения доли побочных процессов (если, конечно, они не являются целевыми) альдегид или кетон обрабатывают избытком аммиака или первичного амина.

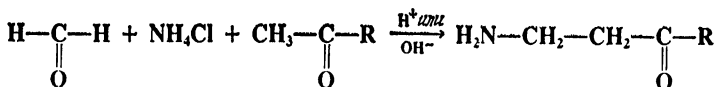
Действием аммиака и восстановителя первичные амины были получены из многих альдегидов, содержащих по крайней мере пять атомов углерода, а также из кетонов. Альдегиды с меньшим числом атомов углерода обычно оказываются слишком активными и в этом случае не удастся выделить первичный амин. Вторичные амины синтезируют с помощью обеих возможных методик: при взаимодействии как 2 молей аммиака с 1 молем альдегида или кетона, так и 1 моля первичного амина с 1 молем карбонильного соединения; последний метод дает лучшие результаты для всех альдегидов, кроме ароматических. Для синтеза третичных аминов существуют три пути, но метод, включающий взаимодействие 3 молей аммиака и 1 моля карбонильного соединения, используется редко. Значительно чаще эти продукты получают из первичных или вторичных аминов [154]. Обычно для этой цели применяют метод Эшвайлера — Кларка, т. е. обработку первичного или вторичного амина формальдегидом и муравьиной кислотой. Таким образом получают амины типа $RNMe_2$ и R_2NMe [155]. Другой метод осуществления превращений $RNH_2 \rightarrow RNMe_2$ и $R_2NH \rightarrow R_2NMe$ заключается в обработке амина водным раствором формальдегида и боргидрида натрия [156] или цианоборгидрида натрия [157].

Восстановительное алкилирование проведено также с нитро-, нитрозо-, азо- и другими соединениями, которые восстанавливаются *in situ* до первичных или вторичных аминов.

OS, I, 347, 528, 531; II, 503; III, 328, 501, 717, 723; IV, 603; V, 552; 52, 124; 61, 14.

16-16. Реакция Манниха.

Ацил, amino-де-оксо-дизамещение и т. д.



По реакции Манниха формальдегид (или иногда другой альдегид) вступают в конденсацию с аммиаком, взятым в виде соли, и соединением, содержащим активный водород [158]. Формально этот процесс можно рассматривать как присоединение аммиака к формальдегиду с образованием $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{OH}$ с последующим нуклеофильным замещением. Вместо солей аммония

В соответствии с этим механизмом в реакции участвует свободный амин, а не его соль даже в кислых растворах; соединение, содержащее активный водород (для случая кислотного катализа), взаимодействует в енольной форме, когда это возможно. На этой последней стадии происходит почти то же, что и в реакции 12-4. Имеются кинетические доказательства того, что промежуточно образуется ион иминия 18 [163].

При использовании несимметричного кетона в качестве компонента с активным водородом возможно образование двух продуктов. При обработке кетона предварительно приготовленными ионами иминия удалось добиться региоселективности

[164]: $\text{Me}_2\text{N}^+=\text{CH}_2\text{CF}_3\text{COO}^-$ в CF_3COOH приводит к замещению у более разветвленного положения, тогда как в случае

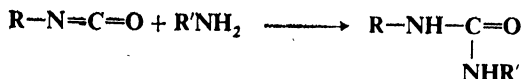
изо- $\text{Pr}_2\text{N}^+=\text{CH}_2\text{ClO}_4^-$ реакция затрагивает менее замещенное положение [165]. Иминиевое соединение, называемое *солью Эшенмозера* [166] — диметил(метил)аммониййодид $\text{CH}_2==\text{NMe}_2+\text{I}^-$, — также вводилось в реакцию Манниха [167].

Региоселективный синтез оснований Манниха можно провести и косвенным путем (см. реакцию 16-36). См. также реакции 16-50 и 11-27 (т. 2).

OS, III, 305; IV, 281, 515, 816; 57, 95, 102; 59, 153.

16-17. Присоединение аминов к изоцианатам.

N-Гидро-С-алкиламино-присоединение



Аммиак, а также первичные и вторичные амины присоединяются к изоцианатам, давая замещенные производные мочевины [46]. Из изотиоцианатов получают производные тиомочевины. Это прекрасный метод синтеза мочевины и тиомочевины, и такие соединения часто используются как производные первичных и вторичных аминов. Изоциановая кислота HNCO также вступает в реакцию, хотя обычно используются ее соли, например NaNCO . Знаменитый синтез мочевины по Вёлеру — это присоединение аммиака к соли из циановой кислоты [168].

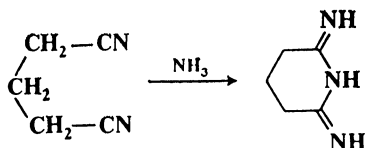
OS, II, 79; III, 76, 617, 735; IV, 49, 180, 213, 515, 700; V, 555, 801, 802, 967; 51, 121; 56, 95.

16-18. Присоединение аммиака и аминов к нитрилам.

N-Гидро-С-амино-присоединение



Незамещенные амидины (в виде солей) можно синтезировать действием аммиака на нитрилы [169]. Таким образом получены многие амидины. Динитрилы с подходящей длиной углеродной цепи могут давать имидины [170]:

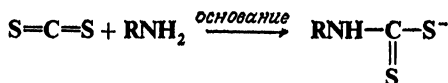


Вместо аммиака можно использовать первичные или вторичные амины; при этом получают замещенные амидины, но только в том случае, если нитрил содержит электроноакцепторные группы. Например, Cl_3CCN вступает в эту реакцию. Обычные нитрилы в этой реакции инертны, и ацетонитрил часто даже применяют как растворитель для таких синтезов [171]. Однако анилин присоединяется к бензонитрилу при катализе AlCl_3 . Присоединение аммиака к цианамиду NH_2CN дает гуанидин $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$.

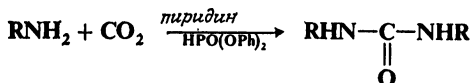
OS, I, 302 (но см. также: OS, V, 589); IV, 245, 247, 515, 566, 769. См. также: OS, V, 39.

16-19. Присоединение аминов к сероуглероду и диоксиду углерода.

S-Металло-С-алкиламино-присоединение



Соли дитиокарбаминовой кислоты можно получить присоединением первичных аминов к сероуглероду [171a]. Реакция аналогична реакции 16-10. От продукта может отщепиться H_2S прямым или косвенным путем, в результате чего образуются изотиоцианаты RNCS . Изотиоцианаты можно получить и непосредственно по реакции первичных аминов с CS_2 в пиридине в присутствии дициклогексилкарбодиимида [172]. В присутствии дифенилфосфита и пиридина первичные амины присоединяются к CO_2 и к CS_2 , давая соответственно симметрично замещенные мочевины и тиомочевины [173]:

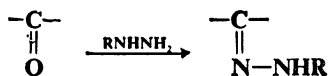


OS, I, 447; III, 360, 394, 599, 763; V, 223.

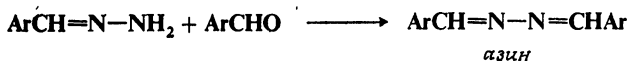
Д. Другие азотсодержащие нуклеофилы

16-20. Присоединение производных гидразина к карбонильным соединениям.

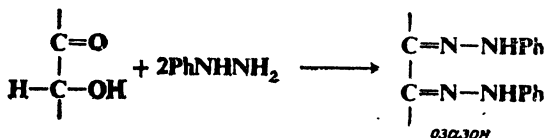
Гидразоно-де-оксо-дизамещение



Продукт конденсации гидразина с альдегидом или кетоном называется *гидразоном*. Сам гидразин образует гидразоны только с арилкетонами. В случае других альдегидов и кетонов либо вообще не удастся выделить каких-либо полезных продуктов, либо оставшаяся свободной NH_2 -группа вступает в конденсацию со вторым молекулой карбонильного соединения, давая *азин*. Азины имеют особо важное значение в реакциях ароматических альдегидов:

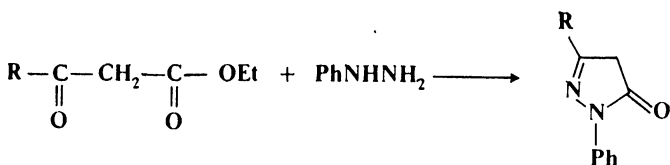


Однако в некоторых случаях азины можно превратить в гидразоны действием избытка гидразина и NaOH [174]. Наиболее часто применяются арилгидразины, особенно фенил-, *n*-нитрофенил- и 2,4-динитрофенилгидразины; эти соединения дают соответствующие гидразоны с большинством альдегидов и кетонов [175]. Поскольку получающиеся продукты обычно представляют собой твердые вещества, то их часто используют для идентификации альдегидов и кетонов. Из α -гидроксиальдегидов и α -гидроксикетонов, а также из α -дикарбонильных соединений получают *озазоны*, в которых два соседних атома углерода связаны двойными связями с азотом:

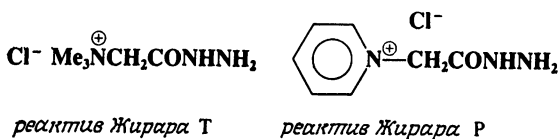


Озазоны играют важную роль в химии углеводов. В случае же β -дикетонов и сложных β -кетоефиров получают *пиразолы* и

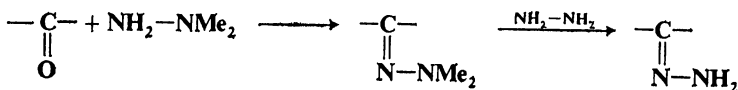
пиразолонны соответственно (ниже эта реакция проиллюстрирована на примере β -кетоефиров):



Из других производных гидразина для синтеза соответствующих гидразонов часто используется семикарбазид $\text{NH}_2\text{NHCONHNH}_2$; получающийся при этом гидразон называется семикарбазоном. Применяются также *реактивы Жирара Т и Р*, дающие растворимый в воде гидразон, что обусловлено присутствием в нем ионной группы. Часто с помощью реактивов Жирара производят очистку карбонильных соединений.



Простые гидразоны, незамещенные у атома азота, можно получить по реакции обмена. Сначала готовят N,N -диметилгидразон, а затем его обрабатывают гидразином [176]:

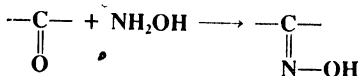


В этих условиях азины не образуются.

OS, II, 395; III, 96, 351; IV, 351, 377, 536, 884; V, 27, 258, 747, 929; 50, 3, 102; 52, 122; 55, 52, 73; 57, 69; 59, 42; 61, 141. См. также: OS, III, 708; 50, 6.

16-21. Образование оксимов.

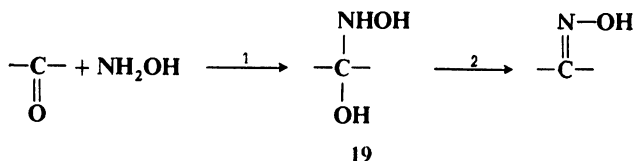
Гидроксимино-де-оксо-дизамещение



По реакции, весьма сходной с реакцией 16-20, оксимы синтезируют, присоединяя гидроксилламин к альдегидам или кетонам [177]. Используются также и производные гидроксилламина, на-

пример, $\text{H}_2\text{NOSO}_3\text{H}$ и $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$. В случае затрудненных кетонов, таких, как гексаметилацетон, может оказаться необходимым применение высокого давления до 10 000 атм [178]. Другая методика, которая позволяет вводить в реакцию стерически затрудненные кетоны, заключается в том, что смесь кетона с гидроксиламином и сильноосновным катализатором оставляют стоять на 1—6 мес. Таким образом достигают высоких выходов оксимов [179].

Показано [180], что скорость образования оксима максимальна при значении pH , которое зависит от природы субстрата, но обычно лежит в районе 4, и что изменение pH в любую сторону от этого значения приводит к снижению скорости. Ранее уже обсуждалось (т. 2, разд. 10.9), что такого рода колоколообразные кривые часто обусловлены изменением природы лимитирующей стадии. В данном случае при низких значениях pH быстрой является стадия 2 (потому что она катализируется



кислотами), а медленной (и лимитирующей скоростью) — стадия 1, поскольку в таких кислотных условиях большая часть молекул гидроксиламина находится в виде сопряженных ионов NH_3OH^+ , которые не могут атаковать субстрат. При постепенном увеличении pH доля молекул NH_2OH , находящихся в свободном виде, возрастает, что приводит к ускорению реакции до тех пор, пока не будет достигнут максимум при $\text{pH} \approx 4$. Одновременно с увеличением скорости стадии 1 при росте pH скорость катализируемой кислотой стадии 2 *снижается*, хотя это не отражается на общей скорости реакции, поскольку стадия 2 все еще протекает быстрее, чем стадия 1. Однако, когда pH превышает значение 4, лимитирующей стадией становится стадия 2 и, хотя скорость стадии 1 продолжает увеличиваться (это увеличение будет продолжаться до тех пор, пока практически все молекулы NH_2OH не окажутся в свободном виде), общая скорость реакции определяется стадией 2, а она замедляется по мере снижения концентрации кислоты. Поэтому, когда pH превышает 4, общая скорость реакции снижается. По-видимому, аналогичные рассуждения справедливы и для реакций альдегидов и кетонов с аминами, гидразинами и другими азотсодержащими нуклеофилами [181]. При использовании в качестве нуклеофила 2-метилтиосемикарбазида наблюдается второе

изменение природы лимитирующей стадии: при $pH > 10$ скорость второй стадии в условиях *основного* катализа увеличивается настолько, что лимитирующей снова становится стадия 1 [182]. Третье изменение природы лимитирующей стадии обнаружено при pH 1. Это указывает на то, что, по крайней мере в некоторых случаях, стадия 1 состоит на самом деле из двух

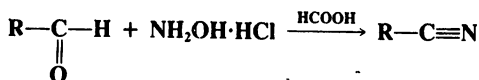
стадий: образования цвиттер-иона, например $\text{HONH}_2-\overset{\oplus}{\text{C}}(\text{O})-\text{O}^-$ для приведенного выше случая и превращения его в **19** [183]. В реакции NH_2OH с ацетальдегидом интермедиат **19** зарегистрирован с помощью ЯМР [184].

Оксимы можно также получить в результате процесса иного типа — путем пропускания смеси паров кетона, аммиака и кислорода над катализатором — силикагелем [185]. Кетоны превращаются в оксимы и при обработке другими оксимами по реакции трансоксимирования [186].

OS, I, 318, 327; II, 70, 204, 313, 622; III, 690; IV, 229; V, 139, 1031. См. также: OS, 58, 106.

16-22. Превращение альдегидов в нитрилы.

Нитрило-де-гидро, оксо-тризамещение



Альдегиды превращаются в нитрилы в одну стадию при обработке их гидрохлоридом гидроксиламина и муравьиной кислотой [187], концентрированной соляной кислотой [188], SeO_2 [189], MeNO_2 — полифосфорной кислотой [189a] или смесью пиридин — толуол [190]. Реакция представляет собой комбинацию реакций 16-21 и 17-40 (т. 4). Прямое образование нитрилов проведено также с некоторыми производными гидроксиламина, а именно с N,O-бис(трифторацетил)гидроксиламином $\text{F}_3\text{CCONHOCOCF}_3$ [191] и $\text{NH}_2\text{OSO}_2\text{OH}$ [192]. Другой метод включает обработку азотистоводородной кислотой, хотя при этом может конкурировать реакция Шмидта (т. 4, реакция 18-19) [193]. Ароматические альдегиды с хорошим выходом превращаются в нитрилы под действием $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и нитропропана в уксусной кислоте [194], гидрохлорида гидроксиламина, MgSO_4 и TsOH [195], а также аммиака и иода или тетраацетата свинца [196].

При обработке 2 экв диметилалюминийамида Me_2AlNH_2 сложные эфиры карбоновых кислот превращаются в нитрилы:

$\text{RCOOR}' \rightarrow \text{RCN}$ [197]. Весьма вероятно, что это комбинация реакций 10-57 (т. 2) и 17-42 (т. 4).

См. также т. 4, реакцию 19-5.

OS, V, 656.

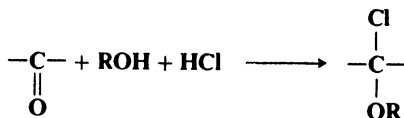
16-23. Присоединение нитрилов к альдегидам.

См. реакцию 16-59.

Е. Галогеносодержащие нуклеофилы

16-24. Образование α -галогенозамещенных простых эфиров.

Алкокси,галогено-де-оксо-дизамещение



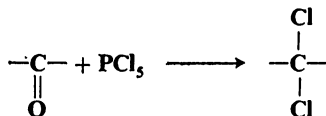
α -Галогенозамещенные простые эфиры можно синтезировать при действии спирта и HX на альдегиды и кетоны. Реакция применима к алифатическим альдегидам и кетонам, а также к первичным и вторичным спиртам. Ароматические альдегиды и кетоны реагируют плохо [198].

Присоединение HX к альдегиду или кетону приводит к α -галогенозамещенным спиртам, которые обычно неустойчивы, хотя известны и исключения, особенно для перфторированных и перхлорированных соединений [199]. Нестабильные α -галогенозамещенные спирты могут оказаться вполне устойчивыми в следующей форме: $2\text{XCR}_2\text{OH} \rightarrow \text{XCR}_2\text{OCR}_2\text{X}$.

OS, I, 377; IV, 101 (см., однако, OS, V, 218), 748; 52, 16.

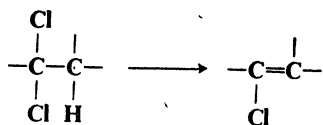
16-25. Образование гем-дигалогенидов из альдегидов и кетонов.

Дигалогено-де-оксо-дизамещение



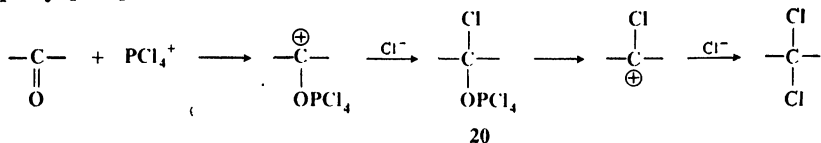
Ароматические альдегиды и кетоны превращаются в гем-дихлориды под действием PCl_5 . Реакция не проходит в случае пергалогенокетонов [200]. Если в α -положении альдегида или кетона содержится водород, то может отщепиться HCl , и

поэтому часто побочным продуктом оказывается винилхлорид [201]:



Иногда такое соединение становится основным продуктом [202]. С помощью PBr_5 не удастся получить хорошие выходы *гем*-дибромидов, но этого можно добиться при использовании PBr_3 по крайней мере в реакции с ароматическими альдегидами [203].

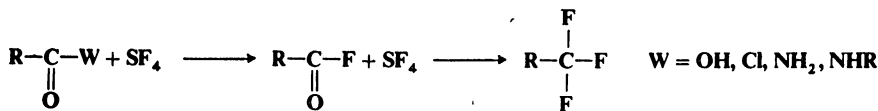
Механизм образования *гем*-дихлорида включает первоначальную атаку PCl_4^+ (который присутствует в твердом PCl_5) на атом кислорода с последующим присоединением Cl^- к углероду [204]:



Источником хлорид-иона может быть PCl_6^- (который тоже присутствует в твердом PCl_5). Затем осуществляется двустадийный процесс $\text{S}_{\text{N}}1$. Альтернативно интермедиат 20 может превращаться в продукт без образования хлорозамещенного карбокатиона по реакции $\text{S}_{\text{N}}1$.

Иногда эту реакцию проводят со сложными эфирами, хотя такие соединения редко вступают в какие-либо реакции присоединения по связи $\text{C}=\text{O}$. Примером может служить превращение F_3CCOOPh в $\text{F}_3\text{CCCl}_2\text{OPh}$ [205]. Однако формиаты, как правило, дают эту реакцию. При использовании PCl_5 гидразиды RCONHNH_2 превращаются в дихлориды RCHCl_2 или трихлориды RCCl_3 [206]. Группа R может быть алкильной или арильной.

Многие альдегиды и кетоны превращаются в *гем*-дифторозамещенные соединения под действием тетрафторида серы SF_4 [207]; при этом из хинонов образуются производные 1,1,4,4-тетрафтороциклогексадиена. Реакции карбоновых кислот, ацилхлоридов и амидов с SF_4 приводят к 1,1,1-трифторидам. В этих случаях первоначально образуется ацилфторид, который затем вступает в реакцию *гем*-дифторирования:



Ацилфторид можно выделить. Сложные эфиры также дают трифториды, хотя для этого требуются более жесткие условия. При этом сначала происходит атака на карбонильную группу сложного эфира, причем продукт этой реакции — $\text{RCF}_2\text{OR}'$, получающийся из RCOOR' , — можно выделить, а затем он превращается в трифторид. Ангидриды могут реагировать по обоим путям, и оба типа интермедиатов можно выделить при правильном выборе условий. С помощью SF_4 даже CO_2 удается превратить в CF_4 . Недостаток реакции с SF_4 заключается в том, что ее необходимо проводить в автоклаве из нержавеющей стали. Тетрафторид селена SeF_4 дает аналогичные реакции, но их можно вести при атмосферном давлении в обычной стеклянной посуде [208]. Среди других реагентов, под действием которых альдегиды и кетоны превращаются в *гем*-дифториды, фенилтрифторид серы PhSF_3 [209], карбонилфторид COF_2 [210], гексафторид молибдена MoF_6 [211] и коммерчески доступный реагент — диэтиламинотрифторид серы (ДАТС) Et_2NSF_3 [212]. С помощью газообразных ClF и HF из сложных эфиров карбоновых кислот получены продукты типа $\text{RCF}_2\text{OR}'$ [213].

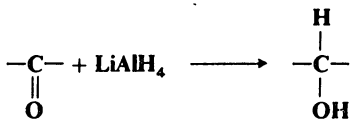
Механизм реакции с участием SF_4 , по-видимому, в общих чертах, если не в деталях, аналогичен механизму реакции с PCl_5 .

OS, II, 549; V, 365, 396, 1082; 57, 62; 59, 85. См. также: OS, I, 506.

Ж. Атака водородом

16-26. Восстановление альдегидов и кетонов до спиртов.

С,О-Дигидро-присоединение

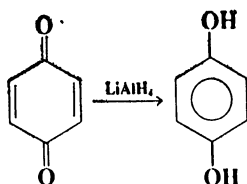


Альдегиды восстанавливаются до первичных, а кетоны — до вторичных спиртов под действием ряда восстановителей, из которых наиболее широко применяются алюмогидрид лития и гидриды других металлов [214]. Два главных преимущества этих реагентов по сравнению с другими заключаются в том, что они не восстанавливают двойные и тройные углерод-углеродные связи и обычно содержат много активного водорода в малом количестве вещества. Так, в случае алюмогидрида лития для восстановления используются все четыре атома водорода. Эта общая реакция находит широкое применение. Алюмогидрид лития легко восстанавливает алифатические, аромати-

ческие, алициклические и гетероциклические альдегиды, которые могут содержать двойные или тройные связи и(или) невосстанавливаемые группы, такие, как NR_3 , OH , OR , F и т. д. Если молекула содержит группу, которая восстанавливается под действием алюмогидрида лития (например, NO_2 , CN , COOR), то этот процесс идет параллельно [215]. Алюмогидрид лития легко реагирует с водой и спиртами, поэтому такие вещества следует исключить из реакционной системы. Наиболее широко в качестве растворителей применяются эфир и ТГФ. Реакции боргидрида натрия имеют аналогичный диапазон применимости, но отличаются повышенной селективностью. Им не мешает присутствие в молекуле таких групп, как NO_2 , Cl , COOR , CN и т. п. Другое преимущество боргидрида натрия заключается в том, что его можно использовать в водных и спиртовых растворах. Это позволяет восстанавливать такие соединения, как сахара, которые нерастворимы в простых эфирах. Гидриды металлов, как правило, не затрагивают изолированные или сопряженные двойные связи, но если двойная связь сопряжена с группой $\text{C}=\text{O}$, то в зависимости от природы субстрата, реагента и условий реакции ее тоже можно восстановить. Например, с помощью AlH_3 и гидрида диизобутилалюминия (см. описание реакции 15-10) удалось восстановить только связь $\text{C}=\text{O}$ α,β -ненасыщенных кетонов. Кроме того, как алюмогидрид лития [216], так и боргидрид натрия [217] преимущественно восстанавливают связь $\text{C}=\text{O}$ систем типа $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ в большинстве случаев, хотя иногда получают значительные количества насыщенных спиртов [216] (см. описание реакций 15-10). Диапазон применимости этих реагентов для кетонов такой же, как для альдегидов. Алюмогидрид лития восстанавливает даже стерически затрудненные кетоны.

Если одна функциональная группа селективно атакуется в присутствии другой функциональной группы, реакция называется *хемоселективной*. Найдено, что ряд реагентов восстанавливает альдегиды значительно быстрее, чем кетоны. К таким реагентам [218] относятся боргидрид натрия в изопропиловом спирте [219], триацетоксиборгидрид натрия [220], трис[(3-этил-3-пентил)окси]алюмогидрид лития $\text{Li}(\text{Et}_3\text{CO})_3\text{AlH}$ [221], 9-ББН—пиридин [222] и трибутиловогогидрид [223]. Хемоселективное восстановление кетонов в присутствии альдегидов можно провести боргидридом натрия в водном этаноле при -15°C в присутствии трихлорида церия CeCl_3 [224]. N-Дигидропиридилалюмогидрид лития восстанавливает диарилкетоны значительно лучше, чем диалкил- или арилалкилкетоны [225]. Большинство других гидридов восстанавливают диарилкетоны медленнее, чем кетоны других типов. Очевидно, что часто можно подобрать реагент для восстановления карбонильной группы одного типа

в присутствии карбонильной группы другого типа. Обсуждение селективности реакций восстановления см. т. 4, разд. 19.2. Хиноны восстанавливаются до гидрохинонов под действием алюмогидрида лития, $\text{SnCl}_2\text{—HCl}$ и гидросульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, а также других восстановителей.



Три-втор-бутилборгидрид лития $\text{LiBH}(\text{втор-Bu})_3$, получаемый обработкой три-втор-бутилборана триметоксиалюмогидридом лития $\text{LiAlH}(\text{OMe})_3$ восстанавливает циклические и бициклические кетоны, давая с высокой стереоселективностью менее устойчивый изомер [226]. Например, из 2-метилциклогексанона с изомерной чистотой более 99 % получается *цис*-2-метилциклогексанол. Восстановление относительно незатрудненных циклических кетонов более распространенными реагентами, например LiAlH_4 , NaBH_4 , либо отличается низкой стереоселективностью (вплоть до нестереоселективных взаимодействий), либо происходит преимущественное образование более стабильного изомера [227]. Преимущественное образование менее устойчивого аксиального спирта наблюдается также при восстановлении циклогексанонов AlH_3 (помимо других реагентов) в эфире при -70°C [228], триэтилфосфитом и тетрахлоридом иридия в водном изопропиловом спирте [229], триизопропоксиборгидридом калия [230] или бисдиметоксиэтановым комплексом диметилборгидрида лития [231]. Циклогексаноны, для которых характерны значительные стерические препятствия вблизи карбонильной группы, преимущественно образуют аксиальный спирт даже при действии алюмогидрида лития и боргидрида натрия. Коммерчески доступный хиральный восстановительный агент В-(3-пинанил)-9-борабицикло[3.3.1]нонан восстанавливает дейтерированные альдегиды с практически 100 %-ной оптической чистотой [232]. Тот же реагент восстанавливает также и прохиральные кетоны (RCOR'), хотя оптическая чистота здесь хуже [233], но ее можно повысить при использовании высокого давления [233a].

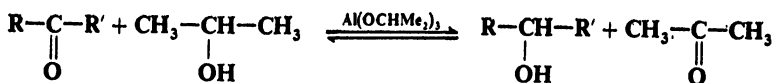
Альдегиды и кетоны восстанавливаются до спиртов и под действием других реагентов.

1. Водород в присутствии катализатора [234]. Наиболее распространенными катализаторами являются платина и рутений, однако применяют и гомогенные катализаторы [235]. До откры-

тия гидридов металлов это был один из основных методов осуществления такого восстановления, хотя ценность его снижается тем, что связи $C=C$, $C\equiv C$, $C=N$ и $C\equiv N$ более чувствительны к атаке, чем группа $C=O$.

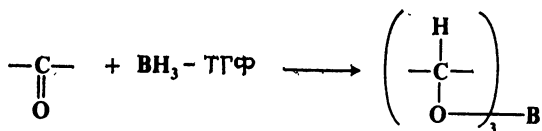
2. *Натрий в этаноле* [236]. Эта методика известна под названием реакции Буво — Блана, и до открытия алюмогидрида лития она была более популярна для восстановления сложных эфиров (т. 4, реакция 19-43), чем для альдегидов и кетонов.

3. *Изопропиловый спирт и изопропилат алюминия*. Эта реакция называется реакцией Меервейна — Понндорфа — Верлея [237]. Она обратима, и обратная реакция носит название окисления по Оппенауэру (см. т. 4, реакцию 19-3):



Равновесие смещают отгонкой ацетона. Реакция идет в очень мягких условиях и очень специфична в отношении альдегидов и кетонов, так что в молекуле могут содержаться связи $C=C$ (включая сопряженные со связями $C=O$) и многие другие функциональные группы, которые при этом не восстанавливаются [238]. То же справедливо и для ацеталей, поэтому одну из двух карбонильных групп в молекуле можно специфично восстановить, если другую предварительно превратить в ацеталь. β -Кетоэфиры, β -дикетоны, а также другие кетоны и альдегиды, для которых характерно относительно высокое содержание енольной формы, не вступают в эту реакцию. Разновидность этого метода используется для селективного восстановления альдегидов действием изопропилового спирта или диизопропилкарбинола в присутствии дегидратированного оксида алюминия [239].

4. *Боран* BH_3 и замещенные бораны [240] восстанавливают альдегиды и кетоны аналогично тому, как происходит их присоединение к двойным связям $C=C$ (реакция 15-13) [241], т. е. бор присоединяется к кислороду, а водород — к углероду [242]:



При гидролизе бората образуется спирт. 9-ББН [243] (см. т. 2, описание реакции 10-101) и $BH_3 - Me_2S$ [244] восстанавливают только группу $C=C$ сопряженных альдегидов и кетонов. Со-

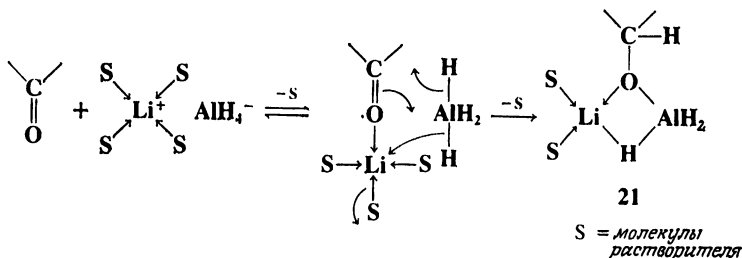
общается, что система пиридин—боран в трифтороуксусной кислоте восстанавливает альдегиды до симметричных простых эфиров: $2RCHO \rightarrow RCH_2OCH_2R$ [245].

5. Диимид (N_2H_2 , см. описание реакции 15-10) восстанавливает ароматические альдегиды [246] и кетоны, однако алифатические карбонильные соединения реагируют с трудом [247].

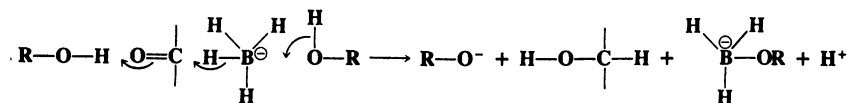
6. Одну карбонильную группу α -дикетона можно восстановить (что приведет к α -гидроксикетону) нагреванием с *порошком цинка в водном диметилформамиде* [248]. Это же превращение осуществлено с помощью водного раствора VCl_2 [249].

7. В реакции Канницаро (т. 4, реакция 19-70) альдегиды, не имеющие атома водорода в α -положении, восстанавливаются до спиртов.

Большинство реагентов действуют таким образом, что первоначально атом углерода карбонильной группы атакуется гидрид-ионом или его носителем, хотя в случае BH_3 [250] атака вначале происходит на кислород. Подробности механизма во многих случаях неизвестны [227]. В случае комплексных гидридов алюминия и бора атакующей частицей служит ион AlH_4^- (или BH_4^-), который и переносит гидрид-ион на атом углерода. Для алюмогидрида лития предложен следующий механизм [251]:



Указания на то, что и катион играет важную роль, по крайней мере в некоторых случаях, заключаются в том, что когда из алюмогидрида лития эффективно удаляли Li^+ (добавлением краун-эфира), реакция не происходила [252]. Для получения спирта комплекс 21 необходимо гидролизовать. В случае боргидрида натрия Na^+ , по-видимому, не участвует в переходном состоянии, но кинетические данные свидетельствуют о том, что группа OR растворителя участвует и остается связанной с бором [253]:



Свободный гидрид-ион обычно не может быть атакующей частицей при восстановлении комплексными гидридами бора и алюминия, так как часто эти реакции оказываются чувствительными к размеру MH_4^- [или $MR_mH_n^-$, или $M(OR)_mH_n^-$ и т. д.].

Имеются значительные разногласия относительно того, может ли первоначально образующийся комплекс в процессах восстановления алюмогидридом лития (21, который можно изо-

бразить в виде $H-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}}-\text{AlH}_3^-$, 22) восстанавливать другую

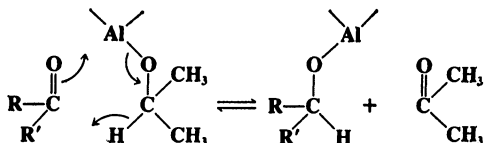
карбонильную группу, давая $(H-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}})_2\text{AlH}_2^-$ и т. д. Было показано [254], что, по-видимому, это не так и, что более вероятно,

22 диспропорционирует на $(H-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}})_4\text{Al}^-$ и AlH_4^- , причем по-

следний ион и является единственной атакующей частицей. Однако в реакции боргидрида натрия диспропорционирование не наблюдается [255].

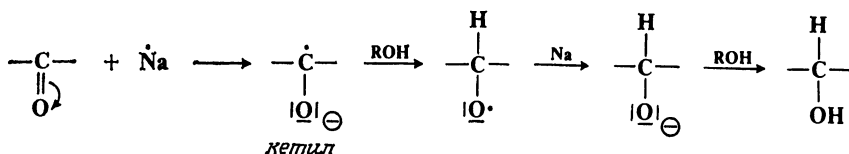
Соединение 22 представляет собой производное алюмогидрида лития, в котором один из атомов водорода замещен на алкоксигруппу, т. е. это LiAlH_3OR . Тот факт, что соединение 22 и другие алкоксипроизводные алюмогидрида лития менее активны по сравнению с исходным соединением, позволяет использовать такие соединения как менее реакционноспособные, но более селективные агенты восстановления [256]. Некоторые из них уже упоминались, например $\text{LiAlH}(\text{O}-\text{трет-Бу})_3$ (т. 2, реакции 10-84—10-86; см, также т. 4, табл. 19.5). Следует напомнить, что этот реагент использовался для селективного восстановления кетогруппы в молекулах, содержащих одновременно с кетогруппой сложноэфирную группу [257]. Однако применение таких реагентов иногда осложняется обсуждавшимся выше диспропорционированием, которое может привести к тому, что активным агентом снова станет алюмогидрид лития, несмотря на то что в реакцию вводилось алкоксипроизводное. Другой высокоселективный реагент (восстанавливающий альдегиды и кетоны, но не затрагивающий другие функциональные группы), который не диспропорционирует, — это триизопропоксиборгидрид калия [230]. При использовании гидридов олова, таких, как Ph_2SnH_2 , спирты из альдегидов и кетонов получают непосредственно, т. е. источником обоих атомов водорода является гидрид, поэтому гидролиза не требуется [258].

Реакция Меервейна — Поннорфа — Верлея обычно [259] происходит через циклическое переходное состояние [260]:



но в некоторых случаях в ней принимают участие две молекулы алкоголята алюминия — одна атакует атом углерода, а другая — атом кислорода. Этот вывод сделан на основании того, что в таких случаях реакция имела порядок 1,5 по алкогольату [261]. Хотя для простоты алкогольат изображен как мономер, на самом деле он существует в виде тримера и тетрамера, которые и вступают в реакцию [262].

Механизм [263] реакции с натрием в этаноле аналогичен механизму восстановления по Бёрчу (реакция 15-11) и включает образование кетильного интермедиата, который можно выделить [264]:



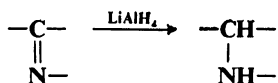
Механизм каталитического гидрирования альдегидов и кетонов, по-видимому, аналогичен реакции 15-10, хотя о нем известно немного [265].

Другие методы восстановления альдегидов и кетонов описаны в т. 4 при рассмотрении реакций 19-38 и 19-63. См. также т. 4, реакцию 19-70.

OS I, 90, 304, 554; II, 317, 545, 598; III, 286; IV, 15, 25, 216, 660; V, 175, 294, 595, 692; 50, 13; 56, 101; 58, 12; 60, 25.

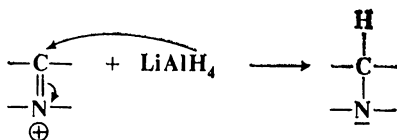
16-27. Восстановление двойной связи углерод — азот.

С, N-Дигидро-присоединение



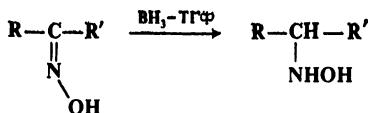
Имины, основания Шиффа, гидразоны и другие соединения, содержащие связь C=N, восстанавливаются под действием алюмогидрида лития, боргидрида натрия, натрия в этаноле, водорода в присутствии катализатора, а также и других восстановителей [266]. Алюмогидрид лития восстанавливает также

и иминиевые соли, хотя в этом случае «присоединения» к азоту не происходит [267]:



При каталитическом гидрировании изоцианатов получаются N-замещенные формамиды: $\text{RNCO} \rightarrow \text{R—NH—CHO}$ [268].

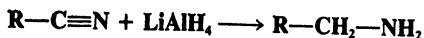
Оксимы обычно восстанавливаются до аминов (т. 4, реакция 19-52), но можно провести и простое присоединение H_2 под действием борана при 25°C [269] или с помощью цианоборгидрида натрия [148].



OS, III, 328, 827; 51, 24. См. также: OS, IV, 283.

16-28. Восстановление нитрилов до аминов.

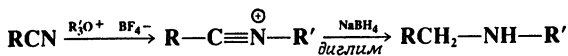
CC, NN-Тетрагидро-диприсоединение



Нитрилы восстанавливаются до аминов под действием многих восстановителей [270], включая LiAlH_4 , $\text{BH}_3\text{—Me}_2\text{S}$ [271], NaOEt и водород в присутствии катализатора [272]. Боргидрид натрия обычно не восстанавливает нитрилы, но эту реакцию можно провести в спиртовых растворах в присутствии в качестве катализатора CoCl_2 [273] или никеля Ренея [274]. Реакция находит широкое применение, и в нее вводились многие нитрилы. При каталитическом гидрировании побочно часто получают вторичные амины $(\text{RCH}_2)_2\text{NH}$. Этого можно избежать, если внести в реакционную систему такое соединение, как уксусный ангидрид, который связывает первичный амин, как только он образовался [275], или если использовать избыток аммиака, чтобы смещать равновесие в обратную сторону [276].

Остановить реакцию после присоединения 1 моля водорода, т. е. превратить нитрил в имин, не удастся, кроме тех случаев, когда имин далее гидролизуется (реакция 16-29).

N-Алкилнитрилиевые ионы восстанавливаются до вторичных аминов под действием боргидрида натрия [277]:

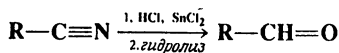


Поскольку соли нитрилия можно приготовить обработкой нитрилов триалкилоксониевыми солями (см. реакцию 16-9), то эта реакция представляет собой метод превращения нитрилов во вторичные амины. В отличие от этого триэтилсилан восстанавливает нитрилиевые ионы до иминов: $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{CH}=\text{N}-\text{R}'$ [278]. Имины гидролизуются до альдегидов RCHO , что делает эту реакцию косвенным методом превращения нитрилов в альдегиды.

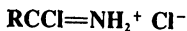
OS, III, 229, 358, 720; 53, 21.

16-29. Восстановление нитрилов до альдегидов.

Гидро,окси-де-нитрило-тризамещение



Существуют два основных метода восстановления нитрилов до альдегидов [279]. Согласно одному из них, известному под названием *реакции Стефана*, нитрил обрабатывают HCl , что приводит к образованию продукта 23



23

Этот продукт под действием безводного SnCl_2 восстанавливается до $\text{RCH}=\text{NH}$, который выпадает в осадок в виде комплекса с SnCl_4 , который затем гидролизуют (реакция 16-2) до альдегида. Восстановление по Стефану дает наилучшие результаты для ароматических групп R , но реакция проходит и в случае алифатических групп, содержащих до 6 атомов углерода [280]. Соединение 23 можно приготовить также обработкой ArCONHPh пентахлоридом фосфора. Полученный таким образом продукт 23 можно затем превратить в альдегид. Эта реакция известна под названием *метода Зонна—Мюллера*.

Другой путь восстановления нитрилов до альдегидов включает использование гидрида металла для присоединения 1 моля водорода с последующим гидролизом *in situ* получающегося ими́на (который несомненно координационно связан с

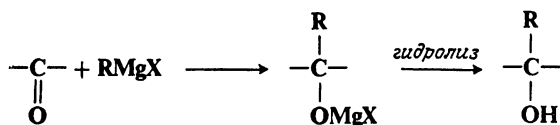
металлом). Это превращение выполнено с помощью LiAlH_4 , $\text{LiAlH}(\text{OEt})_3$ [281], $\text{AlH}(\text{CH}_2\text{CHMe}_2)_2$ [282] и NaAlH_4 [283]. Метод с использованием гидридов металлов дает хорошие результаты для алифатических и ароматических нитрилов. Восстановление до альдегида происходит [284] и при обработке нитрила гипофосфатом натрия и никелем Ренея в водной уксусной кислоте в присутствии пиридина или в муравьиной кислоте [285], а также при действии цинка в присутствии катализатора — кобаламина — в водной уксусной кислоте [286]. Еще один метод превращения нитрилов в альдегиды (через ион нитрилия) упоминался при рассмотрении реакции 16-28.

OS, III, 626, 818; 51, 20.

3. Атака металлоорганических соединений на атом углерода

16-30. Присоединение металлоорганических соединений к альдегидам и кетонам.

О-Гидро-С-алкил-присоединение



Присоединение реактивов Гриньяра к альдегидам и кетонам называют *реакцией Гриньяра* [287]. Из формальдегида получают первичные спирты, из других альдегидов — вторичные, а из кетонов — третичные спирты. Реакция находит очень широкое применение, и с ее помощью синтезированы сотни спиртов. Группа R может быть алкильной или арильной. Часто гидролиз проводят разбавленной соляной или серной кислотой, но это невозможно в случае третичных спиртов, которые содержат по крайней мере одну алкильную группу R, поскольку такие спирты легко дегидратируются в кислой среде (т. 3, реакция 17-1). В таких случаях (а нередко и для других спиртов) вместо сильной кислоты используют водный раствор хлорида аммония. В реакцию вступают и другие металлоорганические соединения, обычно производные активных металлов; например, алкилртутные соединения не реагируют. Практически помимо реактивов Гриньяра применение находят только алкил- и ариллитиевые соединения, хотя ранее использовали алкилцинковые производные [288]. Ацетиленовые группы можно присоединить, используя натриевые производные, например $\text{RC}\equiv\text{CNa}$ (реакция 16-42), тогда как для присоединения винильных групп наиболее удобны винилаланы (получаемые по реак-

ции 15-14) [289]. Для присоединения аллильных групп применяют аллилтриалкилолово (в присутствии эфирата трифторида бора) [290].

Реакции с алкил- или ариллитием проводились и без предварительного синтеза RLi : смесь RX и карбонильного соединения прибавляли к суспензии лития в ТГФ [291]. Обычно выходы при этом удовлетворительные. Аналогичная реакция с использованием магния называется *реакцией Барбье* [292]. Диметилкупрат лития Me_2CuLi взаимодействует с альдегидами [293] и с некоторыми кетонами [294], давая ожидаемые спирты.

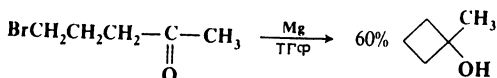
При присоединении к альдегидам алкиллитиевых реагентов или реактивов Гриньяра в присутствии в качестве лигандов хиральных аминоспиртов с высоким оптическим выходом получены хиральные вторичные спирты [295]. Это примеры энантиоселективных синтезов. Диастереоселективные синтезы осуществлены с металлокротильными производными ($CH_3CH=CH-CH_2M$) [296].

Триметилалюминий [297] и диметилтитандихлорид [298] исчерпывающе метилируют кетоны, давая *гем*-диметильные соединения (см. также т. 2, реакцию 10-91).



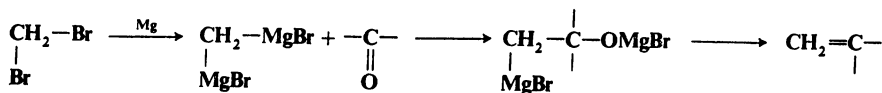
α,β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны помимо продуктов обычного 1,2-присоединения могут давать продукты 1,4-присоединения (см. реакцию 15-18). Как правило, для алкиллитиевых реагентов доля 1,4-процесса ниже, чем при использовании реактивов Гриньяра. Присоединение реактивов Гриньяра к хинонам происходит либо к одной, либо к обеим сторонам молекулы, либо идет как 1,4-реакция. Для соединений, содержащих одновременно альдегидную и кетонную карбонильные группы, возможно хемоселективное присоединение $RMgX$ к альдегидной функциональной группе, причем процесс не затрагивает кетонную группу сколько-нибудь существенно [300]. В то же время хемоселективное присоединение к кетону можно осуществить, если альдегидную группу защитить тетракис(диалкиламидом) титана [301].

В некоторых случаях реакцию Гриньяра удается провести внутримолекулярно. Например, обработка 5-бromo-2-пентанона магнием и небольшим количеством хлорида ртути(II) в тетрагидрофуране приводит с выходом 60 % к 1-метил-1-циклобутанолу [302]. По этой методике синтезированы и другие соединения, содержащие четырех- и пятичленные циклы. Аналогичная

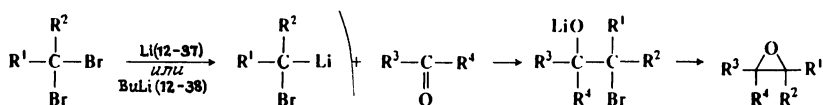


реакция циклизации, приводящая к пяти- и шестичленным циклам, происходит при обработке δ - или ε -галогенозамещенного карбонильного соединения не металлом, а дианионом, полученным из тетрафенилпорфина никеля [303].

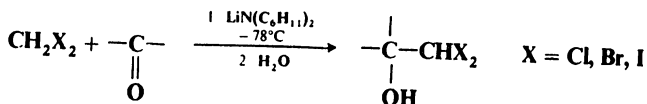
гем-Дизамещенные магниорганические соединения, получаемые из CH_2Br_2 или CH_2I_2 (т. 2, реакция 12-37), при взаимодействии с альдегидами и кетонами дают олефины с выходами от средних до хороших [304]. Реакцию не удалось распростра-



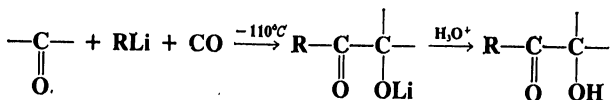
нить на другие *гем*-дигалогениды. Аналогичные реакции с другими *гем*-диметаллзамещенными соединениями, приготовленными с использованием иных металлов, также приводят к олефинам, хотя иногда и с низкими выходами [305]. Исключение составляют α, α -диметаллзамещенные производные фенилсульфонов $\text{PhSO}_2\text{CM}_2\text{R}$ ($\text{M}=\text{Li}$ или Mg), которые при взаимодействии с альдегидами или кетонами $\text{R}'\text{COR}''$ дают хорошие выходы α, β -ненасыщенных сульфонов $\text{PhSO}_2\text{CR}'=\text{CR}''\text{R}''$ [306]; последние с помощью амальгамы алюминия (см. т. 2, реакцию 10-96) или системы $\text{LiAlH}_4-\text{CuCl}_2$ можно восстановить до олефинов $\text{CHR}=\text{CR}'\text{R}''$ [307]. Эти реакции тесно связаны с реакцией Виттига (реакция 16-47) и так же, как и она, представляют собой способ осуществления превращения $\text{R}_2\text{C}=\text{O} \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2'$. В то же время *гем*-дигалогениды при обработке карбонильным соединением и литием или бутиллитием дают эпоксиды [308] (см. также реакцию 16-63).



Другое использование *гем*-дигалогензамещенных соединений заключается в том, что с помощью метиленгалогенидов можно присоединить группу CNH_2 к альдегидам и кетонам при обработке их дициклогексиламидом лития при низких температурах [309]:



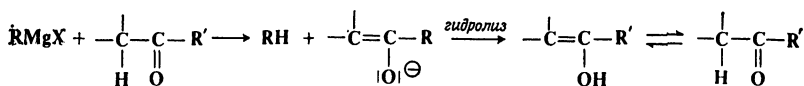
К кетону можно присоединить и ацильную группу; из полученного продукта после гидролиза получен α -гидроксикетон. Для осуществления реакции RLi и CO добавляют к кетону при -110°C [310]:



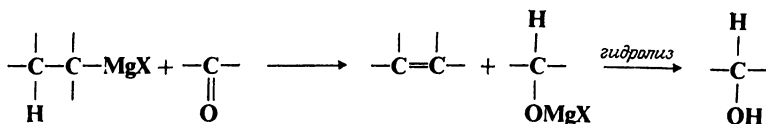
При проведении этой реакции со сложными эфирами карбоновых кислот $\text{R}'\text{COOR}''$ получаются α -дикетоны RCOCOR' [310].

Хотя большинство альдегидов и кетонов гладко реагируют с реактивами Гриньяра, известно несколько типов побочных реакций, которые протекают в основном в случае затрудненных кетонов и объемистых реактивов Гриньяра. Наиболее важными среди этих побочных реакций являются *енолизация* и *восстановление*. Для осуществления первой необходимо, чтобы альдегид или кетон имели атом водорода в α -положении, а для второй — чтобы реактив Гриньяра содержал β -водород.

Енолизация



Восстановление



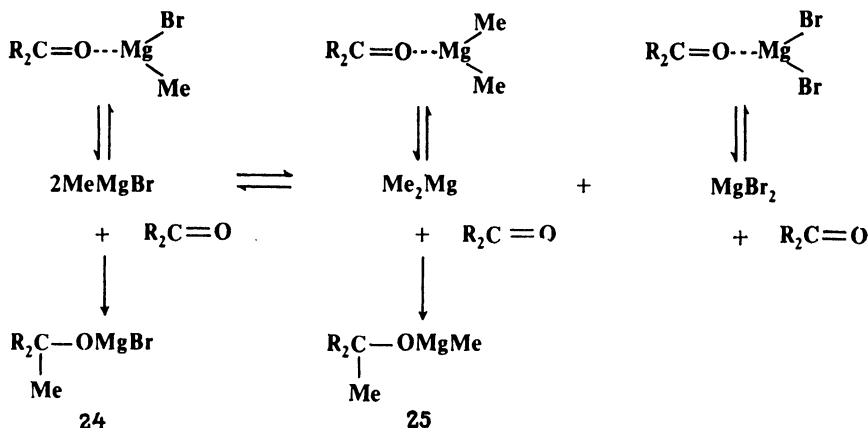
Енолизация — это кислотнo-основная реакция (т. 2, реакция 12-22), в которой происходит перенос протона от α -атома углерода к реактиву Гриньяра. Карбонильное соединение превращается в енолят-ион, из которого при гидролизе регенерируется исходный альдегид или кетон. Енолизация играет важную роль не только для затрудненных кетонов, но также и для тех кетонов, для которых характерно относительно высокое содержание енольной формы, например для сложных β -кетозэфиров и

т. п. В результате восстановления под действием реактива Гриньяра из карбонильного соединения получается спирт (реакция 16-26), сам реактив Гриньяра при этом в результате элиминирования образует олефин. Две другие побочные реакции — конденсация (между енолят-ионом и избытком кетона) и сочетание по типу реакции Вюрца (т. 2, реакция 10-93). Такие сильно затрудненные третичные спирты, как триизопропилкарбинол, три-*трет*-бутилкарбинол и диизопропилнеопентилкарбинол, не удастся получить при присоединении реактивов Гриньяра к кетонам (либо реакция дает чрезвычайно малые выходы), так как значительную роль начинают играть процессы восстановления и(или) енолизации [311]. Однако такие спирты можно синтезировать с помощью алкиллитиевых реагентов при -80°C [312], так как в этих условиях енолизация и восстановление существенно менее значительны [313]. Для повышения доли присоединения за счет восстановления можно использовать и другие методы, которые состоят в получении комплексов реактива Гриньяра с LiClO_4 или $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{Br}^-$ [314] или в применении в качестве растворителя вместо эфира бензола или толуола [315].

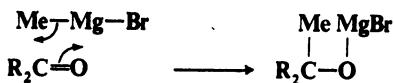
Еще один способ избежать осложнений заключается в добавлении $(\text{RO})_3\text{TiCl}$, $(\text{RO})_3\text{ZrCl}$ или $(\text{R}_2\text{N})_2\text{TiX}$ к реактиву Гриньяра или литийсодержащему реагенту, в результате чего образуются титан- или цирконийорганические соединения, которые действуют значительно более селективно, чем исходные реактивы [316]. Важным преимуществом этих реагентов является то, что они не затрагивают такие функциональные группы, присутствующие в молекуле субстрата, как NO_2 и CN , которые взаимодействуют с реактивом Гриньяра и литийорганическими соединениями.

Механизм присоединения реактивов Гриньяра к альдегидам и кетонам служил предметом разногласий [317]. Эту реакцию трудно исследовать вследствие того, что природа частиц, присутствующих в растворах Гриньяра (т. 1, разд. 5.6), весьма изменчива, и присутствие даже небольших примесей в магнии оказывает большое воздействие на кинетику реакции (это препятствует получению воспроизводимых результатов) [318]. Более того, по-видимому, механизм этой реакции весьма сложен, так как с кетоном могут взаимодействовать и RMgX и R_2Mg , поскольку частицы этих двух типов, так же как и MgX_2 , дают комплексы с кетонами (гл. 3) [319] и поскольку первоначально образующиеся продукты могут реагировать далее (как описано ниже). Подробный механизм взаимодействия метилмагнийбромида с 2-метилбензофеноном предложен Эшби и сотр. [320] на основании того, что были обнаружены два пути этой реакции: один имеет первый порядок по MeMgBr , а дру-

гой — первый порядок по Me_2Mg [321]. Первые стадии этого механизма, который начинается с образования трех комплексов из MeMgBr , Me_2Mg и MgBr_2 [322], представлены ниже:



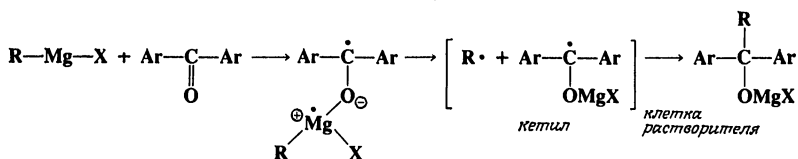
Если реактив Гриньяра присутствует в избытке, то механизм практически исчерпывается приведенными реакциями, но если молярное соотношение кетона и реактива Гриньяра составляет около 1:1 или если кетон присутствует в избытке, продукты 24 и 25 вступают в дальнейшие реакции (друг с другом и с другими молекулами RMgX и кетона), давая димерные и тримерные продукты. И хотя их образование усложняет картину механизма, в синтетическом смысле дополнительных проблем не возникает, так как на стадии гидролиза в конце методики все они превращаются в один и тот же спирт, в данном случае в R_2MeCOH . Природа стадии, на которой MeMgBr или Me_2Mg взаимодействуют с субстратом, точно не установлена. Одна из возможностей — это образование четырехцентрового переходного состояния [323]:



В случае RLi добавление криптана (т. 1, разд. 3.2), связывающего катион лития, ингибирует нормальную реакцию присоединения: это указывает на то, что присутствие лития необходимо для течения реакции [324].

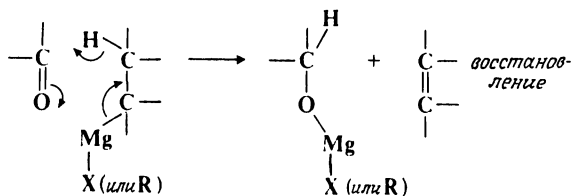
Рассмотренный механизм не является единственным. Имеются доказательства того, что в некоторых случаях, по край-

ней мере частично, реакция идет через образование кетильного интермедиата (т. 1, разд. 5.10) [325]:

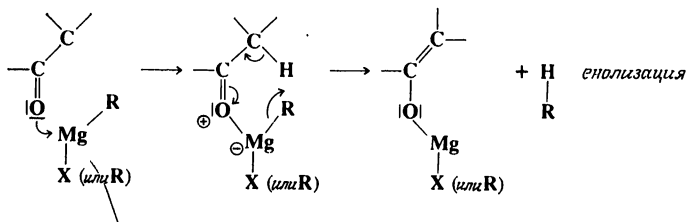


Такой путь реакции называется *одноэлектронным переносом* (SET) [326]. Механизм SET более вероятен для сопряженных (включая ароматические) альдегидов и кетонов, и его реализации способствует присутствие небольших количеств переходных металлов [327] (которые часто оказываются примесями в магнии). Среди доказательств [328] в пользу механизма SET — регистрация ЭПР-спектров [329] и образование в качестве побочного продукта $\text{Ar}_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{Ar}_2$ (получающегося в результате димеризации кетила) [330].

Общепризнано, что восстановление [331] происходит обычно по следующему механизму:

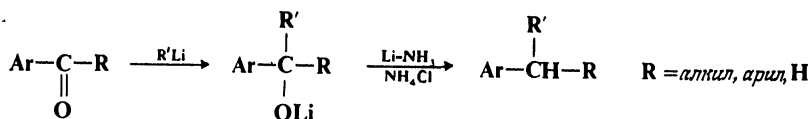


Однако было показано, что восстановление может идти и по механизму SET [332]. Имеются указания на то, что механизм, приводящий к енолизации, также включает образование циклического переходного состояния, однако предварительно происходит координация с магнием [333]:



Ароматические альдегиды и кетоны можно алкилировать и восстанавливать в одном реакционном сосуде при обработке

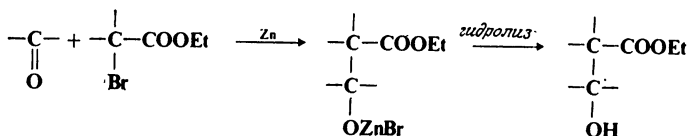
алкил- или ариллитием с последующим действием лития и аммиака и затем хлорида аммония [334].



OS, I, 188; II, 406, 606; III, 200, 696, 729, 757; IV, 771, 792; V, 46, 452, 608, 1058; 53, 56, 116; 54, 97; 55, 7; 58, 113, 152; 59, 202; 61, 42, 65.

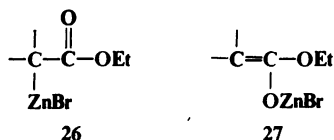
16-31. Реакция Реформатского.

О-Гидро-С-α-этоксикарбонилалкил-присоединение



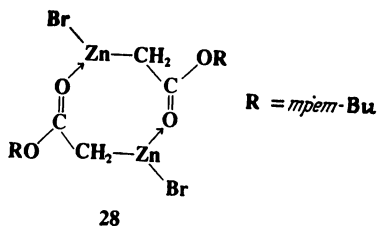
Реакция Реформатского весьма сходна с реакций 16-30 [335]. Альдегид или кетон обрабатывают цинком и галогенидом; галогенид почти всегда представляет собой α-галогенозамещенный сложный эфир или винилот такого соединения (например, $\text{RCHBrCH}=\text{CHCOOEt}$), хотя используются и α-галогенонитрилы [336], α-галогено-N,N-дизамещенные амиды, а также цинковые соли α-галогенокарбоновых кислот [337]. В последнем случае продукт — это β-гидроксикислота. Вместо цинка в реакцию вводилось также олово [338], активированный индий [339] и пара Zn—Cu [340]. Альдегиды и кетоны могут быть алифатическими, ароматическими или гетероциклическими и могут содержать различные функциональные группы. При действии ультразвука реакция протекает быстрее и дает более высокие выходы [341].

Формально эта реакция аналогична реакции Гриньяра (16-30), а интермедиат 26 является аналогом RMgX . В реакции из цинка и сложного эфира образуется интермедиат, но

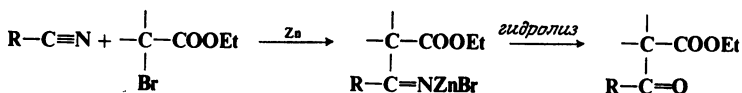


относительно того, имеет ли он структуру 26 или структуру енолята 27, были значительные разногласия [342]. Однако рент-

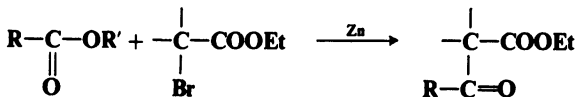
геноструктурный анализ твердого интермедиата, приготовленного из *трет*-BuOCOSCH₂Br и цинка, показал, что это димер со структурой 28 [343], т. е. он обладает характеристиками обоих интермедиатов — 26 и 27.



Обычно после гидролиза в качестве продукта получают спирт, но иногда (особенно в случае ароматических альдегидов) происходит элиминирование и продуктом является олефин. Поскольку реактив Гриньяра невозможно получить из α -галогенозамещенных сложных эфиров, то метод весьма полезен, хотя в этой реакционной системе идут и конкурирующие реакции, и выходы иногда невелики. Аналогичная реакция (называемая *реакцией Блэза*) проведена и с нитрилами [344]:

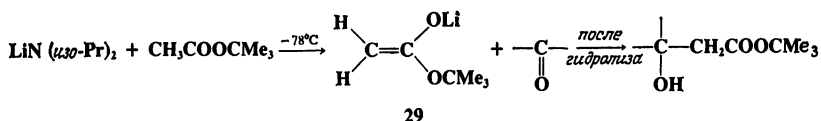


В качестве субстратов использовались и сложные эфиры, но в этом случае, как и следовало ожидать (см. начало данной главы), результатом является присоединение, а не замещение:



Продукт здесь тот же, что и в реакции соответствующего нитрила, хотя пути взаимодействия различны.

Добавление *трет*-бутилацетата к диизопропиламиду лития в гексане при -78°C приводит к литиевой соли *трет*-бутилацетата [345] (т. 2, реакция 12-20), образующейся в виде белого твердого вещества. ЯМР- и ИК-спектры этой соли в бензоле показывают, что она имеет структуру енолята 29, аналогичную структуре 27, приведенной выше.

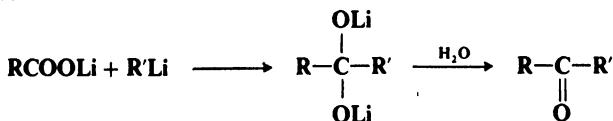


Реакция соли 29 с кетоном представляет собой простую альтернативу реакции Реформатского в смысле метода синтеза β-гидроксизамещенных *трет*-бутиловых эфиров. Аналогичная реакция включает обработку кетона силилацеталем кетена $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{OR}'$ в присутствии TiCl_4 [346].

OS, III, 408; IV, 120, 144.

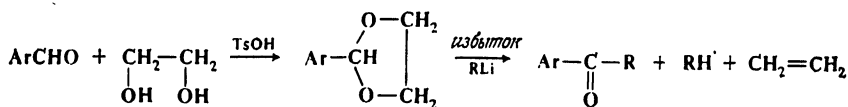
16-32. Превращение солей карбоновых кислот в кетоны под действием металлоорганических соединений.

Алкил-де-оксидо-замещение



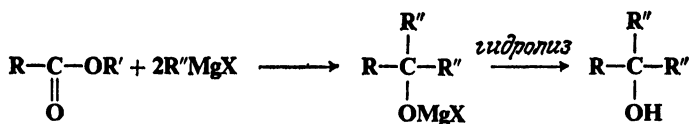
Хорошие выходы кетонов часто достигаются при обработке литиевой соли карбоновой кислоты алкиллитиевым реагентом с последующим гидролизом [347]. Реакцию можно проводить двумя способами: либо кислоту обрабатывают 2 молями $\text{R}'\text{Li}$, либо карбоксилат лития готовят независимо и действуют на него 1 молем $\text{R}'\text{Li}$. Группа R' может быть первичной, вторичной или третичной алкильной. Наиболее часто используются метил- и фениллитий. Группа R может быть алкильной или арильной, хотя ацетат лития обычно дает низкие выходы. Побочно образуются третичные спирты.

Реакция ArCOOLi с RLi — это одна из стадий превращения ароматического альдегида в алкиларилкетон. Из альдегида получают соответствующий циклический ацеталь, который обрабатывают избытком RLi [348]:

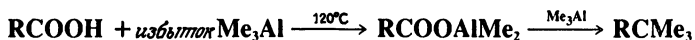


OS, V, 775.

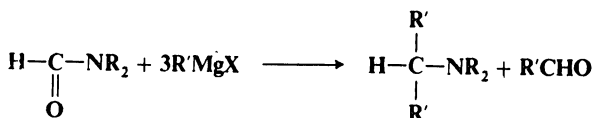
16-33. Присоединение реактивов Гриньяра к производным карбоновых кислот.



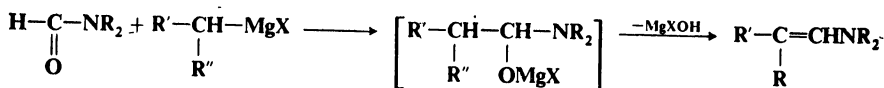
При действии реактивов Гриньяра на сложные эфиры присоединение к карбонильной группе (реакция 16-30) обычно сопровождается замещением OR' на R'' (т. 2, реакция 10-106), так что получаются третичные спирты, две группы R в которых одинаковы. Формиаты приводят к вторичным спиртам, а карбонаты дают третичные спирты, в которых одинаковы все три группы R : $(EtO)_2C=O + RMgX \rightarrow R_3COMgX$. Ацилгалогениды и ангидриды ведут себя аналогично, хотя такие субстраты используются значительно реже [349]. Возможно протекание различных побочных реакций, особенно если производное карбоновой кислоты или реактив Гриньяра имеют разветвленную структуру; к таким побочным реакциям относятся енолизация, восстановление (для ацилгалогенидов, но не для сложных эфиров), конденсация и расщепление, но наиболее важным является простое замещение (т. 2, реакция 10-106), причем в некоторых случаях эту реакцию удастся сделать доминирующей. Триметилалюминий, который исчерпывающе метилирует кетоны (реакция 16-30), также исчерпывающе метилирует карбоновые кислоты, давая *трет*-бутилпроизводные [350] (см. также т. 2, реакцию 10-91):



Дизамещенные формамиды могут присоединять 2 моля реактива Гриньяра:



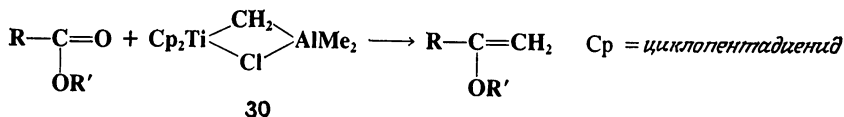
Продуктами этой реакции (называемой *реакцией Буво*) являются альдегид и третичный амин [351]. При использовании амида иного, чем формамид, вместо альдегида можно получить кетон, но выходы обычно при этом низки. Оказалось возможным ввести в молекулу две различные группы R последовательным присоединением двух различных реактивов Гриньяра [352]. Если в группе R' имеется α -водород, продуктом может быть енамин, и многие енамины синтезированы этим методом с хорошими выходами [353].



OS, I, 226; II, 179, 602; III, 237, 831, 839; IV, 601; 52, 19; 55, 39.

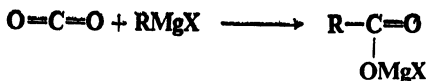
16-34. Превращение сложных эфиров карбоновых кислот в простые эфиры енолов.

Метилен-де-оксо-дизамещение



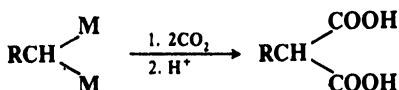
Сложные эфиры карбоновых кислот и лактоны с хорошим выходом превращаются в соответствующие простые эфиры енолов под действием циклопентадиенидного комплекса **30** в системе толуол — ТГФ в присутствии небольшого количества пиридина [354]. Комплекс **30** получают из дициклопентадиенилтитандихлорида и триметилалюминия. Для превращения группы $\text{C}=\text{O}$ альдегидов и кетонов в $\text{C}=\text{CH}_2$ разработано несколько методов (см. реакции 16-40—16-44, 16-47), но очень мало известно методов для осуществления такого превращения, если субстратом является сложный эфир карбоновой кислоты. Простой эфир енола можно затем гидролизовать до кетона (т. 2, реакция 10-7), поэтому реакция представляет собой также косвенный метод осуществления следующего превращения: $\text{RCOOR}' \rightarrow \text{RCOCH}_3$ (см. также т. 2, реакцию 10-107).

16-35. Присоединение металлоорганических соединений к CO_2 .
С-Алкил-О-галогеномагнии-присоединение

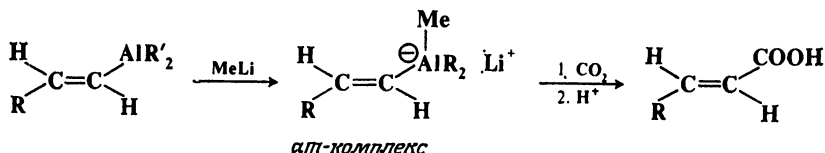


Реактивы Гриньяра присоединяются к одной связи $\text{C}=\text{O}$ CO_2 так же, как к карбонильной группе альдегида или кетона [355]. При этом, конечно, образуется соль карбоновой кислоты. Реакцию обычно проводят, выливая раствор реактива Гриньяра на сухой лед. Таким путем получены многие карбоновые кислоты, и эта реакция наряду с последовательностью реакций 10-103 и 16-5, а также с реакцией 18-9 является важным методом увеличения длины углеродной цепи на один атом. А поскольку меченый CO_2 коммерчески доступен, то это и хороший метод синтеза карбоновых кислот с меченой карбоксильной группой. Применялись и другие металлоорганические соединения (RLi , RNa , RCaX и т. п.), но значительно реже. Образование соли карбоновой кислоты при прибавлении CO_2 к реак-

ционной смеси служит тестом на присутствие карбанионов или реакционноспособных металлоорганических интермедиатов (см. также реакцию 16-43). Прибавление CO_2 к *гем*-дизамещенным металлоорганическим соединениям приводит к замещению обоих атомов металла, а продуктом является малоновая кислота [356]:



α,β -Ненасыщенные кислоты синтезируют, прибавляя CO_2 к ат-комплексу винилалана [357]:

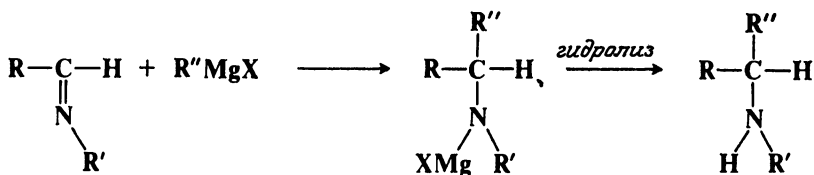


Винилаланы можно приготовить присоединением диалкилалана по тройной связи (реакция 15-14).

OS, I, 361, 524; II, 425; III, 413, 553, 555; V, 890, 1043; 59, 85.

16-36. Присоединение металлоорганических соединений к субстратам, содержащим связь $\text{C}=\text{N}$.

N-Гидро-С-алкил-присоединение [358]



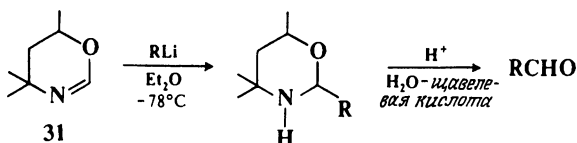
Под действием реактивов Гриньяра альдимины превращаются во вторичные амины [359]. В случае кетиминов вместо присоединения обычно происходит восстановление. Однако литийорганические соединения как с альдимидами, так и кетимидами приводят к нормальным продуктам присоединения [360]. При обработке реактивами Гриньяра многие другие системы, содержащие связь $\text{C}=\text{N}$ (фенилгидразоны, простые эфиры оксимов и т. п.), дают продукты присоединения, в случае других происходит восстановление, третьи (оксими) отдают свой активный водород реактиву Гриньяра. Другие аналогичные системы дают разнообразные реакции. Оксими превращаются

в гидроксилamines при действии 2 молей алкиллитиевого реагента с последующей обработкой метанолом [361]:

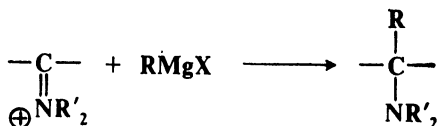


Сопряженные основания нитросоединений (получающиеся при действии бутиллития на нитросоединение) реагируют с реактивами Гриньяра в присутствии $\text{ClCH=NMe}_2^+ \text{Cl}^-$, давая оксимы: $\text{RCH=N(O)OLi} + \text{R'MgX} \rightarrow \text{RR'C=NOH}$ [361a].

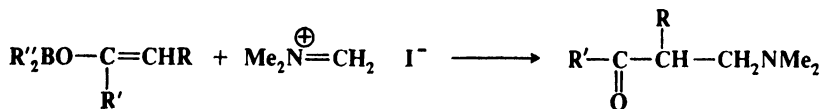
Алкиллитиевые соединения присоединяются и к связи C=N дигидро-1,3-оксазина (31) [362]. Поскольку продукт этой реакции можно гидролизовать до альдегида, то она представляет собой метод превращения RLi в RCHO (см. также т. 2, реакцию 12-31).



Из иминиевых солей [267] третичные амины получают непосредственно при присоединении только группы R:



Енолборинаты взаимодействуют с ионами иминия, давая β-ди-алкиламинокетоны (основания Манниха) [363]:

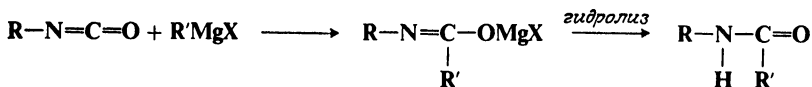


Эта реакция служит основой региоселективного метода получения оснований Манниха из данного кетона, поскольку при желании можно приготовить любой из изомеров енолборината. Енолборинаты (которые нет необходимости выделять) синтезируют по реакции 10-101 (т. 2).

Присоединение алкиллитиевых реагентов к связи $C=N$ кетениминов см. т. 2, реакцию 12-17.

OS, IV, 605; 54, 42. См. также: OS, III, 329.

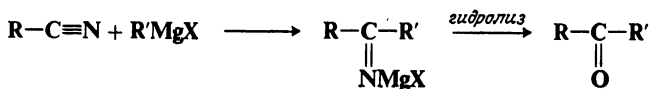
16-37. Присоединение реагентов Гриньяра к изоцианатам.



Присоединение реагентов Гриньяра к изоцианатам приводит после гидролиза к N-замещенным амидам. Выше реакция изображена так, что присоединение происходит к группе $C=O$, но изоцианат-ион представляет собой резонансный гибрид, поэтому присоединение можно изобразить и по связи $C=N$. В любом случае гидролиз приводит к амиду. Это очень хорошая реакция, и она может быть использована для синтеза производных алкил- и арилгалогенидов. Реакция проводилась также с алкиллитиевыми соединениями [364]. Изотиоцианаты дают N-замещенные тиамиды.

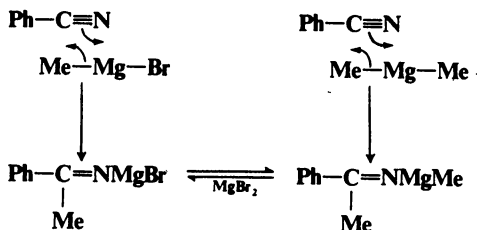
16-38. Присоединение реагентов Гриньяра к нитрилам.

Алкил,оксо-де-нитрило-тризамещение (общее превращение)



Кетоны можно получать присоединением реагента Гриньяра к нитрилу с последующим гидролизом. Этим методом синтезированы многие кетоны, однако если обе группы R — алкильные, то выходы невысоки [365]. При использовании вместо эфира в качестве растворителя бензола, содержащего 1 экв. эфира, достигаются более высокие выходы продукта [366]. Соли кетиминов обычно не взаимодействуют с реагентами Гриньяра, поэтому третичные спирты и третичные алкиламины редко бывают побочными продуктами [367]. При осторожном гидролизе соли иногда удается выделить кетимин $RR'C=NH$ [368]. Присоединение реагентов Гриньяра к группе $C\equiv N$ обычно идет медленнее, чем к группе $C=O$, поэтому в случае альдегидов, содержащих группу CN , присоединение реагента Гриньяра по $C\equiv N$ практически не происходит [369]. Триэтилалюминий [370] аналогично взаимодействует с нитрилами (в соотношении 2 : 1), давая после гидролиза этилкетоны [371].

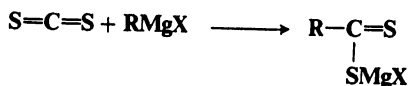
Для реакции метилмагнийбромида с бензонитрилом предложен следующий механизм [372]:



OS, III, 26, 562; V, 520.

16-39. Присоединение реактивов Гриньяра к CS_2 .

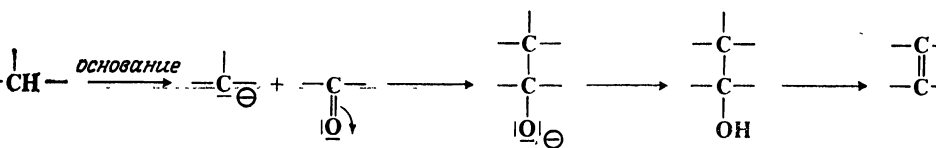
C-Алкил-S-галогеномагний-присоединение



Эта реакция аналогична реакции 16-33 [373]. См. также реакцию 16-43.

И. Атака соединений, содержащих активный водород, на атом углерода

Реакции 16-40—16-48 представляют собой катализируемую основанием конденсацию (хотя некоторые из них катализируются также и кислотами) [374]. В реакциях 16-40—16-47 основание отщепляет протон от реагента, давая карбанион, который затем присоединяется к связи $\text{C}=\text{O}$. Протон присоединяется к кислороду, а получающийся спирт иногда дегидратируется в зависимости от того, содержится ли α -водород в полученном продукте и сопряжена ли новая двойная связь с уже имеющимися двойными связями:



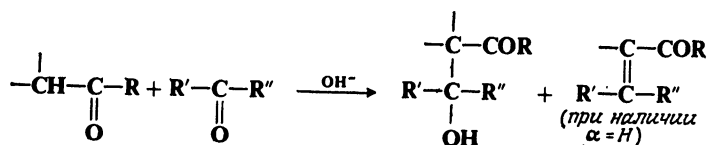
Реакции отличаются между собой природой соединения, содержащего активный водород, и природой карбонильного субстрата. В табл. 16.1 эти реакции суммированы. Реакция 16-48 аналогична реакции, включающей присоединение к связи $\text{C}\equiv\text{N}$.

Таблица 16.1. Карбонильные и содержащие активный водород компоненты реакций конденсации, катализируемых основаниями

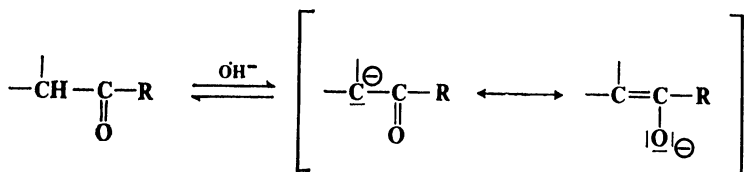
Реакция	Компонент, содержащий активный водород	Карбонильный компонент	Последующие реакции
16-40 (альдольная конденсация)	Альдегид $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{CHO} \\ \end{array}$, кетон $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{COR} \\ \end{array}$	Альдегид, кетон	Возможна дегидратация
16-41	Сложный эфир $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{COOR} \\ \end{array}$	Альдегид, кетон (обычно без α -водородов)	То же
16-42 (реакция Кнёвенагеля)	$\text{Z}-\text{CH}_2-\text{Z}'$, $\text{Z}-\text{CHR}-\text{Z}'$ и другие аналогичные молекулы	То же	Обычно идет дегидратация
16-43	$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{Z} \text{ (Z=COR, COOR, NO}_2\text{)} \\ \end{array}$	CO_2 , CS_2	
16-44 (реакция Перкина)	Ангидрид $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{COOCOR} \\ \end{array}$	Ароматический альдегид	Обычно идет дегидратация
16-45 (реакция Дарзана)	α -Галогенозамещенный сложный эфир $\begin{array}{c} \\ \text{XCH}-\text{COOR} \\ \end{array}$	Альдегид, кетон	Эпоксидирование (реакция S_N)
16-46 (реакция Толленса)	Альдегид $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{CHO} \\ \end{array}$, кетон $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{COR} \\ \end{array}$	Формальдегид	Перекрестная реакция Канницаро
16-47 (реакция Виттига)	Илид фосфора $\begin{array}{c} \oplus \\ \text{Ph}_3\text{P}-\text{C} \\ \\ \ominus \end{array}$	Альдегид, кетон	Всегда идет «дегидратация»
16-48 (реакция Торпа)	Нитрил $\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{CN} \\ \end{array}$	Нитрил	

16-40. Альдольная конденсация.

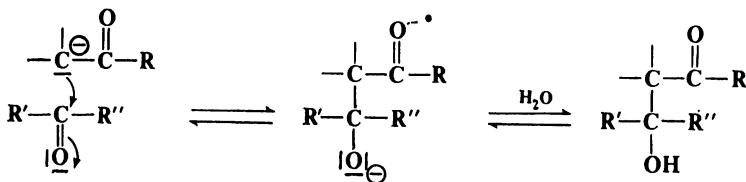
О-Гидро-С-(α -ацилалкил)-присоединение;
 α -ацилалкилиден-де-оксо-дизамещение



При *альдольной конденсации* α -атом углерода одной молекулы альдегида или кетона присоединяется к карбонильной группе другой молекулы [375]. Чаще всего в качестве основания используют OH^- , хотя иногда применяются и более сильные основания, например *трет*-бутилат алюминия. Гидроксид-ион — недостаточно сильное основание, чтобы практически все молекулы альдегида или кетона можно было превратить в соответствующий енолят-ион, т. е. равновесие реакции



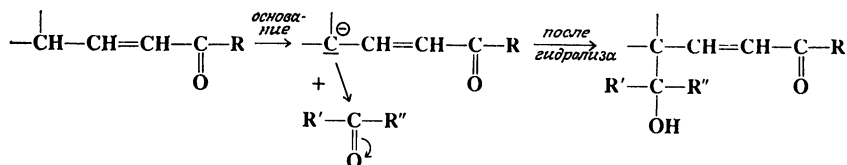
в значительной мере смещено влево как для альдегидов, так и для кетонов. Тем не менее енолят-ионы присутствуют в количестве, достаточном для того, чтобы реакция шла:



Продуктом является β -гидроксиальдегид (называемый *альдолом*) или β -гидроксикетон, причем в некоторых случаях в процессе реакции продукт дегидратируется. Если дегидратация не идет самопроизвольно, ее легко провести, так как образующаяся двойная связь будет сопряжена со связью $\text{C}=\text{O}$. Таким образом, эта реакция представляет собой метод синтеза α,β -ненасыщенных альдегидов и кетонов, а также β -гидроксизамещенных альдегидов и кетонов. Вся реакционная система находится в равновесии (включая стадию дегидратации) и α,β -ненасыщенные и β -гидроксизамещенные альдегиды и кетоны можно расщепить при обработке OH^- . Имеются указания на то, что в случае ароматических кетонов вклад может вносить механизм SET (см. реакцию 16-30) [376].

Обратная реакция известна под названием *ретроальдольной реакции*. По принципу винилологии активным водородом

может также быть и атом в γ -положении α,β -ненасыщенного карбонильного соединения:



При альдольной конденсации возможно пять комбинаций взаимодействующих веществ.

1. *Конденсация двух молекул одного альдегида.* Равновесие этой реакции сильно смещено вправо [377], и реакция вполне осуществима. Этим путем в альдоли и (или) продукты их дегидратации были превращены многие альдегиды. Наиболее эффективными катализаторами здесь служат основные ионообменные смолы. Естественно, что в эту реакцию вступают только альдегиды, содержащие атом водорода в α -положении.

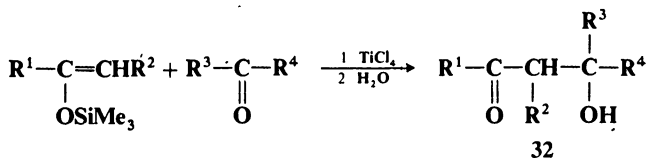
2. *Конденсация двух молекул одного кетона.* В этом случае равновесие сильно смещено влево, и реакция осуществима только в том случае, когда равновесие можно сместить. Часто этого удается добиться при проведении реакции в экстракторе Сокслета (см., например, OS, I, 199). Кетон кипятят таким образом, чтобы конденсат попадал в отдельный объем, в котором присутствует основание. В таком объеме реакция проходит в той малой степени, в которой это допускает неблагоприятное равновесие. Когда объем заполняется, то с помощью сифона смесь кетона и его димера возвращается в исходную колбу так, что контакт с основанием прекращается. Поскольку температура кипения димера выше, чем температура кипения кетона, то в объем, содержащий основание, попадает только кетон, при этом небольшая часть его снова превращается в димер, и процесс повторяют до тех пор, пока выход не станет достаточно высоким. Конденсацию двух молекул одного кетона можно провести и без экстрактора Сокслета при действии пернитрида бария Ba_3N_4 [378] или при обработке кетона основным оксидом алюминия [379]. Конденсация несимметричных кетонов происходит с той стороны, которая содержит больше атомов водорода. (Исключение составляет бутанон, который в условиях кислотного катализа реагирует по CH_2 -группе, хотя при катализе основанием реакция тоже идет по группе CH_3 .)

3. *Конденсация двух различных альдегидов.* В общем случае такая реакция должна приводить к четырем продуктам (к восьми, если считать олефины). Однако если один альдегид не содержит α -атомов водорода, возможно образование только

двух альдолей, и во многих случаях основным является продукт перекрестной конденсации. Альдольная кросс-конденсация часто называется *реакцией Кляйзена — Шмидта*.

4. *Конденсация двух различных кетонов*. Такие реакции проводят редко (кроме случая, когда енолят готовят заранее, см. ниже), и для них справедливы аналогичные рассуждения. Можно осуществить конденсацию енолизующихся кетонов, таких, как β-дикетоны, с ароматическими альдегидами и кетонами при использовании в качестве основания КН [380].

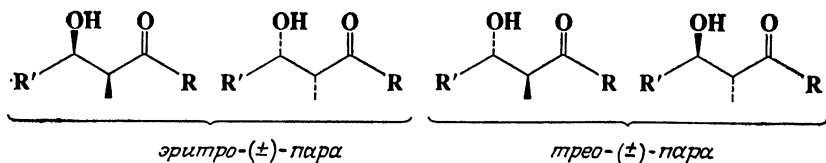
5. *Конденсация между альдегидом и кетоном*. Обычно такие реакции осуществимы, особенно если альдегид не имеет атомов водорода в α-положении, поскольку они не осложняются конкурентной реакцией гомоконденсации кетона. Такое взаимодействие также называют *реакцией Кляйзена — Шмидта*. Даже если альдегид содержит α-атомы водорода, то происходит присоединение α-атома углерода кетона к карбонильному атому альдегида, а не наоборот. Реакцию можно сделать региоселективной, если енольное производное кетона приготовить заранее отдельно, а затем прибавить его к альдегиду (или кетону), что обеспечивает протекание сочетания по желаемой стороне несимметричного кетона. Один из таких способов включает прибавление енолята лития (полученного по реакции 12-20) в присутствии $ZnCl_2$ [382]; в этом случае альдольный продукт стабилизируется хелатным связыванием двух его атомов кислорода с ионом цинка [383]. Другой предварительно получаемый реагент — это силиловый эфир енола кетона. Он вступает в реакцию конденсации с альдегидами или кетонами в присутствии различных катализаторов [384], включая $TiCl_4$ [385]. Альдегид



или кетон в эту реакцию можно вводить также в виде ацетала $R^3R^4C(OR')_2$, и тогда вместо 32 в качестве продукта образуется эфир $RCOCHR^2CR^3R^4OR'$ [386]. Енолацетаты и простые эфиры енолов также дают этот продукт при действии ацеталей в присутствии $TiCl_4$ или аналогичного катализатора [387]. К другому типу заранее получаемых производных енолов, которые вступают в реакцию с альдегидами и кетонами, относятся енолборинаты $R'CH=CR''-OBR_2$ [388].

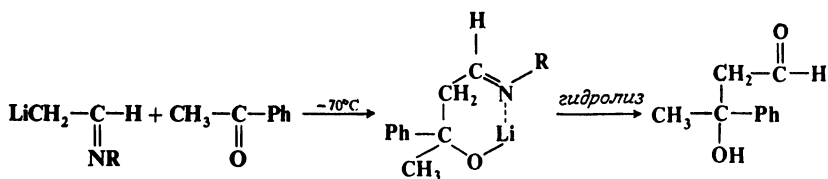
Реакции с заранее полученными енольными производными служат методом регулирования стереоселективности альдоль-

ной конденсации. В последние годы в этой области достигнут значительный успех [389]. В реакции образуются два новых хиральных центра и в общем случае получаются четыре стереоизомера альдольного продукта, которые можно представить следующим образом:



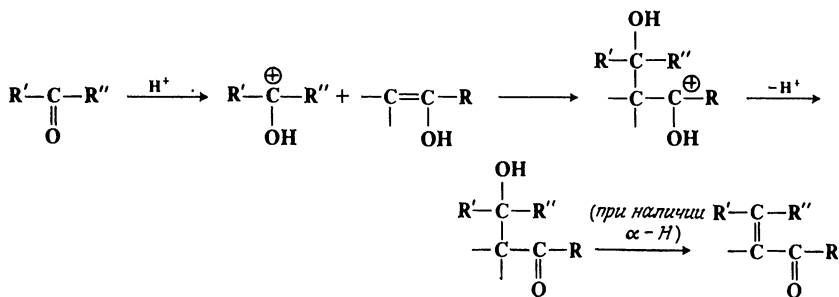
Как правило, *Z*-изомеры енольных производных дают *эритро*-пару, тогда как из *E*-изомеров получается *трео*-пара. Среди применявшихся таким образом заранее полученных производных енолов еноляты магния, лития [390], циркония [391] и олова [392], а также силиловые эфиры енолов [393] и енолборинаты [394]. При использовании хиральных производных енолов [395], хиральных альдегидов или кетонов [396] или если оба реагента хиральны [397], реакцию удастся сделать энантиоселективной (т. е. доминирует только один из четырех изомеров).

Присоединение α -углерода альдегида к карбонильному атому углерода кетона можно провести при использовании ими́на вместо альдегида и диизопропиламида лития в качестве основания [398]:



Такое взаимодействие известно как *направленная альдольная реакция*. Аналогичные реакции проведены с α -литиированными диметилгидразонами альдегидов и кетонов [399]. Присоединение α -углерода ацетальдегида к группе C=O кетона или другого альдегида происходит при использовании енолята LiCH=CHOEt [400].

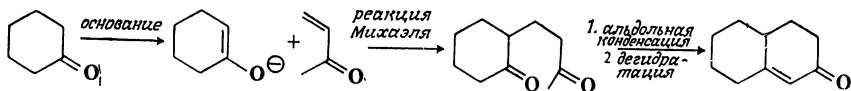
Альдольная конденсация осуществима также в условиях кислотного катализа, причем в этом случае реакция обычно сопровождается дегидратацией. Первоначально происходит протонирование карбонильной группы, которая атакует α -атом углерода *енольной* формы другой молекулы:



По отношению к енолу этот механизм аналогичен механизму α -галогенирования (т. 2, реакция 12-4).

Побочной реакцией, которая иногда осложняет такие синтезы, является дальнейшая конденсация, возможная потому, что продукт альдольной конденсации по-прежнему представляет собой альдегид или кетон.

Альдольная конденсация часто используется для получения пяти- или шестичленных циклов. Благоприятные энтропийные факторы (т. 1, разд. 6.4) способствуют тому, что подобные реакции циклизации идут легко даже в тех случаях, когда кетон конденсируется с кетоном. Важным примером может служить *аннелирование по Робинсону* [401]. Эта реакция часто применялась для синтеза стероидов и терпенов. Согласно такому методу, циклический кетон превращается в другой циклический кетон, содержащий дополнительное шестичленное кольцо с двойной связью. Субстрат обрабатывают метилвинилкетона (или простым производным метилвинилкетона) и основанием [402]. Енолят-ион субстрата присоединяется к метилвинилкетону по реакции Михаэля (реакция 15-17), давая ди-



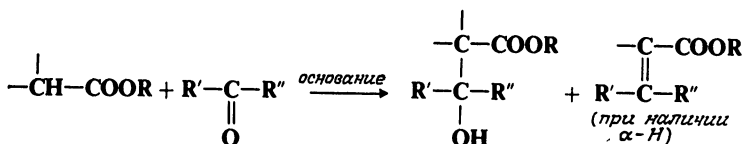
кетон, который самопроизвольно или под внешним воздействием вступает во внутримолекулярную альдольную конденсацию, и при последующей дегидратации дает продукт. Поскольку метилвинилкетон склонен к полимеризации, вместо него часто используются так называемые «предшественники», т. е. соединения, которые дают метилвинилкетон при действии основания. Один из наиболее широко известных примеров — $\text{MeCOCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2\text{Me}^+\text{I}^-$ (см. т. 4, реакцию 17-8), который

легко получается кватернизацией $\text{MeCOCH}_2\text{CH}_2\text{NEt}_2$. Это последнее соединение синтезируют по реакции Манниха (реакция 16-16) из ацетона, формальдегида и диэтиламина. В реакцию аннелирования по Робинсону вводился и 3-бутин-2-он, и в этом случае в новом кольце в продукте содержатся две двойные связи [403]. В реакциях аннелирования с успехом использовались и α -силилированные винилкетоны $\text{RCOC}(\text{SiMe}_3)=\text{CH}_2$ [404]. Триметилсилильная группа легко удаляется. 1,5-Дикетоны, получаемые другими методами, часто циклизуются в результате внутримолекулярной альдольной конденсации.

OS, I, 77, 78, 81, 199, 283, 341; II, 167, 214; III, 317, 353, 367, 747, 806, 829; V, 486, 869; 50, 66; 53, 48, 70; 54, 49; 58, 158; 60, 88; 61, 129.

16-41. Конденсация сложных эфиров с альдегидами или кетонами.

О-Гидро-С-(α -алкоксикарбонилалкил)-присоединение;
 α -Алкоксикарбонилалкилиден-де-оксо-дизамещение

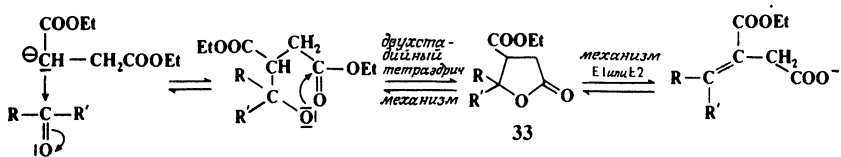


В присутствии сильного основания сложный эфир может конденсироваться по α -атому углерода с карбонильным атомом углерода альдегида или кетона, в результате чего образуется β -гидроксизамещенный сложный эфир, который может дегидратироваться до α,β -ненасыщенного сложного эфира. Иногда эту реакцию называют конденсацией Кляйзена [405], однако такое название неудачно, поскольку оно более прочно закрепилось за реакцией 10-111 (т. 2). Возможно также присоединение α -атома углерода альдегида или кетона к карбонильному атому углерода сложного эфира, но это совершенно другая реакция (т. 2, реакция 10-112), включающая нуклеофильное замещение, а не присоединение к связи $\text{C}=\text{O}$. Однако она может быть побочной реакцией, если альдегид или кетон содержит α -атом водорода.

Помимо обычных сложных эфиров (содержащих α -водород) в реакцию можно ввести также лактоны; кроме того, как и в случае реакции 16-40, это взаимодействие может затрагивать γ -положение α,β -ненасыщенных сложных эфиров (винилология).

Для реакций большинства сложных эфиров требуется значительно более сильное основание, чем для альдольной конденсации. Среди используемых для этой цели оснований —

(*изо*-Pr)₂NLi, Ph₃CNa и амид лития [406]. Однако реакции одного типа сложных эфиров протекают легче и не требуют присутствия столь сильных оснований: диэтилсукцинат и его производные вступают в реакцию конденсации с альдегидами и кетонами в присутствии таких оснований, как этилат натрия, гидрид натрия или *трет*-бутилат калия. Эта реакция называется *конденсацией Штоббе* [407]. В реакции происходит гидролиз одной (а иногда и обеих) сложноэфирной группы. С помощью приведенного ниже механизма можно объяснить, что, во-первых, сложные эфиры янтарной кислоты реагируют значительно лучше других, во-вторых, одна сложноэфирная группа всегда расщепляется, и, в-третьих, продуктом является не спирт, а олефин. Кроме того, из реакционной смеси удалось выделить промежуточно образующиеся лактоны 33 [408]:

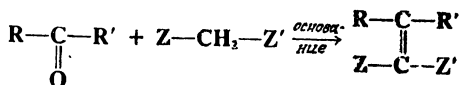


Конденсация Штоббе распространена также на ди-*трет*-бутиловые эфиры глутаровой кислоты [409].

OS, I, 252; III, 132; V, 80, 564. См. также: OS, IV, 278, 478; V, 251.

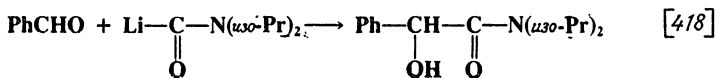
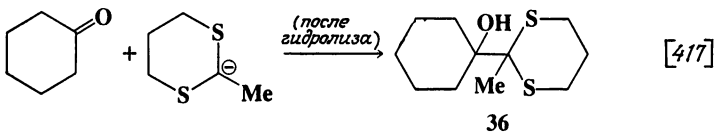
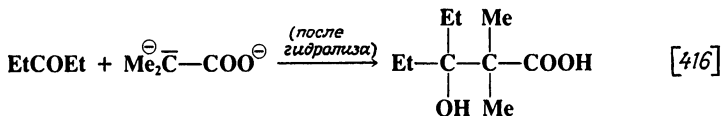
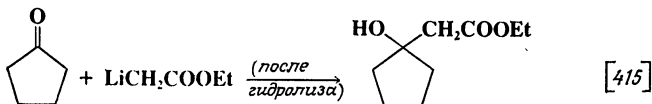
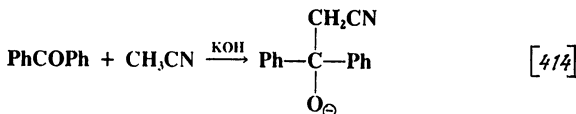
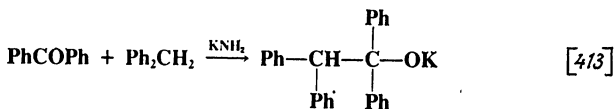
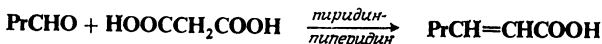
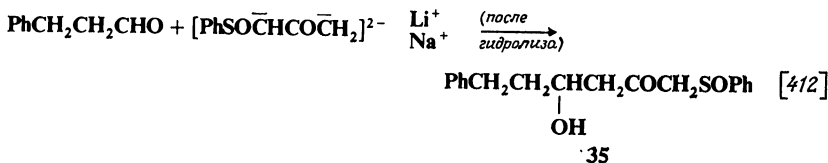
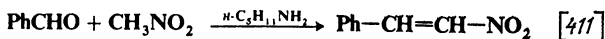
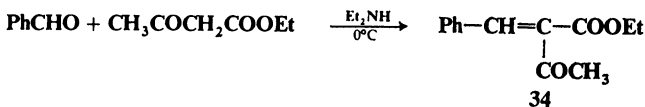
16-42. Конденсация Кнёвенагеля.

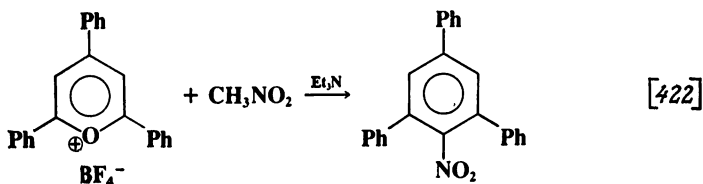
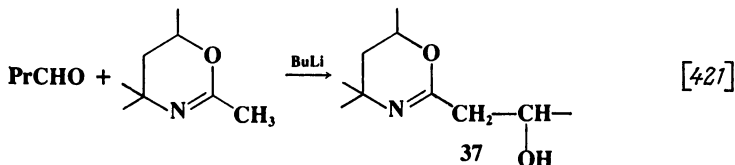
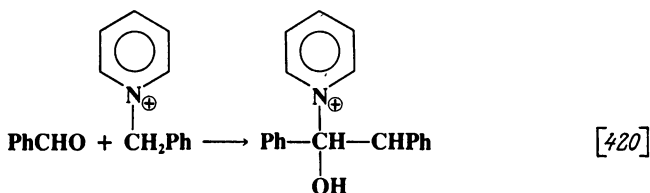
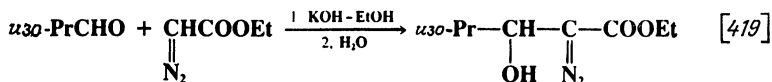
Бис(этоксикарбонил)метилеи-де-оксо-дизамещение и т. п.



Конденсация альдегидов и кетонов, обычно не содержащих α-атом водорода, с соединениями типа Z—CH₂—Z' или Z—CH₂—R' называют, как правило, *реакцией Кнёвенагеля* [410], однако некоторые ограничивают использование этого названия реакциями лишь определенных метиленовых компонент. Группы Z и Z' могут быть CHO, COR, COOH, COOR, CN, NO₂ [411], SOR, SO₂R, SO₂OR и др. Если Z=COOH, то часто *in situ* происходит декарбоксилирование продукта. При использовании достаточно сильного основания реакцию можно провести и с соединениями, содержащими только одну группу Z: CH₃Z или RCH₂Z. Можно использовать и другие соединения с активным водородом, среди которых хлороформ, 2-метилпиридины, терминальные ацетилены, циклопентадиены и т. д. На деле

в реакцию можно ввести любое соединение со связью C—H, водород которой отщепляется под действием основания. Приведенные ниже примеры иллюстрируют широкий диапазон применимости этой реакции:

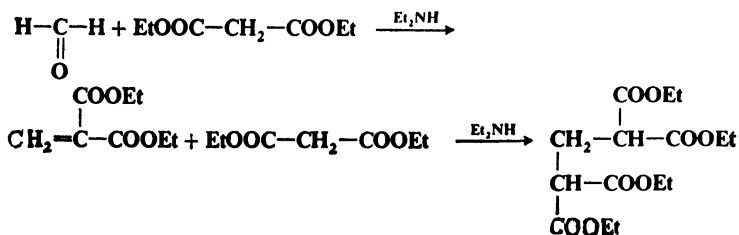




Из этих примеров видно, что многие из нуклеофилов с центром на атоме углерода, рассматривавшиеся в т. 2, гл. 10, также выступают как нуклеофилы по отношению к альдегидам и кетонам (ср. с реакциями 10-96—10-100 и 10-102). Как указывалось в гл. 10, во многих случаях первоначально образующиеся продукты, например 34-37, с помощью относительно несложных процедур (гидролиз, восстановление, декарбоксилирование и т. п.) можно превратить в ряд других продуктов. Для реакции терминальных ацетиленов [423] чаще всего в качестве реагентов используются ацетилениды натрия (такая реакция часто называется *реакцией Нефа*), однако применимы также и ацетилениды лития [424], магния и других металлов. Особенно удобным является комплекс ацетиленид лития — этилендиамин [425], который представляет собой устойчивый сыпучий коммерчески доступный порошок. По альтернативному методу субстрат обрабатывают самым алкином в присутствии основания так, что ацетиленид генерируется *in situ*. Такая методика носит название *реакции Фаворского* (не путать с перегруппировкой Фаворского, т. 4, реакция 18-8) [426]. При обработке альдегидов диметаллоацетиленами $\text{M}\text{C}\equiv\text{C}\text{M}$ получают 1,4-диоли [427].

При действии большинства этих реагентов получающийся спирт, если он содержит атом водорода в подходящем положении,

нии, не выделяют (выделяют только олефин). Однако в некоторых случаях спирт является главным продуктом. С реагентами типа ZCH_2Z' альдегиды реагируют значительно лучше, чем кетоны, для которых есть лишь несколько сообщений об успешных реакциях. В реакции конденсации диэтилмалоната $CH_2(COOEt)_2$ как с кетонами, так и с альдегидами достигаются высокие выходы олефинов, если реакцию проводят в присутствии $TiCl_4$ и пиридина в тетрагидрофуране [428]. Наиболее распространенным катализатором в реакциях соединений типа ZCH_2Z' является вторичный амин (чаще всего пиперидин), хотя использовались и многие другие катализаторы. При катализе пиридином (к которому иногда добавляют пиперидин) реакция известна как *модификация Дёбнера* реакции Кнёвенагеля. В качестве катализаторов широко используются и алкоголяты. В некоторых случаях удается присоединить вторую молекулу метиленовой компоненты к первоначально образующемуся продукту. Этот процесс представляет собой реакцию Михаэля, например:



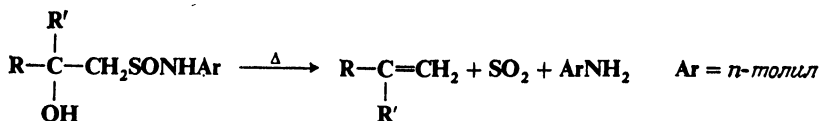
Как и в случае реакции 16-40, эти взаимодействия иногда проводят в условиях кислотного катализа [429].

Вместо альдегидов и кетонов применяют имины; при этом образуются те же продукты — вместо воды теряется амин [430].

Ниже приведены некоторые особые случаи применения реакции Кнёвенагеля.

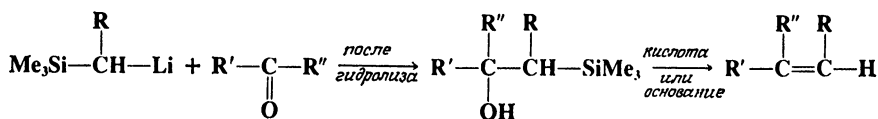
1. Дилитиопроизводное N-метансульфинил-*n*-толуидина [431] (38) присоединяется к альдегидам и кетонам, давая после гидролиза гидроксисульфинамиды 39, которые при нагревании претерпевают стереоспецифичное *син*-элиминирование, приводящее к олефинам [432]. Таким образом, эта реакция представляет собой метод осуществления превращения $RR'CO \rightarrow RR'C=CH_2$ и является альтернативой реакции Виттига [433].



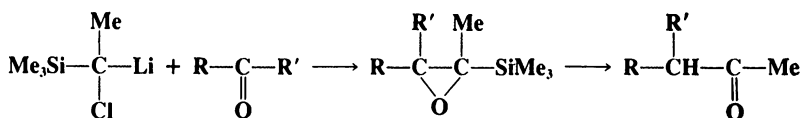


39

2. Другая альтернатива реакции Виттига — *олефинирование по Питерсону* [434]. В этом методе литиопроизводные (или иногда магниопроизводные) триалкилсилана [435] присоединяются к альдегиду или кетону, давая β -гидроксисилан, который самопроизвольно или под действием кислоты или основания элиминирует воду, давая олефин. Группа R может быть также

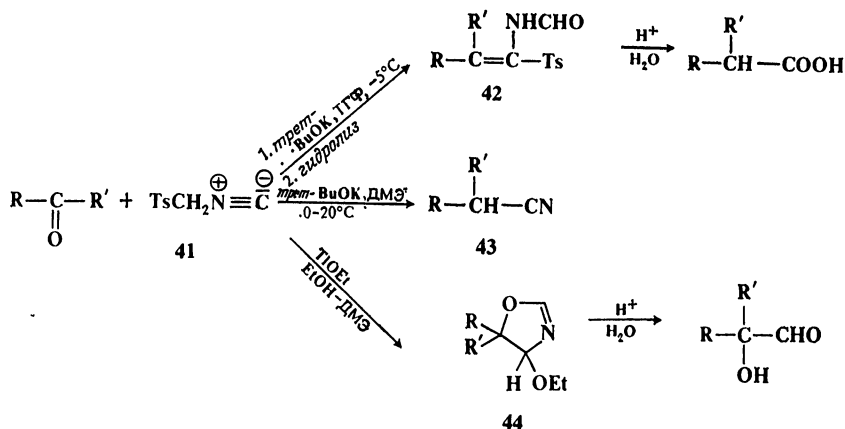


группой COOR, и тогда продукт представляет собой α,β -ненасыщенный сложный эфир [436], либо группой SO₂Ph, и тогда продуктом будет винилсульфон [437]. При обработке альдегидов или кетонов реагентами типа 40 получают эпоксисиланы (реакция 16-63), которые гидролизуются до метилкетонов [438]. Эта реакция служит методом превращения RCHO в метилкетон RCH₂COMe.



40

3. Реакция кетонов с тозилметилизоцианидом (41) в зависимости от условий приводит к различным продуктам [439]. При проведении взаимодействия с *трет*-бутилатом калия в ТГФ при -5°C после гидролиза получается нормальный продукт реакции Кнёвенагеля 42 (изонитрильная группа при этом оказалась гидратированной, реакция 16-67) [440]. При использовании того же основания, но при замене растворителя на 1,2-диметоксиэтан (ДМЭ) продуктом оказывается нитрил 43 [441]. При обработке кетона реагентом 41 и этилатом таллия (I) в смеси 4 : 1 абсолютного этанола и ДМЭ при комнатной температуре получается 4-этокси-2-оксазолин (44) [442]. Поскольку нитрил 43 гидролизует [443] до карбоновой кислоты [440], а продукт

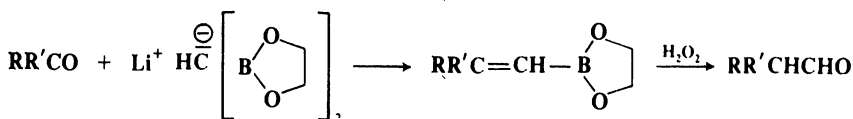


44 — до α -гидроксиальдегида [442], то эта разносторонняя реакция представляет собой метод превращения кетонов RCOR' в $\text{RCHR}'\text{COOH}$, $\text{RCHR}'\text{CN}$ или $\text{RCR}'(\text{OH})\text{CHO}$. Для некоторых альдегидов ($\text{R}'=\text{H}$) осуществлены превращения в $\text{RCHR}'\text{COOH}$ [444] и $\text{RCHR}'\text{CN}$ [445].

4. Альдегиды и кетоны RCOR' взаимодействуют с α -метоксивиниллитием $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Li})\text{OMe}$, давая гидроксизамещенные простые эфиры енолов $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{C}(\text{OMe})=\text{CH}_2$, которые легко гидролизуются до ацилоинов $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{COMe}$ [446]. В этой реакции $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Li})\text{OMe}$ служит синтоном недоступного иона

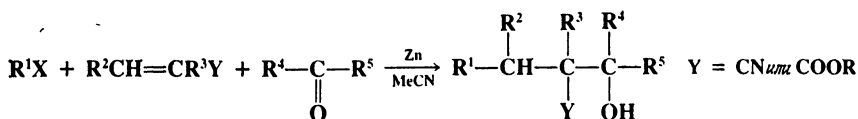
$\text{CH}_3-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{O}$. Этот реагент взаимодействует также со сложными эфирами RCOOR' , приводя к $\text{RC}(\text{OH})(\text{COMe}=\text{CH}_2)_2$. Синтоном иона $\text{Ph}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\text{O}$ является $\text{Ph}\overset{\ominus}{\text{C}}(\text{CN})\text{OSiMe}_3$, который присоединяется к альдегидам и кетонам, давая после гидролиза α -гидроксикетоны $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})\text{COPh}$ [447].

5. Методика превращения альдегида или кетона $\text{RR}'\text{CO}$ в гомологичный альдегид $\text{RR}'\text{CHCHO}$ состоит в обработке субстрата бис(этилендиоксиборил)метидом лития с последующим окислением водным раствором H_2O_2 [448].

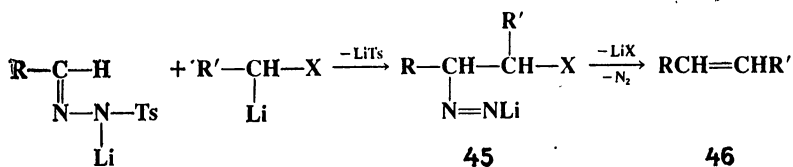


6. α -CN- и α -COOR-Группы вводят в молекулы альдегидов и кетонов в одну лабораторную стадию при действии первичного или вторичного галогенида R^1X , активированного олефина

$R^2CH=CR^3Y$ ($Y=CN$ или $COOR$) и цинковой пыли в ацетонитриле [449]:



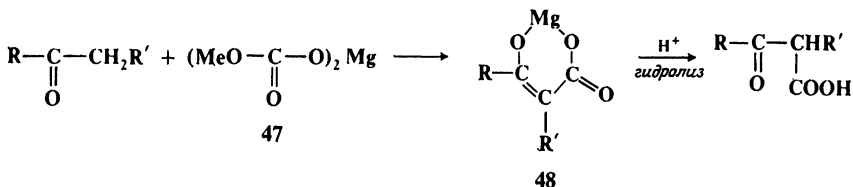
7. Литиевая соль соединения с активным водородом присоединяется к литиевой соли тозилгидразона альдегида, давая продукт 45. Если $X=CN$, SPh или SO_2R , продукт 45 самопроизвольно теряет N_2 и LiX , давая алкен 46. Весь процесс можно провести в одном реакционном сосуде. Метиленовую компоненту смешивают с тозилгидразоном и смесь обрабатывают ди-



изопропиламидом лития так, что обе соли получаются одновременно [450]. Это еще одна альтернатива реакции Виттига для получения двойных связей.

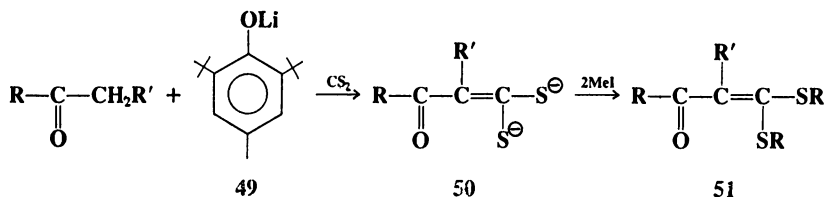
OS, I, 181, 290, 413; II, 202; III, 39, 165, 317, 320, 377, 385, 399, 416, 425, 456, 479, 513, 586, 591, 597, 715, 783; IV, 93, 210, 221, 234, 293, 327, 387, 392, 408, 441, 463, 471, 549, 573, 730, 731, 777; V, 130, 381, 572, 585, 627, 833, 1088, 1128; 50, 36; 53, 66; 54, 19; 57, 8; 59, 1; 60, 92. См. также: OS, III, 395; V, 450.

16-43. Присоединение соединений с активным водородом к CO_2 и CS_2 .



Кетоны типа $RCOCH_3$ и $RCOCH_2R'$ при действии метилкарбоната магния (47) подвергаются косвенному карбоксилированию [451]. Поскольку движущей силой реакции является образование хелата 48, то оказывается невозможным карбоксилирование дизамещенного α -положения. Реакция проведена также

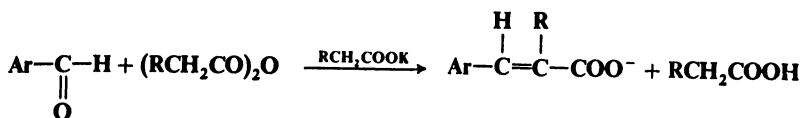
с нитрометаном и соединениями типа RCH_2NO_2 [452], а также с некоторыми лактонами [453]. В ряде случаев сообщается о прямом карбоксилировании. Различные кетоны, сложные эфиры и другие соединения, содержащие активный водород, карбоксилируются по α -положению под действием оснований типа фенолятов $AgONa$, хотя выходы, как правило, низки [454]. Кетоны при карбоксилировании по α -положению дают β -кетокислоты [455]. В этой реакции в качестве основания использовали 4-метил-2,6-ди-*трет*-бутилфенолят лития (49). В присутствии этого же основания происходит присоединение кетонов к CS_2 с образованием дианионов 50, которые легко алкилируются, давая



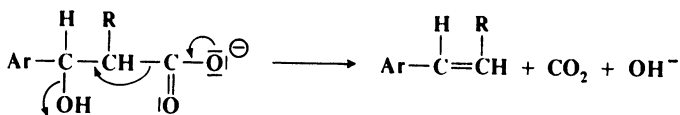
α -дителиометиленкетон (51) [456]. Соединения типа ZCH_2Z' также взаимодействуют с основаниями и CS_2 , приводя к дианионам, аналогичным 50 [457].

16-44. Реакция Перкина.

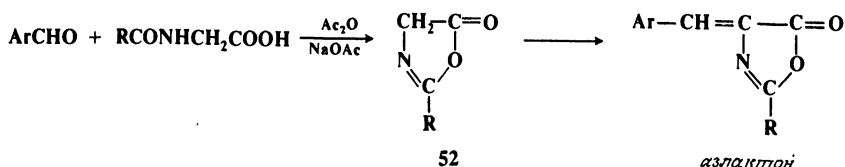
α -Карбоксиалкилиден-де-оксо-дизамещение



Конденсация ароматических альдегидов с ангидридами называется *реакцией Перкина* [458]. Если ангидрид содержит два α -атома водорода (как показано), то всегда происходит дегидратация; соль β -гидроксикислоты никогда не выделяют. В некоторых случаях в реакцию вводились ангидриды типа $(R_2CHCO)_2O$, и тогда продуктом является гидроксисоединение, поскольку дегидратация в этом случае невозможна. Основанием в реакции Перкина почти всегда служит натриевая или калиевая соль кислоты, соответствующей вводимому в реакцию ангидриду. Помимо ароматических альдегидов в реакцию вступают и их винилогены $ArCH=CHCHO$. С другими алифатическими альдегидами реакция не идет [459]. Побочно вместо простой дегидратации может идти декарбоксилирование первоначально образующейся соли β -гидроксикислоты. Иногда это направление является основным:



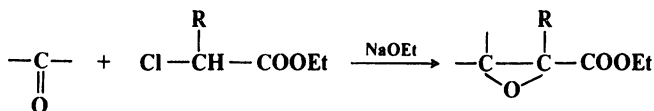
Важной вариацией реакции Перкина является *синтез азлактонов по Эрленмейеру* [460]. В этой реакции происходит конденсация ароматических альдегидов с N-ацилпроизводными глицина в присутствии уксусного ангидрида и ацетата натрия. Продуктом реакции является азлактон:



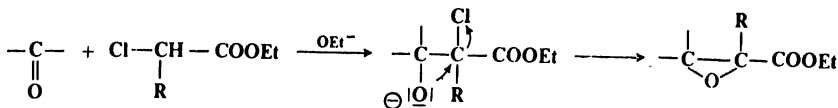
Вначале образуется интермедиат 52, который затем конденсируется с альдегидом. Независимо приготовленный интермедиат 52 взаимодействует с ароматическими альдегидами, давая азлактоны [461]. Реакцию Эрленмейера можно распространить и на алифатические альдегиды; при этом используют ТГФ в качестве растворителя и $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ вместо NaOAc [462].

OS, I, 398; II, 1, 55, 61, 229, 489; III, 426. См. также: OS, II, 333, 519.

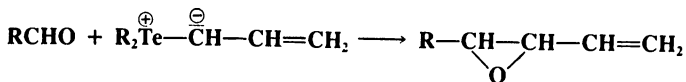
16-45. Синтез глицидных эфиров конденсацией Дарзана.



Альдегиды и кетоны конденсируются с α -галогенозамещенными сложными эфирами, давая α,β -эпоксипроизводные сложных эфиров, называемые *глицидными эфирами*. Эта реакция известна как *конденсация Дарзана* [463]. Реакция начинается как конденсация типа реакции Кнёвенагеля (реакция 16-42) с последующей внутримолекулярной реакцией $\text{S}_{\text{N}}2$ (т. 2, реакция 10-15) [464]:



И хотя промежуточно образующийся галогенозамещенный алкоголь обычно не выделяют, это все же удалось сделать, причем не только в случае α -фторозамещенных сложных эфиров (это не сложно, так как фтор представляет собой очень плохую уходящую группу в реакциях нуклеофильного замещения), но и в случае α -хлорозамещенных субстратов [465]. Это одно из свидетельств, которые позволяют исключить из рассмотрения возможность образования карбенового интермедиата [466]. В качестве основания часто используют этилат натрия, хотя иногда применяют и другие основания, включая амид натрия. Ароматические альдегиды и кетоны приводят к высоким выходам продуктов, а алифатические альдегиды реагируют плохо. Однако в реакции удастся получить хорошие выходы продуктов ($\sim 80\%$) и с простыми алифатическими альдегидами, а также с ароматическими альдегидами и кетонами при обработке α -галогенозамещенного сложного эфира таким основанием, как бис(триметилсилил)амид лития $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ в тетрагидрофуране при -78°C (для того чтобы получить сопряженное основание сложного эфира) с последующим добавлением альдегида или кетона к этому раствору [467]. Если вместо этого использовать заранее полученный дианион α -галогенозамещенной карбоновой кислоты $\text{Cl}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{R}-\text{COO}^-$, непосредственно получают α,β -эпоксикислоты [468]. В реакцию Дарзана введены также α -галогенокетоны, α -галогенонитрилы [469], α -галогеносульфоны [470], α -галогено-N,N-дизамещенные амиды [471] и даже аллил- [472] и бензилгалогениды. Применялись условия межфазного катализа [473]. Альдегиды взаимодействуют с диалкилтеллуриййодидом, давая α,β -ненасыщенные эпоксиды [474]:

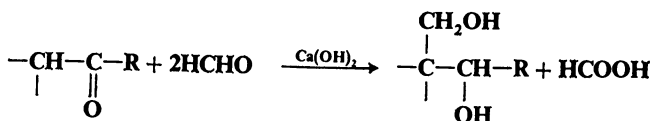


Механизм этой реакции аналогичен приведенному выше.

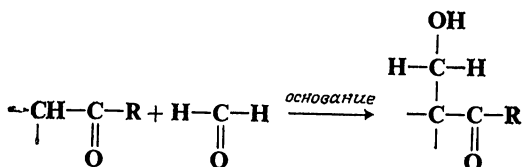
Глицидные эфиры легко превратить в альдегиды (т. 2, реакция 12-39). Реакция распространена на синтез аналогичных азиридинов при обработке имида α -галогенозамещенным сложным эфиром или α -галогено-N,N-дизамещенным амидом и трет-бутилатом калия в 1,2-диметоксиэтаноле [475]. Однако выходы в этом случае невысоки. Сообщается также и о кислотно-катализируемых реакциях Дарзана [476]. См. также реакцию 16-63. OS, III, 727; IV, 459, 649.

16-46. Реакция Толленса.

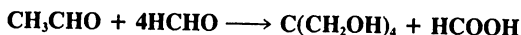
О-Гидро-С-(β-гидроксилалкил)-присоединение



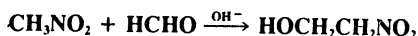
Реакция Толленса заключается в обработке альдегида или кетона, содержащего атом водорода в α-положении, формальдегидом в присутствии Ca(OH)_2 или аналогичного основания. Первая стадия представляет собой смешанную альдольную конденсацию (реакция 16-40), при которой происходит присоединение α-атома углерода альдегида или кетона к атому углерода формальдегида:



Реакцию можно остановить на этой стадии, но чаще взаимодействие проводят так, чтобы второй моль формальдегида восстанавливал образующийся альдоль до 1,3-гликоля по перекрестной реакции Канниццаро (т. 4, реакция 19-70). Если альдегид или кетон содержит несколько α-атомов водорода, то их все можно заместить. Важное применение этой реакции заключается в получении пентаэритрита из ацетальдегида:



При использовании вместо альдегидов или кетонов алифатических нитросоединений восстановления не происходит, и взаимодействие представляет собой по существу реакцию Кнёвена-геля, хотя обычно такую реакцию тоже называют реакцией Толленса:

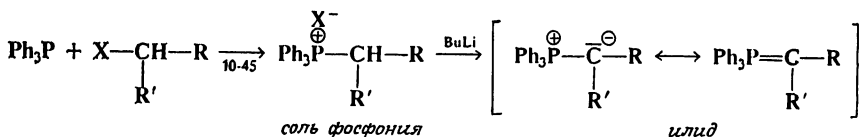


16-47. Реакция Виттига.

Алкилиден-де-оксо-дизамещение

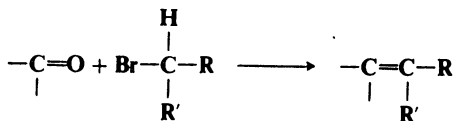


При проведении реакции Виттига альдегид или кетон обрабатывают *илидом фосфора* (называемым также *фосфораном*), и в результате образуется олефин [477]. Илиды фосфора, представляющие собой гибриды двух канонических форм, обычно получают при действии основания на соль фосфония; последнее, как правило, синтезируют из фосфина и алкилгалогенида (т. 2, реакция 10-45).



Реакцией Виттига называется либо общая последовательность этих трех реакций, либо только последняя стадия [478]. Соли фосфония получают также присоединением фосфинов к олефинам михаэлевского типа (аналогично реакции 15-8) и другими способами. Соли фосфония превращаются в илиды чаще всего действием таких сильных оснований, как бутиллитий, амид натрия [479], гидрид натрия или алкоголят натрия, хотя, если соль обладает достаточно кислыми свойствами, можно применять и менее сильные основания. Для $(\text{Ph}_3\text{P}^+)_2\text{CH}_2$ достаточно сильным основанием оказывается карбонат натрия [480]. Если действующее основание не содержит лития, то говорят что илид приготовлен в «бессолевых» условиях [481]. Превращение солей фосфония в илиды представляет собой, по-видимому, простую кислотно-основную реакцию (т. 2, реакция 12-19), но по крайней мере в случае алкиллитиевых соединений она оказывается более сложной, поскольку помимо отщепления протона может происходить обмен групп. Так, при взаимодействии $\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_3 \text{Br}^-$ с метиллитием образуется 26 % бензола [482]. Вероятно, промежуточно образуется Ph_3PMe_2 , который, превращаясь в илид, теряет либо метан, либо бензол.

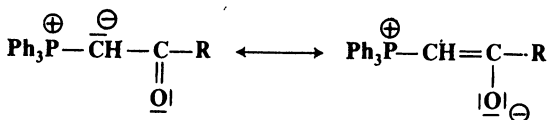
В результате реакции Виттига из альдегида или кетона и алкилгалогенида, имеющего по меньшей мере один атом водорода у атома углерода, связанного с галогеном, образуется олефин:



Результат этой реакции аналогичен результату реакции Реформатского (реакция 16-31), но это взаимодействие носит более общий характер, поскольку не требует присутствия сложноэфирной или другой группы в α -положении по отношению к галогену. Другое важное преимущество реакции Виттига заключается в том, что в отличие от реакции Реформатского и большинства катализируемых основаниями конденсаций (реакции 16-40—16-46), новая двойная связь всегда возникает в определенном положении. Примеры приведены ниже.

Реакция носит очень общий характер. В нее вступают алифатические, алициклические и ароматические альдегиды и кетоны (включая диарилкетоны), которые могут содержать двойные и тройные связи, различные функциональные группы, например OH, OR, NR₂, ароматические нитрогруппы, галогены, ацетальные и даже сложноэфирные группы [483]. Двойные и тройные связи, *сопряженные* с карбонильной группой, также не мешают проведению реакции, и атака направлена на атом углерода группы C=O. В некоторых случаях выход снижается за счет побочной енолизации альдегида или кетона. Этого можно избежать путем многократного добавления стехиометрических количеств воды и илида [484].

Илид фосфора также может содержать двойные или тройные связи и некоторые функциональные группы. Простые илиды (R, R' = водород или алкил) высоко реакционноспособны и взаимодействуют с кислородом, водой, галогеноводородными кислотами и спиртами, а также с карбонильными соединениями и сложными эфирами, поэтому реакцию следует вести в отсутствие таких веществ. Если в α -положении илида содержится электроноакцепторная группа, например COR, CN, COOR, СНО, то такие соединения оказываются значительно более стабильными. Устойчивость возрастает из-за делокализации заряда на атоме углерода вследствие резонанса:



Такие илиды хорошо реагируют с альдегидами, однако взаимодействие с кетонами либо идет медленно, либо не идет вообще. В предельном случае, например, илид 53 вообще не реагирует

ни с кетонами, ни с альдегидами. Помимо таких групп, илид может содержать один или два α -атома галогена [485] или



53

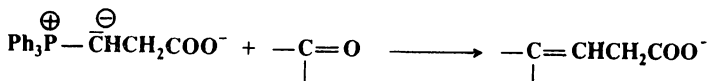
группы OR или OAg в α -положении. В последнем случае в качестве продукта получается простой эфир енола, который можно гидролизовать до альдегида (т. 2, реакция 10-7) [486],



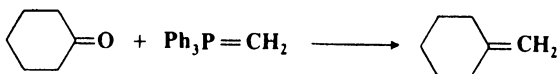
поэтому такое взаимодействие служит методом осуществления превращения $\text{RCOR}' \rightarrow \text{RR}'\text{CHCHO}$. Однако илид не должен содержать нитрогруппу в α -положении. Если соль фосфония содержит потенциальную уходящую группу, такую, как Br или OMe, в β -положении, то под действием основания илид не образуется и происходит элиминирование:



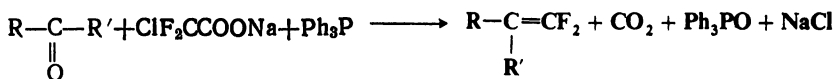
В присутствии группы $\beta\text{-COO}^-$ продуктом будет β,γ -ненасыщенная кислота [487]:



Это единственный удобный способ синтеза таких соединений, поскольку элиминирование любым другим путем дает термодинамически более устойчивые α,β -ненасыщенные изомеры. Это одна из иллюстраций полезности реакции Виттига для создания двойной связи в желаемом месте. Другой иллюстрацией может служить превращение циклогексанонов в олефины, содержащие экзоциклические двойные связи, например [488]:

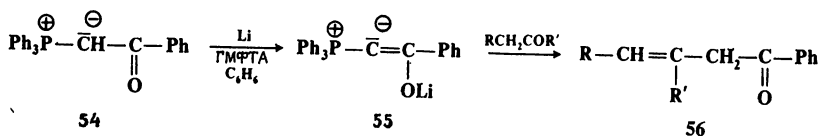


Это единственный общий метод синтеза таких соединений. Еще один пример — легкое образование бициклоалкенонов против правила Бредта (т. 1, разд. 4.25) [489]. Как указывалось выше, α, α' -дигалогенофосфораны применяются в синтезе 1,1-дигалогеноалкенов. Другой метод получения таких соединений заключается в обработке карбонильного соединения смесью CBr_4 (или CCl_4) и трифенилфосфина с добавлением цинковой пыли (что позволяет уменьшить количество используемого фосфина) или без нее [490]. Альдегиды и кетоны превращаются в 1,1-дифтороалканы при действии солей хлородифтороуксусной кислоты в присутствии трифенилфосфина [491]:



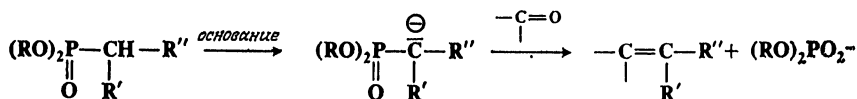
Реакция Виттига проводилась также с илидами, нанесенными на полимерную подложку [492] (см. т. 2, реакция 10-56).

При обработке фосфорана 54 литием в системе ГМФТА — бензол отщепляется второй протон, что приводит к еноляту илида 55. Такой илид взаимодействует с кетонами типа $\text{RCH}_2\text{COR}'$, давая несопряженные β, γ -ненасыщенные кетоны 56



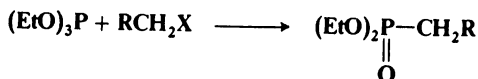
[493]. Как указывалось выше, илиды типа 54 обладают слишком низкой реакционной способностью, чтобы вступать в реакции с кетонами, но если бы илид 54 все же реагировал сам, то нормальным продуктом реакции Виттига был α, β -ненасыщенный кетон $\text{RCH}_2\text{CR}'=\text{CHCOPh}$.

Илиды обычно получают из трифенилфосфина, но применяются и другие триарилфосфины [494], триалкилфосфины [495], а также трифениларсин. Реакция Виттига проведена и с илидами других типов, среди которых наиболее важные получены из фосфонатов [496]:



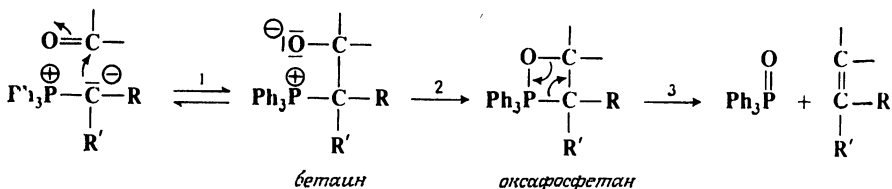
Этот метод, называемый иногда *реакцией Хорнера — Эммонса* или *Уэдсворта — Эммонса* [497], обладает рядом преимуществ

перед использованием фосфоранов. Такие илиды отличаются повышенной реакционной способностью по сравнению с фосфоранами, и даже если $R' = \text{электроноакцепторная группа}$, эти соединения часто взаимодействуют с кетонами, которые инертны по отношению к фосфоранам. Кроме того, фосфорсодержащий продукт представляет собой фосфат, который в отличие от Ph_3PO растворим в воде, что упрощает отделение от него образующегося олефина. Фосфонаты дешевле солей фосфония, и их легко получить по реакции Арбузова [498]:



Илиды, полученные из $\text{Ar}_2\text{P}(\text{O})\text{CHRR}'$, бисамидов фосфоновой кислоты $(\text{R}_2''\text{N})_2\text{POCHRR}'$ [499] и алкилфосфонотионатов $(\text{MeO})_2\text{PSCHRR}'$ [500], также обладают некоторыми из этих преимуществ. Фосфонаты $\text{Ph}_2\text{POCH}_2\text{NR}_2^1$ реагируют с альдегидами и кетонами R^2COR^3 , давая хорошие выходы енаминов $\text{R}^2\text{R}^3\text{C}=\text{CHNR}_2^1$ [501].

Ключевая стадия [503] механизма [502] реакции Виттига состоит по крайней мере из двух, а возможно, и трех стадий:



Стадия 1 может быть равновесной. Стадии 2 и 3 представляют собой элиминирование Ph_3PO (см. т. 4, реакцию 17-23) и могут происходить одновременно [504]. Лимитирующими могут быть как стадия 1, так и стадии 2—3. Показано, что стадия 1 обратима в случае устойчивых илидов (содержащих группы COR , CN и т. д.). Это продемонстрировано путем независимого синтеза бетаина и получения из него илида [505]. Для нестабильных илидов предполагается, что стадии 1 и 2 могут осуществляться одновременно [507] (так, что бетаин не является интермедиатом). Доказательством этого служит то, что спектры ^{31}P -ЯМР реакционной смеси при низкой температуре согласуются с образованием оксафосфетановой структуры, которая существует ограниченное время, но не с частицами, содержащими тетракоординированный фосфор. Поскольку бетаин, илид и фосфин-оксид содержат тетракоординированный фосфор, то такие ча-

стицы не могут дать наблюдаемый спектр, на основании чего сделан вывод, что в растворе присутствует оксафосфетановый интермедиат [508]. Очевидно, что в этих условиях стадии 1 и 2 протекают быстро, а скорость определяется стадией 3. В соответствии с любым из этих механизмов оптически активная соль

фосфония $RR'R''P^{\oplus}CHR_2$ должна сохранять свою конфигурацию на всем пути реакции, и эта конфигурация должна сохраниться и в фосфиноксиде $RR'R''PO$. Показано, что это так [509].

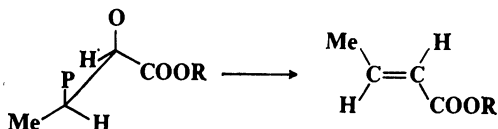
Если илиды типа $Ph_3P=CHR$ вступают в реакцию Виттига в протонных растворителях, то в зависимости от структуры реагентов и условий реакции с приведенным выше механизмом может конкурировать другой путь реакции. Этот путь включает протонирование бетаина и расщепление получающейся β -гидроксифосфониевой соли [510].

Для реакций, проходящих через промежуточное образование бетаина, можно рассматривать вопрос: в каких случаях стадия 1 идет быстрее, чем стадия 2—3, и в каких наоборот? Ранее уже указывалось, что если с атомом углерода связаны электроноакцепторные группы, то это приводит к увеличению стабильности илида (и к снижению его реакционной способности). Другой фактор — наличие электронодонорных групп, связанных с атомом фосфора. Такие группы стабилизируют илидную каноническую форму (резонансного гибрида) путем снижения положительного заряда на атоме фосфора и тем самым увеличивают долю этой формы за счет доли формы, содержащей связь $C=P$. В результате реакционная способность илида возрастает, чем и объясняется, например, то, что триалкильные илиды фосфора более активны, чем триарильные. Однако после образования бетаина эти факторы начинают действовать в противоположном направлении. Электроноакцепторные группы у атома углерода способствуют возрастанию реакционной способности бетаина, поскольку они стабилизируют (путем сопряжения) вновь образующуюся двойную связь, а электронодонорные заместители у атома фосфора снижают активность бетаина, так как их присутствие уменьшает положительный заряд на атоме фосфора, что делает его менее привлекательным для атаки отрицательным кислородом. На основании сказанного выше можно сделать вывод, что для илидов, содержащих электронодонорные группы у атома фосфора, первая стадия будет проходить быстрее, чем последующие. И действительно,

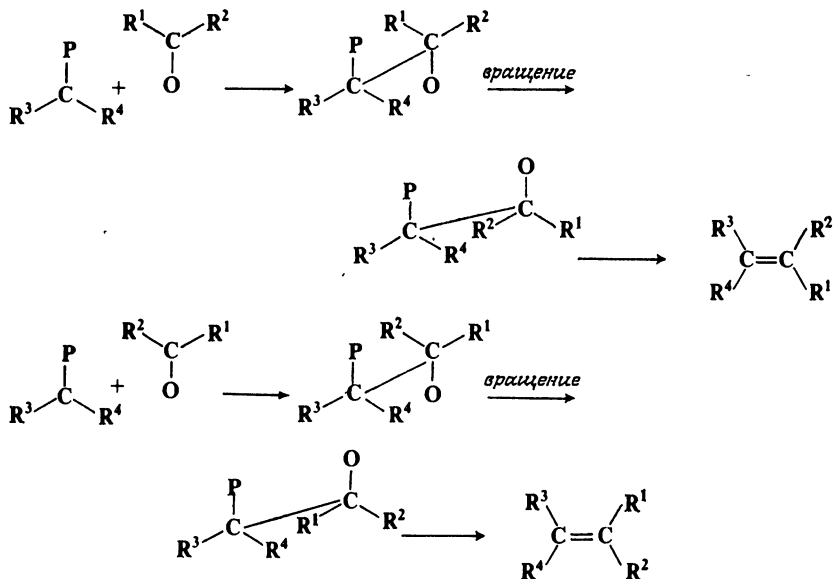


в некоторых случаях оказалось возможным выделить бетаин. Так, например, был выделен бетаин 57 [511]. Однако если атом углерода связан с электроноакцепторными группами, то первая стадия будет медленнее, чем последующие, и выделение бетаина будет значительно более трудной задачей. До сих пор ни один такой бетаин не выделен.

На основании этих рассуждений можно сделать по крайней мере некоторые выводы о стереохимии реакции [512]. Если бетаин содержит два хиральных атома, то существуют две диастереомерные *dl*-пары. В тех случаях, когда образование бетаина происходит обратимо, перед процессом элиминирования (в данном случае это *син*-процесс) будет преимущественно образовываться термодинамически более стабильный диастереомер, из которого обычно получается *транс*-олефин:



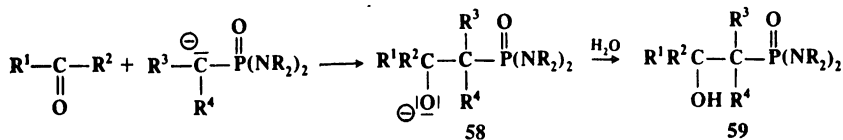
Действительно, илиды, содержащие стабилизирующие группы или полученные из триалкилфосфинов, как правило, дают *транс*-олефины [513], а илиды, полученные из триарилфосфинов и не содержащие стабилизирующих групп, часто приводят к *цис*-олефину или к смеси *цис*- и *транс*-олефинов [513]. Одно из объяснений этого явления [506] основывается на упоминавшемся выше предположении, что в таких случаях стадии 1 и 2 механизма осуществляются одновременно. Если это так, то реакция илида с карбонильным соединением представляет собой [2+2]-циклоприсоединение, которое, для того чтобы быть согласованным, должно следовать $[\pi_2s + \pi_2a]$ -пути. Как уже рассматривалось при описании реакции 15-48, такой механизм приводит к образованию стерически более затрудненного продукта, в данном случае *цис*-олефина. Объяснить образование *цис*-олефинов и смесей *цис*- и *транс*-изомеров даже в реакциях, протекающих через образование в качестве интермедиата бетаина, можно, если предположить, что в таких реакциях стадия 1 необратима. При этом конфигурация получающегося диастереомера определяется взаимным расположением илида и карбонильного соединения перед реакцией. После образования бетаина стереохимия олефина определяется лишь тем фактом, что элиминирование — это *син*-процесс. Две обсуждающиеся возможности можно проиллюстрировать следующей схемой:



По-видимому, наиболее естественное взаимное расположение ильида и карбонильного соединения такое, которое приводит к *цис*-изомерам, вероятно, из-за стерических препятствий, обусловленных наличием трех арильных групп у атома фосфора [514]. Возможно также, что *цис*-изомеры вообще не образуются в реакции, включающей в качестве интермедиата бетаин, и единственный путь их образования — это $[\pi 2_s + \pi 2_a]$ -механизм.

Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров продукта часто зависит от природы растворителя и изменяется при добавлении солей. Оказалось возможным так контролировать реакцию, чтобы основным продуктом был либо *цис*-, либо *транс*-олефин.

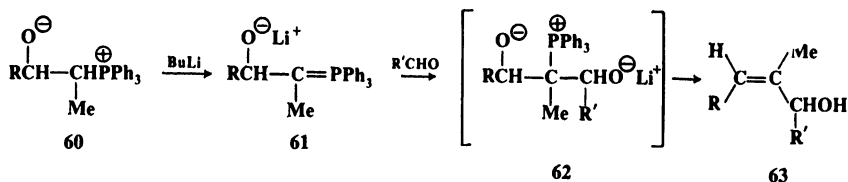
Другой путь управления стереохимией реакции заключается в применении упоминавшихся выше бисамидов фосфоновой кислоты. Получающиеся при этом бетаины 58 не подвергаются самопроизвольному элиминированию, а при обработке водой



приводят к бисамамидам β -гидроксифосфоновых кислот 59, которые можно выделить в виде кристаллов и затем превратить в $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^3\text{R}^4$ при кипячении в бензоле или толуоле в при-

сутствии силикагеля [499]. Бисамиды **59** обычно образуются в виде смеси диастереомеров, которые можно разделить перекристаллизацией. Расщепление двух диастереомеров приводит к двум изомерным олефинам.

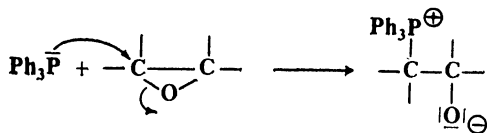
В реакциях, когда бетаиновый интермедиат присутствует в растворе, удастся еще более удлинить цепь, если в α -положении по отношению к фосфору имеется атом водорода. Например, этилидентрифенилфосфоран при взаимодействии с гептаналем при -78°C дает бетаин **60**, который под действием бутиллития приводит к илиду **61**. Обработка его альдегидом $\text{R}'\text{CHO}$ дает интермедиат **62**, из которого получается продукт **63** [515].



$\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

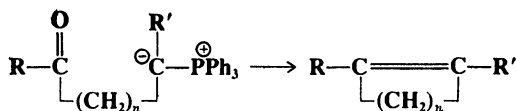
По этой реакции происходит стереоселективное образование ненасыщенных спиртов **63**. Илид **61** взаимодействует и с другими электрофилами. Например, обработка его N-хлоросукцинимидом или PhICl_2 стереоселективно приводит к винилхлориду $\text{RCH}=\text{CMeCl}$, причем N-хлоросукцинимид дает *цис*-, а PhICl_2 — *транс*-изомер [516]. При действии Br_2 и FClO_3 получаются бромиды и фториды соответственно [517]. Реакции **61** с электрофилами называют α -замещением с олефинизацией карбонильной группы через стадию образования β -оксидонилидов фосфора [518].

Бетаин можно получить совершенно иным образом по реакции нуклеофильного замещения в эпоксице под действием фосфина (т. 2, реакция 10-51).

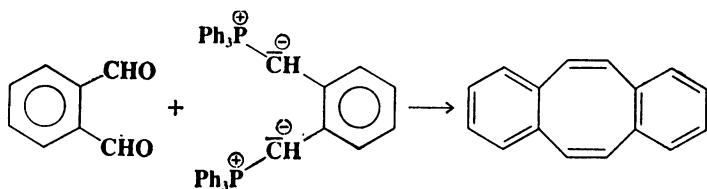


Образованный таким образом бетаин можно затем превратить в олефин.

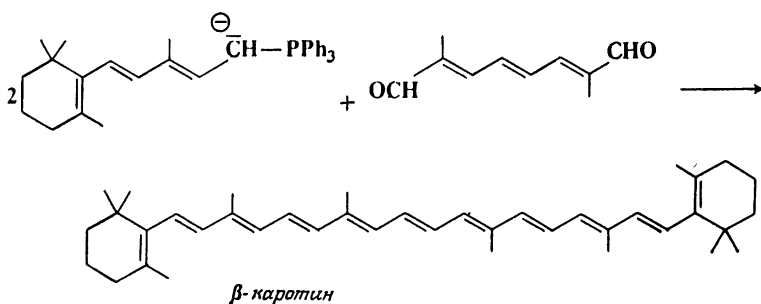
Известен и внутримолекулярный вариант реакции Виттига, с помощью которого синтезируют циклы, содержащие от 5 до 16 атомов углерода [519]



Новые циклы могут образовываться и в межмолекулярных реакциях, включающих две реакции Виттига [520]:

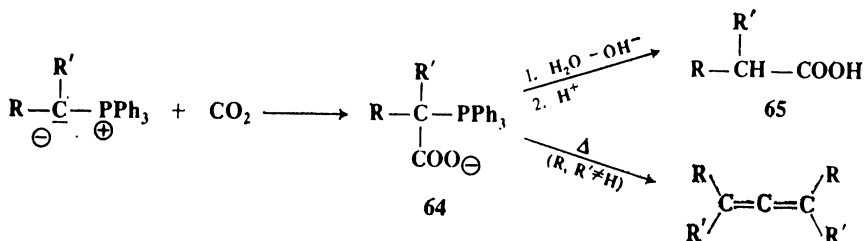
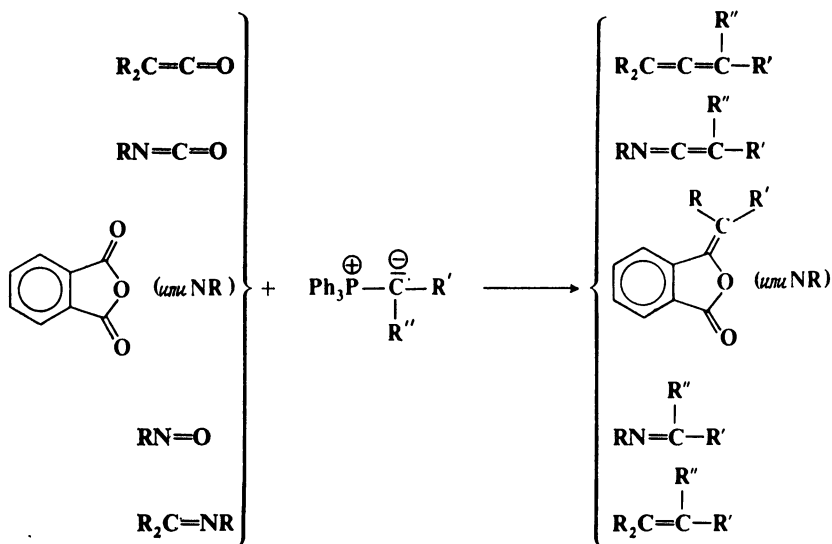


Реакция Виттига оказалась весьма полезной для синтеза природных соединений, некоторые из которых очень трудно получить иным путем [520a]. В качестве одного из многих примеров приведем синтез β -каротина [521]:



Аналогичным образом илidy фосфора взаимодействуют со связями C=O кетонов [522], изоцианатов [523] и некоторых [524] ангидридов и имидов, а также со связями N=O нитрозо-групп и связями C=N иминов [525] (см. схему на с. 408).

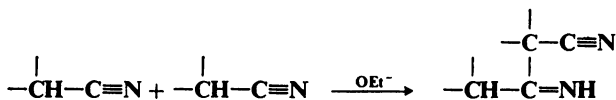
Илidy фосфора реагируют с диоксидом углерода, давая выделяемые соли **64** [526], которые либо гидролизуются до карбоновых кислот **65** (таким путем осуществляется превращение $\text{RR}'\text{CHX} \rightarrow \text{RR}'\text{CHCOOH}$), либо (если ни R, ни R' не являются водородами) димеризуются в аллены.



OS, V, 361, 390, 499, 509, 547, 751, 949, 985; 53, 104.

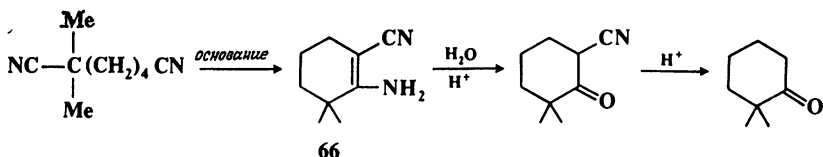
16-48. Реакция Торпа.

N-Гидро-C-(α-цианоалкил)-присоединение



В реакции Торпа происходит присоединение α-атома углерода одной молекулы нитрила к атому углерода группы CN другой молекулы так, что реакция оказывается аналогичной альдольной конденсации (реакция 16-40). Связь C=NH, конечно, может подвергаться гидролизу (реакция 16-2), поэтому таким способом можно получать β-кетонитрилы. Внутримолекулярный вариант этой реакции носит название реакции Торпа — Циглера [527]. Это удобный метод получения больших

циклов. Высокие выходы достигаются при синтезе циклов, содержащих от 5 до 8 атомов, затем они падают почти до нуля для 9—13-членных колец и вновь возрастают для циклов, состоящих из 14 и более атомов при использовании метода большого разбавления. Продуктом реакции Торпа — Циглера является не имин, а таутомерный енамин, например 66, который



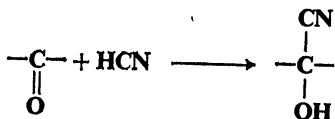
при желании можно гидролизовать до α -цианокетона (реакция 16-2); последний в свою очередь может гидролизоваться и декарбоксилироваться (реакции 16-5 и 12-39). К нитрилам присоединяются и другие активные соединения [528].

OS, 53, 98.

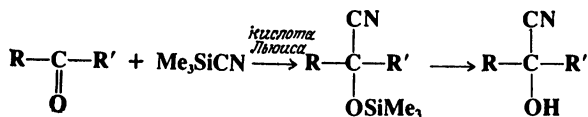
К. Другие нуклеофилы с углеродным центром

16-49. Образование цианогидринов.

О-Гидро-С-циано-присоединение



При присоединении HCN к альдегидам и кетонам образуются цианогидрины [529]. Эта реакция обратима. Для альдегидов и алифатических кетонов равновесие смещено вправо; следовательно, реакция вполне осуществима, кроме случаев таких стерически затрудненных кетонов, как диизопропилкетон. Однако кетоны типа ArCOR дают низкие выходы, а реакцию с ArCOAr провести не удастся потому, что равновесие сильно сдвинуто влево. В случае ароматических альдегидов наблюдается конкуренция с бензоиновой конденсацией (реакция 16-55). α, β -Ненасыщенные альдегиды и кетоны конкурентно вступают в реакцию 1,4-присоединения (реакция 15-25). Малоактивные кетоны, такие, как ArCOR , можно превратить в цианогидрины действием цианида диэтилалюминия Et_2AlCN (см. OS, 52, 96) или косвенно с помощью цианотриметилсилана Me_3SiCN в присутствии кислоты Льюиса [530] с последующим гидролизом получающегося О-триметилсилилцианогидрина [531]:



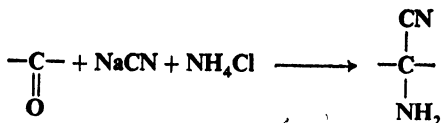
Часто цианид-ионом обрабатывают продукт присоединения бисульфита, и тогда это реакция нуклеофильного замещения. Этот метод особенно полезен в случае ароматических альдегидов, поскольку он позволяет избежать конкуренции бензоиновой конденсации. При желании цианогидрин можно гидролизовать *in situ* до соответствующей α -гидроксикислоты. Эта реакция играет важную роль в методе Килиани—Фишера удлинения углеродной цепи сахаров.

Присоединение идет по нуклеофильному механизму, и на деле нуклеофилом является CN^- , поэтому скорость реакции возрастает при добавлении основания [532]. Это было продемонстрировано Лэпвортом в 1903 г., и, следовательно, представляет собой один из первых механизмов органических реакций, ставших известными [533].

OS, I, 336; II, 7, 29, 387; III, 436; IV, 58, 506; 52, 96; 60, 14, 126. Обратную реакцию см.: OS, III, 101.

16-50. Синтез Штреккера.

Циано,амино-де-оксо-дизамещение



α -Аминонитрилы синтезируют в одну стадию при обработке альдегида или кетона цианидом натрия и хлоридом аммония. Этот метод называется *синтезом Штреккера** и является частным случаем реакции Мэнниха (реакция 16-16). Поскольку группа CN легко гидролизуетсЯ до кислоты, то реакция может служить удобным методом синтеза α -аминокислот. Реакция также проводилась с помощью смеси $\text{NH}_3 + \text{HCN}$ и NH_4CN . Вместо солей аммония можно брать соли первичных или вторичных аминов, что приведет к N-замещенным и N,N-дизамещенным α -аминонитрилам. Действие цианида натрия и соли амина на *формальдегид* известно как *цианометилирование* амина. В отличие от реакции 16-49 синтез Штреккера осуществим как с алифатическими, так и с ароматическими кетонами.

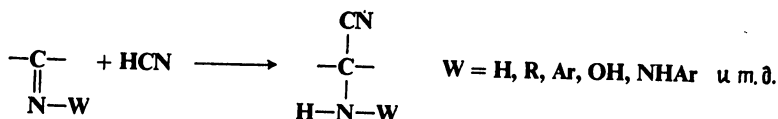
* Синтезом Штреккера называется реакция альдегидов и кетонов с HCN и NH_4OH . Реакция с NaCN и NH_4Cl называется *реакцией Зелинского*.— Прим. ред.

Возможны два пути реакции. Вначале может образоваться цианогидрин, а затем происходит нуклеофильное замещение (т. 2, реакция 10-48), либо в первую очередь идет присоединение аммиака или амина, дающее амин (реакция 16-13), к которому и присоединяется цианид натрия (реакция 16-51) [534].

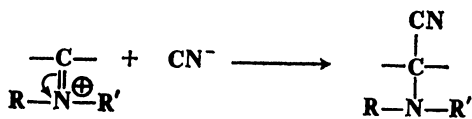
OS, I, 21, 355; III, 66, 84, 88, 275; IV, 274; V, 437; 58, 101.

16-51. Присоединение HCN к связям C=N и C≡N.

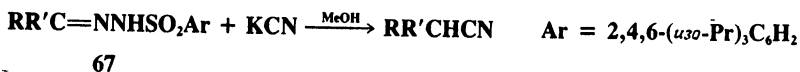
N-Гидро-С-циано-присоединение



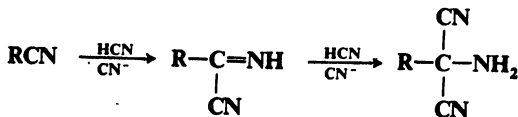
HCN присоединяется к иминам, основаниям Шиффа, гидразонам, оксима и другим аналогичным соединениям. Цианид-ион присоединяется к иминиевым ионам [267]:



Присоединение цианида калия к триизопропилбензолсульфогидразонам **67** представляет собой косвенный метод осуществления превращения $\text{RR}'\text{CO} \rightarrow \text{RR}'\text{CHCN}$ [535]. Реакция хорошо идет с гидразонами алифатических альдегидов и кетонов.



HCN присоединяется также к связи C≡N, давая иминонитрилы или α-аминомалонитрилы [536].

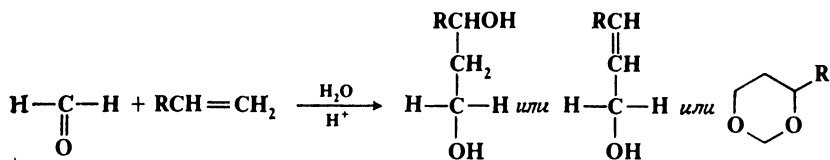


OS, V, 344. См. также: OS, V, 269.

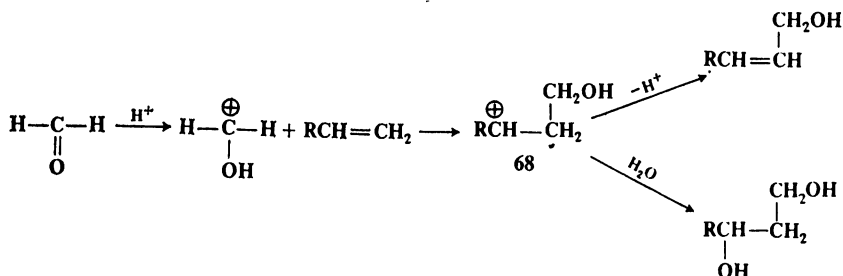
16-52. Присоединение AgH к связям C=O, C=N и C≡N.

Эти реакции рассмотрены при обсуждении реакции ароматического замещения: см. т. 2, реакции 11-18, 11-22—11-27, 11-29 и 11-30.

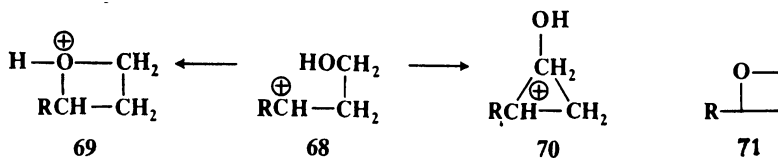
16-53. Реакция Принса.



Присоединение олефинов к формальдегиду в присутствии кислотных [537] катализаторов называется *реакцией Принса* [538]. Возможно образование трех продуктов, а какой из них будет доминирующим, зависит от природы олефина и условий реакции. При образовании в качестве продукта 1,3-диолов или производных диоксана [539] реакция включает присоединение к связи как $\text{C}=\text{C}$, так и $\text{C}=\text{O}$. Обе реакции являются электрофильной атакой на двойные связи. Вначале кислота протонирует группу $\text{C}=\text{O}$, а получающийся карбокатион атакует связь $\text{C}=\text{C}$:



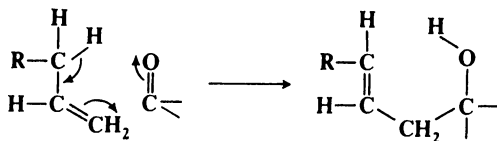
Карбокатион **68** может либо терять протон, давая олефин, либо присоединять воду, что приводит к диолу [540]. Предполагается, что карбокатион **68** стабилизирован взаимодействием с соседней группой, причем заряд делокализуется с участием либо атома кислорода [541], либо атома углерода [542] (структуры **69** и **70** соответственно). Такая стабилизация была постулирована для объяснения того факта, что с 2-бутенами [543] и циклогексенами происходит *анти*-присоединение. Атака воды с тыла на



трех- или четырехчленное кольцо объясняет такой результат. Получены и другие продукты, образование которых объясняется участием **69** и **70** [541, 542]. Дополнительное доказательство в пользу промежуточного образования **69** заключается в том, что оксетаны **71** в условиях проведения реакции (когда при протонировании **71** получается **69**) дают такое же распределение продуктов, как и соответствующие алкены [544]. Аргумент против промежуточного участия **69** и **70** сводится к тому, что не все алкены проявляют упоминавшуюся выше стереоселективность в отношении *анти*-присоединения. На деле стереохимия реакций оказывается весьма сложной; имеются сообщения о *син*- и *анти*-процессах, а также о нестереоселективных реакциях реагентов различной природы в различных условиях реакции [545]. Поскольку присоединение к связи $C=C$ носит электрофильный характер, то при введении в молекулу алкильных заместителей реакционная способность олефина возрастает, а присоединение следует правилу Марковникова. Диксаноxyвые производные могут образоваться в результате реакции 1,3-диола с формальдегидом [546] (реакция 16-6) или взаимодействия карбокатиона **68** с формальдегидом; возможна даже реакция олефина с димером формальдегида $HOCH_2OCH_2^+$ [547].

Кислоты Льюиса, например $SnCl_4$, также катализируют реакцию, и в этом случае к олефину присоединяется частица, имеющая следующий вид: $H_2C^{\oplus}-O-\overset{\oplus}{Sn}Cl_4$ [548]. Реакция катализируется также пероксидами, и в таком случае, по-видимому, реализуется свободнорадикальный путь реакции.

В реакцию вводились также другие альдегиды и даже кетоны, но без катализатора при нагревании [549]. В реакцию вступают такие активные альдегиды и кетоны, как хлораль и ацетоуксусный эфир. При этом в качестве продукта получается β -гидроксиолефин, для образования которого постулирован механизм с циклическим переходным состоянием [550]:

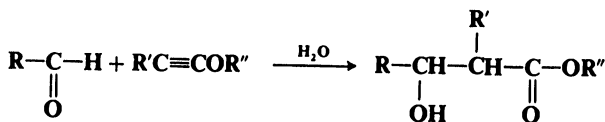


Эта реакция обратима, и подходящие β -гидроксиолефины можно расщепить при нагревании (т. 4, реакция 17-46). Есть указания на то, что и реакция расщепления проходит через циклический механизм (т. 4, реакция 17-47), а по принципу микроскопической обратимости и механизм присоединения дол-

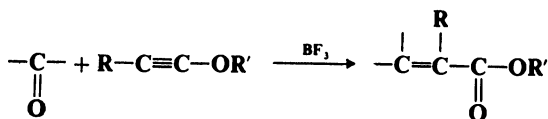
жен быть таким же [551]. Отметим, что эта реакция является аналогом енового синтеза (реакция 15-16). Взаимодействие удастся провести и с неактивированными альдегидами (алифатическими и ароматическими) в присутствии таких кислот Льюиса, как хлорид диметилалюминия Me_2AlCl [552] или дихлорид этилалюминия [553, 554].

OS, IV, 786.

16-54. Присоединение соединений, содержащих тройную связь.
О-Гидро-С-(α -алкоксикарбонилалкил)-присоединение



Альдегиды и вода присоединяются к алкинильным простым эфирам, давая β -гидроксизамещенные сложные эфиры [555]. В реакцию вступают только альдегиды, но выход продукта быстро снижается по мере роста углеродной цепи реагента [556]. Чаще всего используют формальдегид. Если алкинильный простой эфир обрабатывают карбонильным соединением в отсутствие воды, но в присутствии BF_3 получается α,β -ненасыщенный сложный эфир [557]:



Эта реакция имеет значительно более общий характер, и в качестве карбонильного соединения можно использовать альдегиды, кетоны, сложные эфиры или амиды.

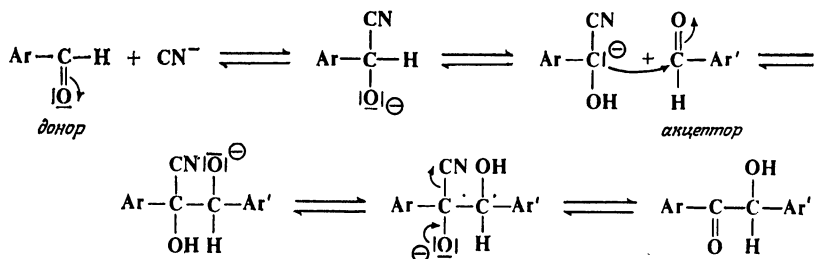
16-55. Бензоиновая конденсация.



При обработке некоторых альдегидов цианид-ионами по реакции, называемой *бензоиновой конденсацией*, образуются *бензоины*. Конденсацию можно рассматривать как реакцию, включающую присоединение одной молекулы альдегида

к группе $C=O$ другой молекулы. Реакцию можно провести только с ароматическими альдегидами, да и то не со всеми [558], а также с глиоксалями $RCOCHO$. Две молекулы альдегида, по-видимому, выполняют различные функции. Та молекула, которая не содержит связи $C-H$ в продукте, называется *донором*, поскольку она отдает свой водород атому кислорода другой молекулы — *акцептора*. Некоторые альдегиды способны выполнять лишь одну из этих функций, и поэтому не могут давать гомоконденсации, хотя вступают в реакцию с другим альдегидом. Например, *n*-диметиламинобензальдегид не может быть акцептором, а только лишь донором. Поэтому он не дает гомоконденсации, но вступает в реакцию с бензальдегидом, который может выполнять обе функции, но является более активным акцептором, чем донором.

Ниже представлен общепринятый механизм, который был предложен Лэпвортом в 1903 г. [560]:



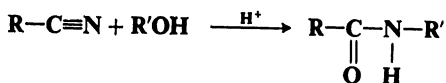
Эта реакция обратима. Ключевая стадия — потеря альдегидом протона — осуществима, поскольку кислотность связи $C-H$ возрастает в результате электроноакцепторного действия группы CN . Таким образом, цианид-ион оказывается высокоспецифичным катализатором для этой реакции, поскольку обладает уникальной способностью выполнять сразу три функции: 1) он действует как нуклеофил; 2) его электроноакцепторные свойства способствуют потере протона альдегидом; 3) осуществив первые две функции, он затем выступает в качестве уходящей группы. Некоторые соли тиазолия также могут катализировать реакцию [561]. В этом случае можно использовать и алифатические альдегиды [562] (получающиеся продукты называются *ацилоинами*), а смеси алифатических и ароматических альдегидов дают смешанные α -гидроксикетоны [563].

16.2. Реакции, в которых атом углерода присоединяется к гетероатому

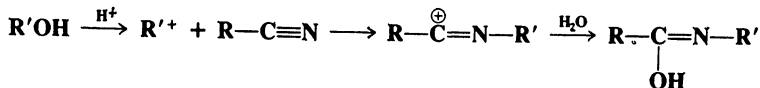
А. Присоединение кислорода к углероду

16-56. Реакция Риттера.

N-Гидро,N-алкил-C-оксо-диприсоединение

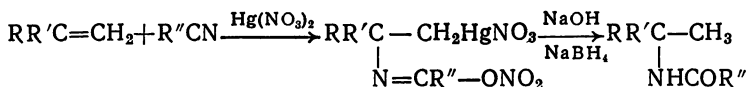


Спирты можно присоединять к нитрилам также иным образом, чем по реакции 16-9. В описываемой реакции спирт под действием сильной кислоты превращается в карбокатион, который присоединяется к отрицательному атому азота, а вода — к атому углерода:



Первоначально образующийся продукт таутомеризуется в N-алкиламид. В реакцию вступают только спирты, дающие достаточно стабильные карбокатионы (вторичные, третичные, бензильные и т. д.); первичные спирты не реагируют. Карбокатион не обязательно генерировать из спирта, его можно получать протонированием олефинов или из других источников. Все эти реакции носят название *реакции Риттера* [564]. HCN также вступает в реакцию, давая в качестве продуктов формамиды. Поскольку амиды (и особенно формамиды) легко гидролизуются до аминов, то реакция Риттера служит методом осуществления превращения $\text{R}'\text{OH} \rightarrow \text{R}'\text{NH}_2$ (см. т. 2, реакцию 10-48) и алкен $\rightarrow \text{R}'\text{NH}_2$ (см. реакцию 15-8) в тех случаях, когда R' способен образовывать относительно стабильный карбокатион. Реакция особенно полезна для синтеза третичных алкиламинов, поскольку альтернативных путей получения таких соединений немного. Реакцию можно распространить и на спирты, не способные давать стабильные карбокатионы (например, 1-деканол), путем обработки спирта $\text{Ph}_2\text{CCl}^+ \text{SbCl}_6^-$ или другой аналогичной солью в нитриле в качестве растворителя [565].

Олефины типа $\text{RCH}=\text{CHR}'$ и $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$ присоединяются к нитрилам в присутствии нитрата ртути, давая после обработки боргидридом натрия такие же амиды, как и получаемые по реакции Риттера [566]. Преимущество этого метода заключается в том, что он позволяет избежать применения сильных кислот.



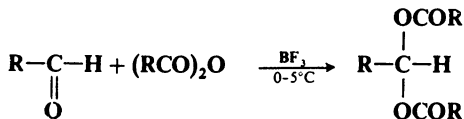
В двух других методах вместо спиртов используют алкил-галогениды: $\text{RCN} + \text{R}'\text{X} \rightarrow \text{RCONHR}'$. В одном из них первичный, вторичный или третичный галогенид (X может быть любым из четырех галогенов) обрабатывают гексафторофосфатом нитрозония NOPF_6 в нитриле в качестве растворителя [567]. По крайней мере в некоторых случаях, интермедиатами являются карбокатионы (получающиеся по реакции $\text{RX} + \text{NO}^+ \rightarrow \text{R}^+ + \text{NOX}$). В другом методе первичные или вторичные бромиды или иодиды взаимодействуют с нитрилами в присутствии мелкодисперсного KOH и *трет*-BuOH [568].

Применение реакции Риттера к цианамидам RNHCN приводит к мочевинам $\text{RNHCONHR}'$ [569].

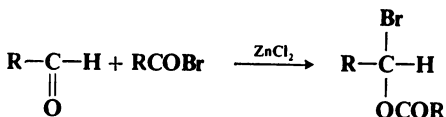
OS, V, 73, 471.

16-57. Ацилирование альдегидов и кетонов.

О-Ацил-С-ацилокси-присоединение

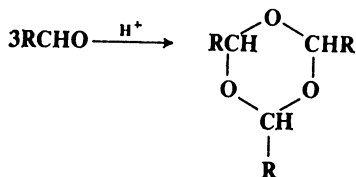


Альдегиды превращаются в *ацилалли* при действии ангидридов в присутствии BF_3 , других кислот Льюиса [570], протонных кислот [571] или PCl_3 [572]. Обычно в реакцию не удается ввести кетоны, хотя сообщается об исключениях, когда в качестве реагента используют трихлороуксусный ангидрид, который дает ацилалли в реакции с кетонами без катализатора [573]. По аналогичной реакции к альдегидам и кетонам присоединяются фрагменты ацилбромидов при действии этих соединений в присутствии ZnCl_2 [574]:



OS, IV, 489.

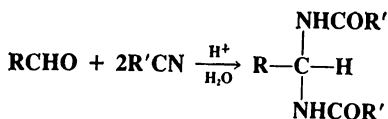
16-58. Присоединение альдегидов к альдегидам.



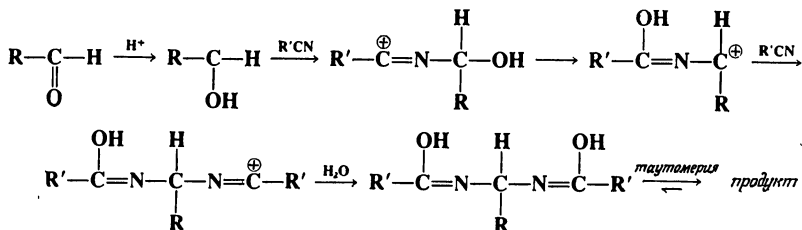
В условиях кислотного катализа низшие альдегиды присоединяются друг к другу, давая циклические ацетали, чаще всего тримеры [575]. Циклический тример формальдегида называется *триоксан*, а ацетальдегида — *паральдегид*. В определенных условиях удается получить тетрамеры [576] или димеры. Полимеризация альдегидов может давать и линейные молекулы, но при этом необходимо присутствие небольших количеств воды для образования полуацетальных групп на концах цепи. Линейный полимер, полученный из формальдегида, называется *параформальдегидом*. Так как тримеры и полимеры альдегидов представляют собой ацетали, они устойчивы к щелочам, но гидролизуются под действием кислот. Поскольку формальдегид и ацетальдегид имеют низкие температуры кипения, часто удобно использовать их в виде тримеров и полимеров.

16-59. Присоединение альдегидов к нитрилам.

Бис(ациламино)-де-оксо-дизамещение

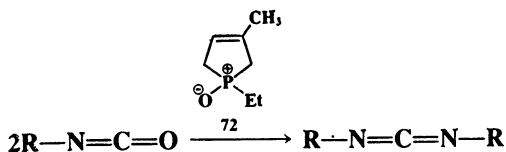


В присутствии кислот 2 моля нитрила присоединяются к 1 молю альдегида, давая *аминали* [577]. Реакция применима только к альдегидам, не содержащим атом водорода в α -положении. По-видимому, реакция протекает по следующему механизму:

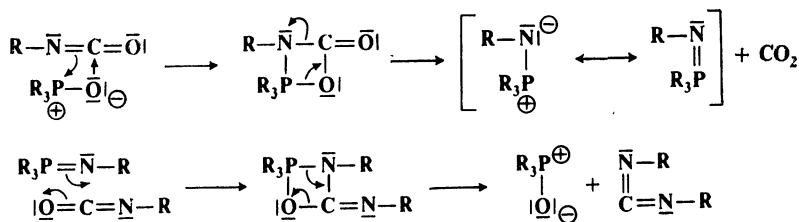


Б. Присоединение азота к углероду

16-50. Присоединение изоцианатов к изоцианатам.



Обработка изоцианатов 3-метил-1-этил-3-фосфолен-1-оксидом (72) представляет собой полезный метод синтеза карбодимидов [578] с хорошими выходами [579]. Это не простое присоединение одной молекулы изоцианата к другой, поскольку реакция имеет первый порядок по изоцианату и первый по катализатору. Предложен следующий механизм (катализатор изображен как $\text{R}_3\text{P}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$) [580]:

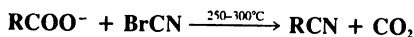


Скорость реакции определяется первыми двумя стадиями. В соответствии с этим механизмом, одна молекула изоцианата присоединяется к группе $\text{C}=\text{O}$, а другая — к группе $\text{C}\equiv\text{N}$. Доказательства этого заключаются в том, что эксперименты с использованием меченого кислорода ^{18}O показали, что каждая получающаяся молекула CO_2 содержит один атом кислорода из изоцианата и один — из фосфолоксида [581]; именно это и предсказывается приведенным механизмом. В реакции оказались эффективными также некоторые другие катализаторы [582].

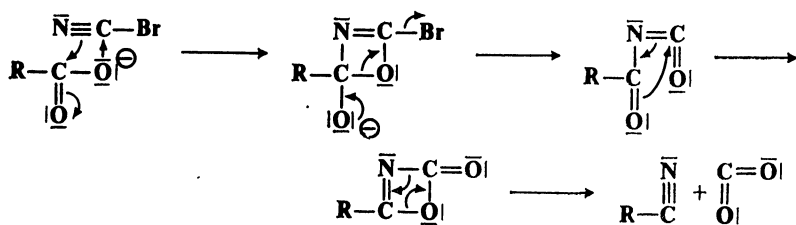
OS, V, 501.

16-61. Превращение солей карбоновых кислот в нитрилы.

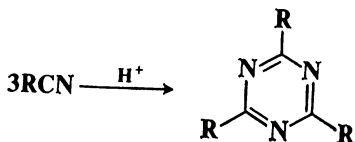
Нитрило-де-оксидо, оксо-тризамещение



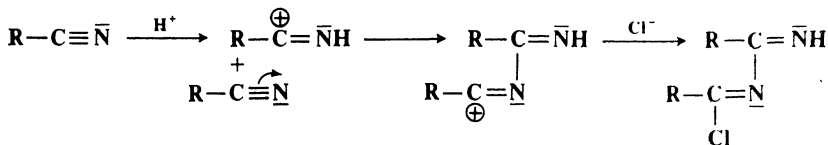
Соли алифатических или ароматических карбоновых кислот можно превратить в соответствующие нитрилы при нагревании с BrCN или ClCN . На основании приведенной схемы можно сделать вывод о том, что это реакция замещения, но в действительности это не так. При использовании меченого $\text{R}^{14}\text{COO}^-$ метка оказывалась в нитриле, а не в CO_2 [583], и, кроме того, оптическая активность группы R в этих реакциях сохраняется [584]. Из реакционной смеси удастся выделить ацилизотиоцианат $\text{RCN}=\text{C}=\text{O}$; на основании этого предложен следующий механизм [583]:

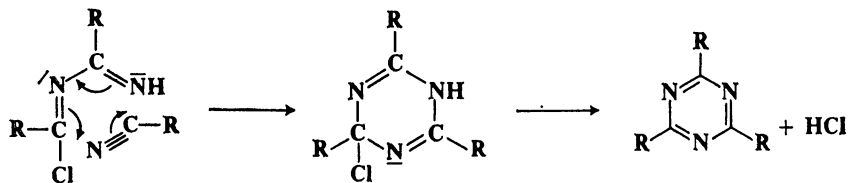


16-62. Тримеризация нитрилов.



Нитрилы тримеризуются под действием различных кислот, оснований или других катализаторов [585]. Чаще всего для этой цели применяют HCl , и тогда эта реакция аналогична реакции 16-58. Однако большинство нитрилов, имеющих водород в α -положении, не вступают в реакцию. Из смесей нитрилов можно получить смешанные триазины [586]. Механизм реакции при действии HCl может быть следующим:



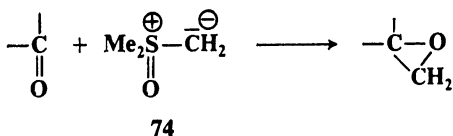


Интерmediаты типа 73 были выделены.
OS, III, 71.

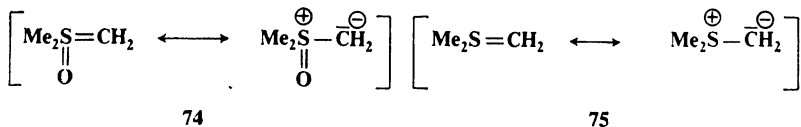
В. Присоединение углерода к углероду

Реакции этой группы (16-63—16-66) представляют собой циклоприсоединение.

16-63. Образование эпоксидов из альдегидов и кетонов.

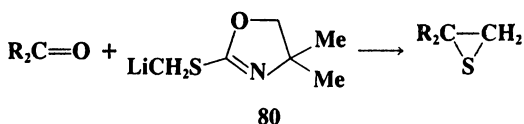


Альдегиды и кетоны с высокими выходами превращаются в эпоксиды [587] при взаимодействии с такими илидами серы, как диметилхлорсульфонийметид (74) или диметилсульфонийметид (75) [588]. В большинстве случаев более удобным оказывается реагент 74, поскольку илид 75 менее стабилен, и его необ-

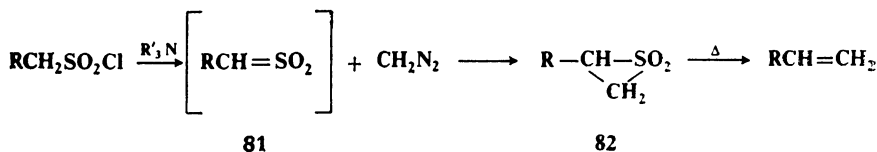


ходимо использовать сразу после получения, тогда как соединение 75 можно хранить несколько дней при комнатной температуре. Однако если существует возможность образования диастереомерных эпоксидов, то реагент 75 обычно атакует с более затрудненной, а реагент 74 — с менее затрудненной стороны. Так, *трет*-бутилциклогексанон при действии 74 дает исключительно продукт 77, а при действии 75 образуется главным образом продукт 76 [589]. Другое различие в поведении реагентов 74 и 75 заключается в том, что в реакции с α,β -ненасыщенными кетонами 74 дает только циклопропаны (реакция 15-49), тогда как 75 приводит к образованию оксирана. Для переноса групп

модействуют с диазоалканами, давая эписульфиды [604]. Тиокетоны превращаются в эписульфиды и под действием илидов серы [589]. Известно несколько методов превращения обычных альдегидов и кетонов в эписульфиды с удлинением углеродной цепи на один атом, например нагревание с металлизированным 2-(алкилтио)-2-оксазолином (80) [605]:



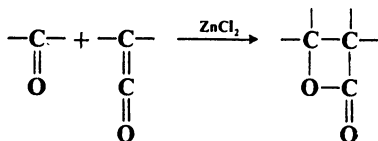
Алкансульфохлориды при обработке диазометаном в присутствии основания (обычно третичного амина) дают эписульфоны 82 [606]. Основание отщепляет HCl от сульфогалогенида, что приводит к высокореакционноспособному сульфену 81 (т. 4,



реакция 17-15), который затем присоединяет CH_2 . При нагревании эписульфон теряет SO_2 (т. 4, реакция 17-25), поэтому реакция может служить методом осуществления превращения $RCH_2SO_2Cl \rightarrow RCH=CH_2$ [607].

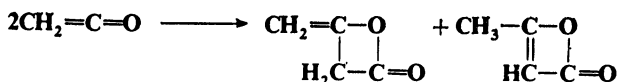
OS, V, 231, 877.

16-65. Образование β-лактонов и оксетанов.



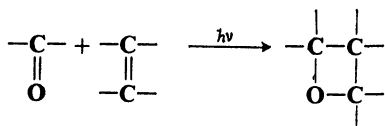
Альдегиды, кетоны и хиноны реагируют с кетенами, давая β-лактоны, причем чаще всего для этой цели используется дифенилкетен [608]. Реакция катализируется кислотами Льюиса, и в их отсутствие большинство кетенов не дают аддуктов, поскольку последние разлагаются при высоких температурах, необходимых для проведения реакции без катализатора. При присоединении кетена к хлоралю Cl_3CCHO в присутствии хирального катализатора — (+)-хинидина — с 98 %-ной энантио-

мерной чистотой получен (S)-β-лактон [609]. Одна молекула кетена может присоединяться к другой:



Эта димеризация происходит настолько быстро, что кетен не дает β-лактонов с альдегидами и кетонами, за исключением тех случаев, когда реакция проводится при низкой температуре. Другие кетены димеризуются медленнее, и в качестве основного продукта димеризации получается не β-лактон, а циклобутенон (см. реакцию 15-48). Однако долю кетена, димеризующегося в β-лактон, можно увеличить, добавляя катализаторы, например триэтиламин или триэтилфосфит $(\text{EtO})_3\text{P}$ [610]. 1,1-Диалкоксиалкены (ацетали кетенов) $\text{R}_2\text{C}=\text{C}(\text{OR}')_2$ присоединяются к альдегидам и кетонам в присутствии ZnCl_2 , давая соответствующие оксетаны [611]. Оксетаны получены также из кетенов при действии иона $\text{MeSO}(=\text{NTs})\text{CH}_2^-$ [612].

Простые альдегиды и кетоны присоединяются к олефинам при УФ-облучении, приводя к оксетанам. Эта реакция, назы-

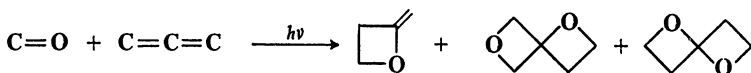


ваемая реакцией Патерно — Бюхи [613], аналогична фотохимической димеризации олефинов, обсуждавшейся при рассмотрении реакции 15-48. В общем случае механизм включает присоединение карбонильного соединения в возбужденном состоянии к олефину в основном состоянии во многих случаях с промежуточным участием эксиплекса [614] (см. реакцию 15-51). Показано, что с образованием оксетанов к олефинам присоединяются молекулы как в синглетном (S_1) [615], так и в n, π^* -триплетном [616] состоянии. Спектрально обнаружен диради-

кальный интермедиат $\begin{array}{c} \cdot \\ | \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}-\dot{\text{C}}- \\ | \quad | \quad | \end{array}$ [617]. Выходы продуктов

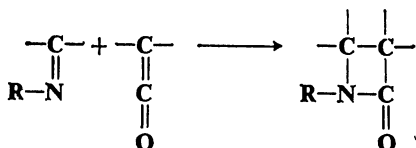
в реакции Патерно — Бюхи изменяются в широких пределах от очень низких до довольно высоких (80—90 %). Побочно происходит несколько реакций. Если реакция протекает через триплетное состояние, то в общем случае она может быть успешной только тогда, когда энергия триплетного состояния алкена сравнима или выше, чем та же величина для карбонильного соединения. В противном случае может происходить передача энергии от возбужденного состояния карбонильной группы

к алкену, находящемуся в основном состоянии (триплет-триплетная фотосенсибилизация, см. т. 1, разд. 7.6). В большинстве случаев реакция хинонов с алкенами идет нормально, приводя к оксетанам, но другие α,β -ненасыщенные кетоны обычно предпочтительно дают циклобутан (реакция 15-48). При фотохимическом присоединении альдегидов и кетонов к алленам получаются соответствующие алкилиденоксетаны и диоксаспирозодинения [618]:

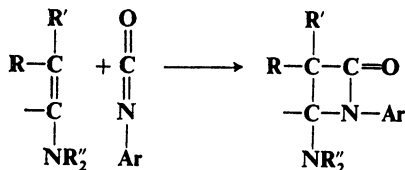


OS, III, 508; V, 456. Обратную реакцию см.: OS, V, 679.

16-66. Образование β -лактамов.



Кетены присоединяются к иминам, давая β -лактамы [619]. Реакцию обычно проводят с кетенами типа $R_2C=C=O$. Реакция не приводит к успеху с соединениями типа $RHC=C=O$, кроме тех случаев, когда эти соединения генерируют *in situ* путем разложения диазокетона (перегруппировка Вольфа; т. 4, реакция 18-9) в присутствии енамина. Реакция проведена и с самим кетеном, но более обычный путь реакции для этого реагента состоит в присоединении к енаминному таутомеру субстрата. Из тиокетенов $R_2C=C=S$ получаются β -тиолактамы [620]. Как и аналогичные реакции циклоприсоединения кетенов к олефинам (реакция 15-48), большинство из этих процессов, по-видимому, идут по дионному механизму (см. описание реакции 15-48) [621]. β -Лактамы синтезированы и иным образом — присоединением енаминов к изоцианатам [622]:



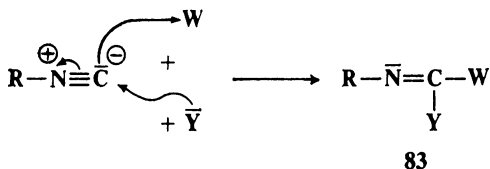
Высокореакционноспособный хлоросульфоизоцианат [623] $ClSO_2NCO$ образует β -лактамы даже с неактивированными ал-

кенами [624], а также с алленами [625], сопряженными диенами [626] и циклопропенами [627].

OS, V, 673.

16.3. Присоединение к изонитрилам [628]

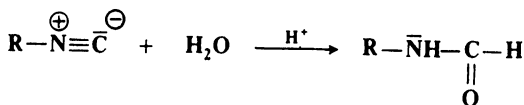
Присоединение к изонитрилам $R-\overset{\oplus}{N}\equiv\overset{\ominus}{C}$ — это не просто реакция, в которой частица с электронной парой присоединяется к одному атому, а частица без электронной пары — к другому, как происходит в большинстве реакций присоединения к двойным и тройным связям, обсуждавшихся в этой главе и гл. 15. В этих реакциях и электрофил, и нуклеофил *присоединяются к атому углерода*. Никакие частицы не присоединяются к атому азота, который однако теряет свой положительный заряд за счет перехода к нему пары электронов от тройной связи:



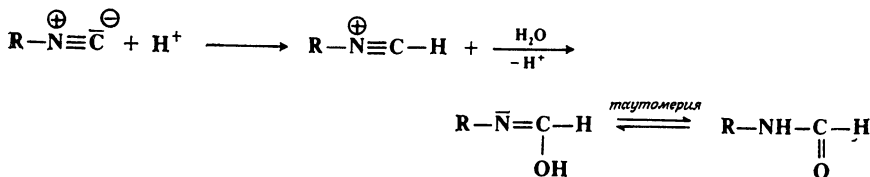
В большинстве рассматриваемых ниже реакций, соединение 83 вступает в дальнейшее взаимодействие, поэтому обычно получается продукт типа $R-\bar{N}H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$. См. также т. 4, реакцию 19-31.

16-67. Присоединение воды к изонитрилам.

1/N,2/C-Дигидро-2/C-оксо-диприсоединение



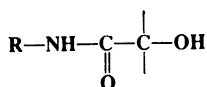
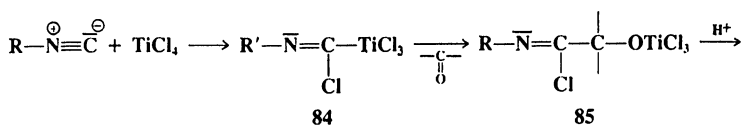
Формамиды можно синтезировать кислотно-катализируемым присоединением воды к изонитрилам. По-видимому, реакция идет по следующему механизму [629]:



Этот продукт, вероятно, получается по реакции между карбоновой кислотой, изонитрилом и *имином*, образующимся из альдегида или кетона и аммиака или первичного амина. Использование в качестве кислотной компоненты N-замещенной аминокислоты или пептида и (или) изонитрила, содержащего C-защищенную карбоксильную группу, позволяет применять эту реакцию в синтезе пептидов [631].

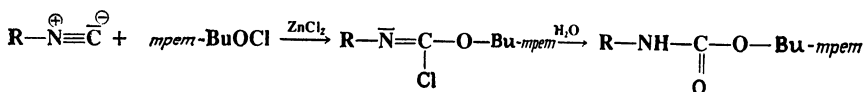
Вместо карбоновой кислоты в реакцию Уги с изонитрилом, альдегидом или кетоном и аммиаком или амином можно вводить различные УН, например H_2O , HN_3 , HNCO .

По модификации реакции Пассерини изонитрилы обрабатывают TiCl_4 , что приводит к аддуктам 84, присоединяющимся к альдегидам и кетонам с образованием 85, которые гидролизуются до α -гидроксиамидов [632]:

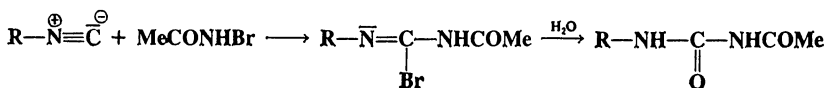


16-70. Присоединение О- и N-галогенидов к изонитрилам.

1/N-Гидро-2/С-бутокси,2/С-оксо-диприсоединение



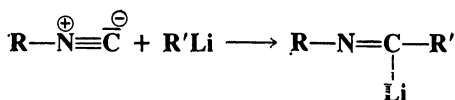
1/N-Гидро-2/С-ациламино,2/С-оксо-диприсоединение



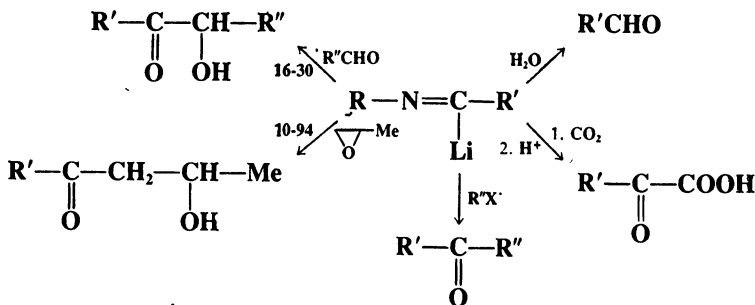
Алкилгипохлориты и N-галогенамиды присоединяются к изонитрилам, давая после гидролиза карбаматы и N-ацилмочевины (уреиды) соответственно [633].

16-71. Образование металлизированных альдиминов.

1/1/Литио-алкил-присоединение



Изонитрилы, содержащие α -атом водорода, взаимодействуют с алкиллитиевыми соединениями, а также с реактивами Гриньяра, давая литиевые (или магниевые) альдимины [634]. Эти металлированные альдимины представляют собой нуклеофилы с многообразными свойствами и взаимодействуют с различными субстратами следующим образом (см. также т. 4, реакцию 18-27):



Эта реакция, следовательно, представляет собой метод превращения металлоорганического соединения $\text{R}'\text{M}$ в альдегид $\text{R}'\text{CHO}$ (см. также т. 2, реакцию 12-31), α -кетокислоту [635], кетон $\text{R}'\text{COR}$ (см. также т. 2, реакцию 12-31), α -гидрокси- или β -гидроксикетон. В каждом случае связь $\text{C}=\text{N}$ гидролизуеться до $\text{C}=\text{O}$ (реакция 16-2).

OS, 51, 31.

ЛИТЕРАТУРА И ПРИМЕЧАНИЯ

1. Обсуждение см.: *Jencks*, *Prog. Phys. Org. Chem.*, **2**, 63—188 (1964).
2. Обзоры по тиокетонам см.: *Ohno*, in: *Oae*, *Organic Chemistry of Sulfur*, pp. 189—229, Plenum, New York, 1977; *Mayer*, in: *Janssen*, *Organosulfur Chemistry*, pp. 219—240, Interscience, New York, 1967; *Campaigne*, in: *Patai*, *The Chemistry of the Carbonyl Group*, pt. 1, pp. 917—959, Interscience, New York, 1966; *Mayer*, *Morganstern*, *Fabian*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **3**, 227—286 (1964) [*Angew. Chem.*, **76**, 157—167].
3. *Beak*, *Worley*, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 597 (1972). Некоторые другие примеры приведены в работах: *Schaumann*, *Walter*, *Chem. Ber.*, **107**, 3562 (1974); *Ohno*, *Nakamura*, *Shizume*, *Oka*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **50**, 1003 (1977); *Metzner*, *Vialle*, *Vibet*, *Tetrahedron*, **34**, 2289 (1978).
4. Обсуждение этих правил см.: *Eliel*, *The Stereochemistry of Carbon Compounds*, pp. 68—74, McGraw-Hill, New York, 1962 (есть русский перевод: *Илиел Э.* *Стереохимия соединений углерода*. Пер. с англ.—М.: Мир, 1965). Обзоры по стереохимии реакций присоединения к карбонильным соединениям: *Bartlett*, *Tetrahedron*, **36**, 2—72 (1980), pp. 22—28; *Ashby*, *Laemmle*, *Chem. Rev.*, **75**, 521—546 (1975); *Goller*, *J. Chem. Educ.*, **51**, 182—185 (1974); *Toromanoff*, *Top. Stereochem.*, **2**, 157—198 (1967); *Камерницкий*, *Ахрем.*—Усп. хим., 1961, **30**, с. 142—183 [последний обзор опубликован также в журнале *Tetrahedron*, **18**, 705—750 (1962)].

5. Примеры см.: *Kaplan*, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1833 (1966); *Urry*, *Nishihara*, *Niu*, J. Org. Chem., **32**, 347 (1967); *Maruyama*, *Taniuchi*, *Oka*, Bull. Chem. Soc. Japan, **47**, 712 (1974); *Drew*, *Kerr*, Int. J. Chem. Kinet., **15**, 281 (1983).
6. Обсуждение кислотного и основного катализа в этих реакциях см.: *Jencks*, *Gilbert*, Pure Appl. Chem., **49**, 1021—1027 (1977).
7. *Toromanoff*, Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 1190.
8. Обзор, посвященный реакционной способности нитрилов, см.: *Schaefer*, in: *Rapport*, The Chemistry of the Cyano Group, pp. 239—305, Interscience, New York, 1970.
9. *Либерман*, *Васина*.— ЖОХ, **1962**, **32**, с. 3233.
10. Обзоры см.: *Bell*, The Proton in Chemistry, 2nd ed., pp. 183—187, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1973 (есть русский перевод: *Белл Р.* Протон в химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1977); *Adv. Phys. Org. Chem.*, **4**, 1—29 (1966); *Le Hénaff*, Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 4687—4700.
11. *Bell*, *Clunie*, Trans. Faraday Soc., **48**, 439 (1952). См. также: *Bell*, *McDougall*, Trans. Faraday Soc., **56**, 1281 (1960).
12. *Cohn*, *Urey*, J. Am. Chem. Soc., **60**, 679 (1938).
13. Обзор, посвященный хлоралю, см.: *Luknitskii*, Chem. Rev., **75**, 259—289 (1975).
14. Обсуждение см.: *Schulman*, *Bonner*, *Schulman*, *Laskovics*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 3793 (1976).
15. Обзор реакций присоединения к фторированным кетонам см.: *Gambaryan*, *Rokhlin*, *Zeifman*, *Ching-Yun*, *Knunyants*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **5**, 947—956 (1966) [*Angew. Chem.*, **78**, 1008—1017].
16. Другие примеры см.: *Krois*, *Langer*, *Lehner*, Tetrahedron, **36**, 1345 (1980); *Krois*, *Lehner*, Monatsh. Chem., **113**, 1019 (1982).
17. *Turro*, *Hammond*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1028 (1967); *Schaafsma*, *Steinberg*, *de Boer*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, **86**, 651 (1967). Обзор, посвященный химии циклопропанона, см.: *Wasserman*, *Clark*, *Turley*, Top. Curr. Chem., **47**, 73—156 (1974).
18. *Bell*, *Rand*, *Wynne-Jones*, Trans. Faraday Soc., **52**, 1093 (1956); *Pocker*, Proc. Chem. Soc., **1960**, 17; *Ogata*, *Kawasaki*, in: *Zabicky*, The Chemistry of the Carbonyl Group, vol. 2, pp. 3—11, Interscience, New York, 1970; *Funderburk*, *Aldwin*, *Jencks*, J. Am. Chem. Soc., **100**, 5444 (1978).
19. *DePuy*, *Ponder*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4629 (1959).
20. *McKillop*, *Hunt*, *Naylor*, *Taylor*, J. Am. Chem. Soc., **93**, 4918 (1971).
21. *Timms*, *Wildsmith*, Tetrahedron Lett., **1971**, 195. См. также: *McMurry*, *Silvestri*, J. Org. Chem., **40**, 1502 (1975).
22. *Pines*, *Chemerd*, *Kozlowski*, J. Org. Chem., **31**, 3446 (1966).
23. *Alper*, *Edward*, J. Org. Chem., **32**, 2938 (1967).
24. *Barton*, *Lester*, *Ley*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1980**, 1212.
25. *Narayanan*, *Ramaswamy*, *Wadia*, Chem. Ind. (London), **1977**, 454.
26. *Ho*, Synth. Commun., **10**, 465 (1980).
27. *Rao*, *Radhakrishna*, *Singh*, *Bhatnagar*, Synthesis, **1983**, 808.
28. *Sugden*, Chem. Ind. (London), **1972**, 680.
29. *Yukawa*, *Sakai*, *Suzuki*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 2266 (1966).
30. *Bird*, *Diaper*, Can. J. Chem., **47**, 145 (1969).
31. *Corey*, *Richman*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 5276 (1970).
32. *Ho*, *Wong*, J. Org. Chem., **39**, 3453 (1974).
33. *Butler*, *O'Donohue*, Tetrahedron Lett., **1979**, 4583.
34. *Sacks*, *Fuchs*, Synthesis, **1976**, 456.
35. *Attanasi*, *Gasparoni*, *Cazz*, Chim. Ital., **108**, 137 (1978).
36. *Ho*, *Olah*, Synthesis, **1976**, 611.
37. Ссылки на оригинальную литературу см.: *Jiricny*, *Orere*, *Reese*, Synthesis, **1978**, 919.

38. Doyle, Wierenga, Zaleta, J. Org. Chem., 37, 1597 (1972); Doyle, Zaleta, DeBoer, Wierenga, J. Org. Chem., 38, 1663 (1973); Olah, Ho, Synthesis, 1976, 610.
39. См., например: Erickson, Andrulis, Collins, Lungle, Mercer, J. Org. Chem., 34, 2961 (1969).
40. Обзоры по механизмам см.: Bruylants, Feytmants-de Medicis, in: Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, pp. 465—504, Interscience, New York, 1970; Salomaa, in: Patai [2], pt. 1, pp. 199—205.
41. Например, см.: Reeves, J. Am. Chem. Soc., 84, 3332 (1962); Sayer, Conlon, J. Am. Chem. Soc., 102, 3592 (1980).
42. Cordes, Jencks, J. Am. Chem. Soc., 85, 2843 (1963).
43. Обзор, посвященный ионам иминия, см.: Böhme, Haake, Adv. Org. Chem., 9, pt. 1, 107—223 (1976).
44. Hauser, Lednicer, J. Org. Chem., 24, 46 (1959).
45. Stamhuis, Maas, J. Org. Chem., 30, 2156 (1965); Maas, Janssen, Stamhuis, Wynberg, J. Org. Chem., 32, 1111 (1967); Sollenberger, Martin, J. Am. Chem. Soc., 92, 4261 (1970). Обзор реакций гидролиза енаминов см.: Stamhuis, in: Cook, Enamines, pp. 101—113, Marcel Dekker, New York, 1969.
46. Обзор механизмов реакций изоцианатов с различными нуклеофилами см.: Satchell, Satchell, Chem. Soc. Rev., 4, 231—250 (1975).
47. Arnold, Nelson, Verbang, Chem. Rev., 57, 47 (1957).
48. Обзор см.: Noland, Chem. Rev., 55, 137—155 (1955).
49. Hawthorne, J. Am. Chem. Soc., 79, 2510 (1957). Аналогичный механизм, но с небольшими отличиями был предложен ранее в работе: van Tamelen, Thiede, J. Am. Chem. Soc., 74, 2615 (1952). См. также: Sun, Folliard, Tetrahedron, 27, 323 (1971).
50. Feuer, Spinicelli, J. Org. Chem., 42, 2091 (1977).
51. McMurry, Melton, J. Org. Chem., 38, 4367 (1973); McMurry, Acc. Chem. Res., 7, 281—286 (1974), pp. 282—284. См. также: Kirchhoff, Tetrahedron Lett., 1976, 2533.
52. Keinan, Mazur, J. Am. Chem. Soc., 99, 3861 (1977).
53. Olah, Arvanaghi, Vankar, Prakash, Synthesis, 1980, 662.
54. Kornblum, Wade, J. Org. Chem., 38, 1418 (1973).
55. Shechter, Williams, J. Org. Chem., 27, 3699 (1962); Freeman, Yeramyan, J. Org. Chem., 35, 2061 (1970); Freeman, Lin, J. Org. Chem., 36, 1335, (1971); Kornblum, Erickson, Kelly, Henggeler, J. Org. Chem., 47, 4534 (1982).
56. Bartlett, Green, Webb, Tetrahedron Lett., 1977, 331.
57. Olah, Gupta, Synthesis, 1980, 44.
58. Galobardes, Pinnick, Tetrahedron Lett., 1981, 5235. Другой метод см.: Barton, Motherwell, Zard, Tetrahedron Lett., 1983, 5227.
59. McMurry, Melton, Padgett, J. Org. Chem., 39, 259 (1974). Применение синглетного кислорода вместо озона описано в работе: Williams, Unger, Moore, J. Org. Chem., 43, 1271 (1978).
60. Kornblum, Brown, J. Am. Chem. Soc., 87, 1742 (1965). См. также: Cundall, Locke, J. Chem. Soc. (B), 1968, 98; Edward, Tremaine, Can. J. Chem., 49, 3483, 3489, 3493 (1971).
61. Обзоры см.: Compagnon, Miocque, Ann. Chim. (Paris) [14] 5, 11—22, 23—37 (1970); Зильберман.— Усп. хим., 1962, 31, с. 1309—1347.
62. Обсуждение см.: Beckwith, in: Zabicky, The Chemistry of Amides, pp. 119—125, Interscience, New York, 1970.
63. Becke, Fleig, Pässler, Liebigs Ann. Chem., 749, 198 (1971).
64. Пример использования межфазного катализатора см.: Caocchi, Misiti, La Torre, Synthesis, 1980, 243.
65. См. например: Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 32, 1280 (1959); 37, 1325 (1964); Bennett, Yoshida, J. Am. Chem. Soc., 95, 3030 (1973); Para-

- skewas*, Synthesis, 1974, 574. См. также: *Diamond, Grant, Tom, Taube*, Tetrahedron Lett., 1974, 4025.
66. *Cook, Forbes, Kahn*, Chem. Commun., 1966, 121.
 67. *Kornblum, Singaram*, J. Org. Chem., 44, 4727 (1979).
 68. *Hall, Gisler*, J. Org. Chem., 41, 3769 (1976).
 69. *Ravindranathan, Kalyanam, Sivaram*, J. Org. Chem., 47, 4812 (1982).
 70. *Rao*, Synth. Commun., 12, 177 (1982).
 71. *Mukaiyama, Kamio, Kobayashi, Takei*, Chem. Lett., 1973, 357.
 72. *Зильберман, Лазарус*.—ЖОХ, 1963, 33, с. 1023.
 73. Обзоры см.: *Meskens*, Synthesis, 1981, 501—522; *Sandler, Karo*, Organic Functional Group Preparations, vol. 3, pp. 4—17, 34—42, Academic Press, New York, 1972; *Ogata, Kawasaki*, [18], pp. 14—20; *Schmitz, Eichhorn*, in: *Patai, The Chemistry of Ether Linkage*, pp. 309—351, Interscience, New York, 1967.
 74. Каждый из этих методов проиллюстрирован множеством примеров в работе: *Meskens*, [73], pp. 502—505.
 75. Улучшенную методику см.: *Chan, Brook, Chaly*, Synthesis, 1983, 203.
 76. Обзор, посвященный полуацеталам, см.: *Hurd*, J. Chem. Educ., 43, 527—531 (1966).
 - 76а. Обзор см.: *Salaun*, Chem. Rev., 83, 619—632 (1983).
 77. Обзор по ортоэфирам см.: *DeWolfe*, Carboxylic Ortho Ester Derivatives, pp. 154—164, Academic Press, New York, 1970.
 78. *Nerdel, Buddrus, Scherowsky, Klamann, Fligge*, Liebigs Ann. Chem., 710, 85 (1967).
 79. *Tsunoda, Suzuki, Noyori*, Tetrahedron Lett., 1980, 1357.
 80. *Doyle, DeBruyn, Kooistra*, J. Am. Chem. Soc., 94, 3659 (1972).
 81. *Verzele, Acke, Anteunis*, J. Chem. Soc., 1963, 5598. Еще один метод описан в работе: *Лойм, Парнес, Васильева, Курсанов*.—ЖОрХ, 1972, 8, с. 896.
 82. *Kaplan*, J. Am. Chem. Soc., 88, 4970 (1966).
 83. Обзор по тиокарбаматам см.: *Walter, Bode*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 6, 281—293 (1967) [Angew. Chem., 79, 285—297].
 84. Обзор см.: *Энтелис, Нестеров*.—Усп. хим., 1966, 35, с. 2178—2203.
 85. См., например: *Robertson, Stutchbury*, J. Chem. Soc., 1964, 4000; *Lam-timan, Satchell*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1972, 2300; 1974, 877. См. также: *Скоробогатова, Карташов, Мухомов*.—ЖОрХ, 1979, 15, с. 241; *Sivakamasundari, Ganesan*, J. Org. Chem., 49, 720 (1984).
 86. Например, см.: *Davies, Puddephatt*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 2663; 1968, 1479.
 87. *McManus, Bruner, Coble, Ortiz*, J. Org. Chem., 42, 1428 (1977).
 88. *Bailey, Griffith*, J. Org. Chem., 43, 2690 (1978).
 89. Обзоры см.: *Compagnon, Miocque*, Ann. Chim. (Paris) [14] 5, 23—27 (1970), pp. 24—26; *Зильберман*.—Усп. хим., 1962, 31, с. 1309—1347; *Sandler, Karo*, [73], vol. 3, pp. 268—281 (1972). Обзор, посвященный иминоэфирам, см.: *Neilson*, in: *Patai, The Chemistry of Amidines and Imidates*, pp. 385—489, Wiley, New York, 1975.
 90. *Schaefer, Peters*, J. Org. Chem., 26, 412 (1961).
 91. *Borch*, J. Org. Chem., 34, 627 (1969); *Pilotti, Reuterhäll, Torssell, Lindblad*, Acta Chem. Scand., 23, 818 (1969).
 92. *Borch* [91].
 93. *Бодриков, Данова*.—ЖОрХ, 1968, 4, с. 1678; 1969, 5, с. 1600; *Fuks, Hartemink*, Bull. Soc. Chim. Belg., 82, 23 (1973).
 94. *Meurling, Sjöberg, Sjöberg*, Acta Chem. Scand., 26, 279 (1972).
 95. Приведенное название относится к реакции образования продукта 6. Реакции образования продуктов 7 и 8 будут называться соответственно *тиоксо-де-дксо-дизамещение* и *димерканто-де-оксо-дизамещение*.
 96. Обзор см.: *Campaigne*, in: *Kharasch, Organic Sulphur Compounds*, vol. 1, pp. 134—145, Pergamon, New York, 1961.

97. *Campaigne, Edwards*, J. Org. Chem., 27, 3760 (1962).
98. *Harris*, J. Org. Chem., 25, 2259 (1960).
99. Синтез и реакции некоторых замещенных тиоальдегидов см.: *Muraoka, Yamamoto, Takeshima*, Chem. Lett., 1982, 101; *Okazaki, Ishii, Fukuda, Oyama, Inamoto*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 1187; *Tetrahedron Lett.*, 1984, 849; *Hofstra, Kamphuis, Bos*, Tetrahedron Lett., 1984, 873 и литературу, цитируемую в этих работах.
100. *Vedejs, Perry*, J. Am. Chem. Soc., 105, 1683 (1983). См. также: *Baldwin, Lopez*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 1029.
101. Циклопентанон и циклогексанон дают различные продукты: *Scheibye, Shabana, Lawesson, Rømming*, Tetrahedron, 38, 993 (1982).
102. *Pedersen, Scheibye, Nilsson, Lawesson*, Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 223 (1978).
- 102a. Обзор, посвященный тионоэфирам $RC(=S)OR'$, см.: *Jones, Bradshaw*, Chem. Rev., 84, 17—30 (1984).
103. *Scheibye, Pedersen, Lawesson*, Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 229 (1978); *Pedersen, Scheibye, Clausen, Lawesson*, Bull. Soc. Chim. Belg., 87, 293 (1978); *Ghattas, El-Khrisy, Lawesson*, Sulfur Lett., 1, 69 (1982).
104. *Steliou, Mrani*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3104 (1982).
105. См., например: *Scheeren, Ooms, Nivard*, Synthesis, 1973, 149.
106. См., например: *Kimura, Niwa, Motoki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2751 (1977); *de Mayo, Petrašiūnas, Weedon*, Tetrahedron Lett., 1978, 4621; *Okazaki, Inoue, Inamoto*, Tetrahedron Lett., 1979, 3673.
107. Обзор методов получения гем-дитиолов см.: *Mayer, Hiller, Nitzsche, Jentzsch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 370—373 (1963) [Angew. Chem., 75, 1011—1014].
108. *Cairns, Evans, Larchar, McKusick*, J. Am. Chem. Soc., 74, 3982 (1952).
109. [97]; *Demuynck, Vialle*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 1213.
110. *Magnusson*, Acta Chem. Scand., 16, 1536 (1962); 17, 273 (1963).
111. *Jentzsch, Fabian, Mayer*, Chem. Ber., 95, 1764 (1962).
112. *Bleisch, Mayer*, Chem. Ber., 99, 1771 (1966); *Demuynck, Vialle*, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2748.
113. Обзоры см.: *Reid*, Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, vol. 3, pp. 320—348, Chemical Publishing Company, New York, 1960; *Campaigne* [96].
114. Если эти соединения получены из альдегидов, они называются *тиоацетальми* или *меркапталми*. Соединения, полученные из кетонов, часто называют *тиокетальми* или *меркаптоальми*.
115. Например, см.: *Fournier, Lamaty, Natat, Roque*, Tetrahedron, 31, 809 (1975).
116. См., например: *Field, Sweetman*, J. Org. Chem., 34, 1799 (1969).
117. *Truce, Roberts*, J. Org. Chem., 28, 961 (1963).
118. Обзор см.: *Olsen, Currie*, in: *Patai*, The Chemistry of the Thiol Group, pt. 2, pp. 521—532, Wiley, New York, 1974.
119. *Kumar, Dev*, Tetrahedron Lett., 1983, 1289.
120. *Bessette, Brault, Lalancette*, Can. J. Chem., 43, 307 (1965); *Lalancette, Lachance*, Can. J. Chem., 47, 859 (1969).
121. *Tazaki, Takagi*, Chem. Lett., 1979, 767.
122. *Evans, Grimm, Truesdale*, J. Am. Chem. Soc., 97, 3229 (1975). См. также: *Ong, Chan*, Synth. Commun., 7, 283 (1977).
123. *Mukaiyama, Saigo*, Chem. Lett., 1973, 479. См. также: *Akiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 936 (1977).
124. *Kikugawa*, Chem. Lett., 1981, 1157.
125. Обсуждение механизма см.: *Young, Jencks*, J. Am. Chem. Soc., 100, 1228 (1978).
126. Эта реакция использовалась также для защиты альдегидной функциональной группы в присутствии кетогруппы: *Chihara, Wakabayashi, Taya*, Chem. Lett., 1981, 1657.

127. Метанимин $\text{CH}_2=\text{NH}$ устойчив в растворе в течение нескольких часов при -95°C , но быстро разлагается уже при -80°C : *Braillon, Lasne, Ripoll, Denis, Nouveau J. Chim.*, 6, 121 (1982).
128. Обзор, посвященный этому соединению, см.: *Blažević, Kolbah, Belin, Šunjić, Kažfež, Synthesis*, 1979, 161—176.
129. Обсуждение механизма см.: *Nielsen, Moore, Ogan, Atkins, J. Org. Chem.*, 44, 1678 (1979).
130. *Kamal, Ahmad, Qureshi, Tetrahedron*, 19, 869 (1963).
131. *Ogata, Kawasaki, Okumura, J. Org. Chem.*, 29, 1985 (1964); *Crowell, McLeod, J. Org. Chem.*, 32, 4030 (1967). См. также: *Hasek, Elam, Martin, J. Org. Chem.*, 26, 1822 (1961).
132. Например, см.: *Nielsen, Atkins, DiPol, Moore, J. Org. Chem.*, 39, 1349 (1974).
133. Обзор реакций аминов с формальдегидом см.: *Farrar, Rec. Chem. Prog.*, 29, 85—101 (1968).
134. Обзоры реакций карбонильных соединений, приводящих к образованию связи $\text{C}=\text{N}$, см. *Dayagi, Degani*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond* [40], pp. 64—83; *Reeves*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group* [40], pp. 600—614. Обзор по химии иминов см.: *Layer, Chem. Rev.*, 63, 489—510 (1963).
- 134a. Некоторые из таких соединений зарегистрированы спектрально: *Forlani, Marianucci, Todesco, J. Chem. Res. (Synop.)*, 1984, 126.
135. *Weingarten, Chupp, White, J. Org. Chem.*, 32, 3246 (1967).
136. *Bonnett, Emerson, J. Chem. Soc.*, 1965, 4508; *Roelofsen, van Bekkum, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 91, 605 (1972).
137. Обзор см.: *Cheng, Yan, Org. React.*, 28, 37—201 (1982).
138. Обзор см.: *Звездина, Жданова, Дорофеевко*.—Усп. хим., 1982, 51, с. 817—847.
139. См., например: *Duhamel, Cantacuzène, Bull. Soc. Chim. France*, 1962, 1843.
- 139a. Обзор, посвященный аминам, см.: *Duhamel*, in: *Patai, The Chemistry of Functional Groups, Supplement F*, pt. 2, pp. 849—907, Wiley, New York, 1982.
140. Обзоры методов получения енаминов см.: *Pitacco, Valentin*, in: *Patai* [139a], pt. 1, pp. 623—714; in: *Cook* [45], статьи *Haynes*, pp. 55—100 и *Kuehne*, pp. 315—341; *Szmuszkowicz, Adv. Org. Chem.*, 4, 1—113 (1963), pp. 9—12; *Sandler, Karo* [73], vol. 2, pp. 86—94 (1971).
141. Например, TiCl_4 : *White, Weingarten, J. Org. Chem.*, 32, 213 (1967); *Kuo, Daly, J. Org. Chem.*, 35, 1861 (1970).
142. *Brannock, Bell, Burpitt, Kelly, J. Org. Chem.*, 29, 801 (1964); *Taguchi, Westheimer, J. Org. Chem.*, 36, 1570 (1971); *Roelofsen, van Bekkum* [136]; *Carlson, Nilsson, Strömquist, Acta Chem. Scand.*, Ser. B, 37, 7 (1983).
143. *Leonard, Paukstelis, J. Org. Chem.*, 28, 3021 (1963).
144. Обзоры см.: *Challis, Challis*, in: *Zabicky* [62], pp. 754—759; *Zaugg, Martin, Org. React.*, 14, 52—269 (1965), pp. 91—95, 104—112. Обсуждение см.: *Gilbert, Synthesis*, 1972, 30.
145. *Markó, Bakos, J. Organomet. Chem.*, 81, 411 (1974).
146. Обзоры см.: *Клюев, Хидекель*.—Усп. хим., 1980, 49, с. 28—53; *Rylander, Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals*, pp. 291—303, Academic Press, New York, 1967.
147. См., например: *Le Bris, Lefebvre, Coussemant, Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 1366, 1374, 1584, 1594.
148. *Borch, Bernstein, Durst, J. Am. Chem. Soc.*, 93, 2897 (1971). См. также: *Boutigue, Jacquesy, Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 750. Обзоры, посвященные NaBH_4CN , см.: *Hutchins, Natale, Org. Prep. Proced. Int.*, 11, 201—246 (1979); *Lane, Synthesis*, 1975, 135—146.

149. Schellenberg, J. Org. Chem., 28, 3259 (1963).
150. Watanabe, Yamashita, Mitsudo, Tanaka, Takegami, Tetrahedron Lett., 1974, 1879; Watanabe, Mitsudo, Yamashita, Shim, Takegami, Chem. Lett., 1974, 1265.
151. Fujimori, Yoshimoto, Oae, Tetrahedron Lett., 1980, 3385.
152. Обзор см.: Moore, Org. React., 5, 301—330 (1949); обсуждение механизма см.: Lukasiewicz, Tetrahedron, 19, 1789 (1963); Ito, Oba, Sekiya, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2485 (1976); Agwada, Awachie, Tetrahedron Lett., 1982, 779.
153. Gribble, Lord, Skotnicki, Dietz, Eaton, Johnson, J. Am. Chem. Soc., 96, 7812 (1974). См. также: Marchini, Liso, Reho, Liberatore, Moracci, J. Org. Chem., 40, 3453 (1975).
154. Обзор методов синтеза третичных аминов восстановительным алкилированием см.: Spialter, Pappalardo, The Acyclic Aliphatic Tertiary Amines, pp. 44—52, Macmillan, New York, 1965.
155. Обсуждение см.: Pine, Sanchez, J. Org. Chem., 36, 829 (1971).
156. Sondengam, Hentchoya Hémo, Charles, Tetrahedron Lett., 1973, 261.
157. Borch, Hassid, J. Org. Chem., 37, 1673 (1972); Kapnang, Charles, Sondengam, Hentchoya Hémo, Tetrahedron Lett., 1977, 3469. См. также: [148].
158. Обзоры см.: Tramontini, Synthesis, 1973, 703—775; House, Modern Synthetic Reactions, 2nd ed., pp. 654—660, W. A. Benjamin, New York, 1972. Обзор реакций Манниха, в которых компонентом с активным водородом выступает нитросоединение, см.: Baer, Urbas, in: Feuer, The Chemistry of the Nitro and Nitroso Groups, pp. 117—130, Interscience, New York, 1970 (есть русский перевод: Химия нитро- и нитрозогрупп. В 2-х томах. Пер. с англ./Под ред. Г. Фойера.— М.: Мир, 1972—1973).
159. Обзор реакций, в которых в качестве амина выступает аминокислота, см.: Агабабян, Геворгян, Мнджоян.— Усп. хим., 1982, 51, с. 678—695.
160. Hellman, Angew. Chem., 63, 463 (1957); Newer Methods Prep. Org. Chem., 2, 277—302 (1963).
161. Robinson, J. Chem. Soc., 111, 762 (1917).
162. Cummings, Shelton, J. Org. Chem., 25, 419 (1960).
163. Benkovic, Benkovic, Comfort, J. Am. Chem. Soc., 91, 1860 (1969).
164. Заранее приготовленные ионы иминия использовались в реакции Манниха и ранее, см.: Ahond, Cavé, Kan-Fan, Husson, de Rostolan, Potier, J. Am. Chem. Soc., 90, 5622 (1968); Ahond, Cavé, Kan-Fan, Potier, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 2707; [166].
165. Jasor, Luche, Gaudry, Marquet, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 253; Gaudry, Jasor, Khac, Org. Synth., 59, 153.
166. Schreiber, Maag, Hashimoto, Eschenmoser, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 10, 330 (1971) [Angew. Chem., 83, 355 (1971)]. См. также: Kinast, Tietze, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 15, 239 (1976) [Angew. Chem., 88, 261].
167. Holy, Fowler, Burnett, Lorenz, Tetrahedron, 35, 613 (1979); Bryson, Bonitz, Reichel, Dardis, J. Org. Chem., 45, 524 (1980) и литература, цитируемая в этих работах.
168. История исследования механизма синтеза Вёлера изложена в работе: Shorter, Chem. Soc. Rev., 7, 1—14 (1978). Недавние работы в этой области см.: Williams, Jencks, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1974, 1753, 1760; Hall, Watts, Aust, J. Chem., 30, 781, 903 (1977).
169. Обзоры по амидинам см.: Граник.— Усп. хим., 1983, 52, с. 669—703; Gautier, Miocque, Farnoux, in: Patai, [89], pp. 283—348.
170. Elvidge, Linstead, Salaman, J. Chem. Soc., 1959, 208.
171. Grivas, Taurins, Can. J. Chem., 39, 761 (1961).
- 171a. Castro, Peña, Santos, Vega, J. Org. Chem., 49, 863 (1984).
172. Jochims, Chem. Ber., 101, 1746 (1968). Другие методы см.: Sakai, Fu-

- jinami, Aizawa*, Bull. Chem. Soc. Japan, **48**, 2981 (1975); *Gittos, Davies, Iddon, Suschitzky*, J. Chem. Soc., Perkin Trans., **1**, 1976, 141; *Shibanuma, Shiono, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1977, 573; *Molina, Alajarin, Arques*, Synthesis, 1982, 596.
173. *Yamazaki, Higashi, Iguchi*, Tetrahedron Lett., 1974, 1191. Другой метод получения мочевины из аминов и CO_2 см.: *Ogura, Takeda, Tokue, Kobayashi*, Synthesis, 1978, 394.
174. Например, см.: *Day, Whiting*, Org. Synth., **50**, 3.
175. Обзор, посвященный арилгидразонам, см.: *Buckingham*, Q. Rev., Chem. Soc., **23**, 37—56 (1969).
176. *Newkome, Fishel*, J. Org. Chem., **31**, 677 (1966).
177. Обзор см.: *Sandler, Karo* [73], vol. 3, pp. 372—381.
178. *Jones, Tristram, Benning*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2151 (1959).
179. *Pearson, Keaton*, J. Org. Chem., **28**, 1557 (1963).
180. *Jencks*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 475 (1959); Prog. Phys. Org. Chem., **2**, 63—128 (1964).
181. Обзоры по механизмам таких реакций см.: *Cockerill, Harrison*, in: Patai, The Chemistry of Functional Groups: Supplement A, pt. 1, pp. 288—299, Wiley, New York, 1977; *Sollenberger, Martin*, in: Patai, The Chemistry of the Amino Group, pp. 367—392, Interscience, New York, 1968.
182. *Sayer, Jencks*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 3262 (1972).
183. *Rosenberg, Silver, Sayer, Jencks*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 7986 (1974); *Sayer, Pinsky, Schonbrunn, Washtien*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 7998 (1974); *Sayer, Edman*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 3010 (1979).
184. *Cocivera, Fyfe, Effio, Vaish, Chen*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 1573 (1976); *Cocivera, Effio*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 7371 (1976).
185. *Armor*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 1453 (1980).
186. Например, см.: *Block, Newman*, Org. Synth., **V**, 1031.
187. *Olah, Keumi*, Synthesis, 1979, 112.
188. *Findlay, Tang*, Can. J. Chem., **45**, 1014 (1967).
189. *Sosnovsky, Krogh, Umhoefer*, Synthesis, 1979, 722.
- 189a. *Ganboa, Palomo*, Synth. Commun., **13**, 999 (1983).
190. *Saednya*, Synthesis, 1982, 190.
191. *Pomeroy, Craig*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 6340 (1959).
192. *Streith, Fizer, Fritz*, Helv. Chim. Acta, **59**, 2786 (1976).
193. Другие методы см.: *Glass, Hoy*, Tetrahedron Lett., 1976, 1781; *Ikeda, Machii, Okahara*, Synthesis, 1978, 301; *Nakagawa, Mineo, Kawamura, Horikawa, Tokumoto, Mori*, Synth. Commun., **9**, 529 (1979); *Furukawa, Fukutsuma, Akasaka, Yoshimura, Oae*, Tetrahedron Lett., 1980, 761; *Gelas-Mialhe, Vessière*, Synthesis, 1980, 1005; *Arques, Molina, Soler*, Synthesis, 1980, 702.
194. *Blatter, Lukaszewski, de Stevens*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 2203 (1961). См. также: *Dauzonne, Demerseman, Royer*, Synthesis, 1981, 739.
195. *Ganboa, Palomo*, Synth. Commun., **13**, 219 (1983).
196. *Misono, Osa, Koda*, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 854 (1966); **40**, 2875 (1967); *Parameswaran, Friedman*, Chem. Ind. (London) 1965, 988.
197. *Wood, Khatri, Weinreb*, Tetrahedron Lett., 1979, 4907.
198. *Klages, Mühlbauer*, Chem. Ber., **92**, 1818 (1969).
199. Например, см.: *Andreades, England*, J. Am. Chem. Soc., **83**, 4670 (1961).
200. *Farah, Gilbert*, J. Org. Chem., **30**, 1241 (1965).
201. Например, см.: *Николенко, Попов*.—ЖОХ, 1962, **32**, с. 29.
202. См., например: *Newman, Fraenkel, Kim*, J. Org. Chem., **28**, 1851 (1963).
203. *Lansinger, Ronald*, Synth. Commun., **9**, 341 (1979).
204. *Newman, Wood*, J. Am. Chem. Soc., **81**, 4300 (1959); *Newman*, J. Org. Chem., **34**, 741 (1969).
205. *Курсанов, Молодцова*.—ЖОХ, **28**, 1958, с. 30; *Clark, Simmons*, J. Org. Chem., **26**, 5197 (1961).

206. Михайлов, Матюшечева, Деркач, Ягупольский.— ЖОрХ, 1970, 6, с. 149; Михайлов, Матюшечева, Ягупольский.— ЖОрХ, 1973, 9, с. 1824.
207. Обзоры см.: *Boswell, Ripka, Scribner, Tullock, Org. React.*, 21, 1—124 (1974); *Smith, Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1, 467—475 (1962) [*Angew. Chem.*, 74, 742—751].
208. *Olah, Nojima, Kerekes, J. Am. Chem. Soc.*, 96, 925 (1974).
209. *Sheppard, J. Am. Chem. Soc.*, 84, 3058 (1962).
210. *Fawcett, Tullock, Coffman, J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4275 (1962).
211. *Mathey, Bensoam, Tetrahedron*, 27, 3965 (1971); 31, 391 (1975).
212. *Markovskii, Pashinnik, Kirsanov, Synthesis*, 1973, 787; *Middleton, J. Org. Chem.*, 40, 574 (1975).
213. *Богуславская, Пантелеева, Чуваткин.*— ЖОрХ, 1982, 18, с. 222.
214. Монографию по гидридам металлов см.: *Hajós, Complex Hydrides*, Elsevier, New York, 1979. Обзоры см.: *House* [158], pp. 49—71; *Wheeler*, in: *Patai* [2], pp. 507—566; *Brown, J. Chem. Educ.*, 38, 173—179 (1961); *Schenker, Angew. Chem.*, 73, 81—106 (1961); *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 4, 196—235 (1968).
215. Метод восстановления только кетогруппы в кетозфирах см.: *Kamitori, Hojo, Masuda, Inoue, Izumi, Tetrahedron Lett.*, 1982, 4585.
216. *Johnson, Rickborn, J. Org. Chem.*, 35, 1041 (1970).
217. *Chaikin, Brown, J. Am. Chem. Soc.*, 71, 122 (1949).
218. Некоторые другие такие реагенты описаны в работах: *Hutchins, Kandasamy, J. Am. Chem. Soc.*, 95, 6131 (1973); *Midland, Tramontano, J. Org. Chem.*, 43, 1470 (1978); *Risbood, Ruthven, J. Org. Chem.*, 44, 3969 (1979); *Andrews, Tetrahedron Lett.*, 1980, 697; *Babler, Invergo, Tetrahedron Lett.*, 1981, 621; *Fleet, Harding, Tetrahedron Lett.*, 1981, 675; *Boyer, Corriu, Perz, Reye, Tetrahedron*, 37, 2165 (1981); *Yamaguchi, Kabuto, Yasuhara, Chem. Lett.*, 1981, 461.
219. *Brown, Wheeler, Ichikawa, Tetrahedron*, 1, 214 (1957).
220. *Gribble, Ferguson, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 535. См. также: *Nutaitis, Gribble, Tetrahedron Lett.*, 1983, 4287.
221. *Krishnamurthy, J. Org. Chem.*, 46, 4628 (1981).
222. *Brown, Kulkarni, J. Org. Chem.*, 42, 4169 (1977).
223. *Fung, de Mayo, Schauble, Weedon, J. Org. Chem.*, 43, 3977 (1978).
224. *Luche, Gemal, J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5848 (1979). См. также: *Gemal, Luche, Tetrahedron Lett.*, 1981, 4077. Другой метод см.: *Paradisi, Zeccchini, Ortar, Tetrahedron Lett.*, 1980, 5085.
225. *Lansbury, Peterson, J. Am. Chem. Soc.*, 84, 1756 (1962).
226. *Brown, Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc.*, 94, 7159 (1972); *Krishnamurthy, Brown, J. Am. Chem. Soc.*, 98, 3383 (1976).
227. Обзор стереохимии и механизмов этой реакции см.: *Caro, Boyer, Lamaty, Jaouen, Bull. Soc. Chim. France*, 1983, II-281—II-303; *Boone, Ashby, Top. Stereochem.*, 11, 53—95 (1979); *Wigfield, Tetrahedron*, 35, 449—462 (1979). Обзор стереоселективных синтезов аминокислот с помощью этого метода см.: *Tramontini, Synthesis*, 1982, 605—644.
228. *Ayres, Sawdaye, J. Chem. Soc. (B)*, 1967, 581; *Ayres, Kirk, Sawdaye, J. Chem. Soc. (B)*, 1970, 505.
229. *Henbest, Mitchell, J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 785; *Eliel, Doyle, Hutchins, Gilbert, Org. Synth.*, 50, 13. См. также: *Henbest, Zurqiyah, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1974, 604.
230. *Brown, Krishnamurthy, Kim, J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1973, 391.
231. *Hooz, Akiyama, Cedar, Bennett, Tuggle, J. Am. Chem. Soc.*, 96, 274 (1974).
232. *Midland, Greer, Tramontano, Zderic, J. Am. Chem. Soc.*, 101, 2352 (1979). См. также: *Noyori, Tomino, Tanimoto, J. Am. Chem. Soc.*, 101, 3129 (1979); *Brown, Jadhav, Mandal, Tetrahedron*, 37, 3547—3587 (1981); *Midland, Zderic, J. Am. Chem. Soc.*, 104, 525 (1982).

233. *Brown, Pai*, J. Org. Chem., 47, 1606 (1982); 48, 1784 (1983); *Brown, Pai, Jadhav*, J. Am. Chem. Soc., 106, 1531 (1984). Другие хиральные соединения, способные энантиоселективно восстанавливать кетоны, приведены в работах: *Noyori, Tomino, Tanimoto* [232]; *Hirao, Itsuno, Owa, Nagami, Mochizuki, Zorov, Nakahama, Yamazaki*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1981, 900; *Midland, Kazubski*, J. Org. Chem., 47, 2495 (1982); *Kogure, Ojima*, J. Organomet. Chem., 234, 249 (1982); *Itsuno, Ito, Hirao, Nakahama*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 469; *Itsuno, Hirao, Nakahama, Yamazaki*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1983, 1673; *Sato, Gotoh, Wakabayashi, Fujisawa*, Tetrahedron Lett., 1983, 4123; *Giacomelli, Lardicci, Palla*, J. Org. Chem., 49, 310 (1984); *Itsuno, Ito, Hirao, Nakahama*, J. Org. Chem., 49, 555 (1984).
- 233a. *Midland, McLoughlin*, J. Org. Chem., 49, 1316 (1984).
234. Обзор см.: *Rylander* [146], pp. 238—290.
235. Обзор см.: *Heck*, Organotransition Metal Chemistry, pp. 65—70, Academic Press, New York, 1974.
236. Обсуждение см.: *House* [158], pp. 152—160.
237. Обзор см.: *Wilds*, Org. React., 2, 178—223 (1944).
238. Изопропоксид диизоборнилоксиалюминия дает более высокие выходы в более мягких условиях, чем изопропоксид алюминия: *Hutton*, Synth. Commun., 9, 483 (1979).
239. *Posner, Runquist, Chapdelaine*, J. Org. Chem., 42, 1202 (1977).
240. См., например: *Brown, Varma*, J. Org. Chem., 39, 1631 (1974).
241. Обзор см.: *Cragg*, Organoboranes in Organic Synthesis, pp. 324—335 Marcel Dekker, New York, 1973.
242. *Brown, Subba Rao*, J. Am. Chem. Soc., 82, 681 (1960); *Brown, Korytnyk*, J. Am. Chem. Soc., 82, 3866 (1960).
243. *Krishnamurthy, Brown*, J. Org. Chem., 40, 1864 (1975); *Lane*, Aldrichimica Acta, 9, 31 (1976).
244. *Mincione*, J. Org. Chem., 43, 1829 (1978).
245. *Kikugawa*, Chem. Lett., 1979, 415.
246. *Curry, Uff, Ward*, J. Chem. Soc. (C), 1967, 1120.
247. *van Tamelen, Davis, Deem*, Chem. Commun., 1965, 71.
248. *Kreiser, Liebigs Ann. Chem.*, 745, 164 (1971).
249. *Ho, Olah*, Synthesis, 1976, 815.
250. Обсуждение механизма реакции с боранами см.: *Brown, Wang, Chandrasekharan*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2340 (1983).
251. *Ashby, Boone*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5524 (1976).
252. *Pierre, Handel*, Tetrahedron Lett., 1974, 2317. См. также: *Loupy, Seyden-Penne, Tchoubar*, Tetrahedron Lett., 1976, 1677; [251].
253. *Wigfield, Gowland*, J. Org. Chem., 42, 1108 (1977); Tetrahedron Lett., 1976, 3373. См., однако: *Adams, Gold, Reuben*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 182; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1977, 1466, 1472; *Kayser, Eliev, Eisenstein*, Tetrahedron Lett., 1983, 1015.
254. *Haubenstock, Eliel*, J. Am. Chem. Soc., 84, 2363 (1962).
255. *Wigfield, Gowland*, Can. J. Chem., 56, 786 (1978).
256. Обзор реакций восстановления с помощью гидридов алкоксиалюминия см.: *Málek, Černý*, Synthesis, 1972, 217—234.
257. *Levine, Eudy*, J. Org. Chem., 35, 549 (1970); *Heusler, Wieland, Meystre*, Org. Synth., V, 692.
258. *Kuivila, Beumel*, J. Am. Chem. Soc., 83, 1246 (1961). Обзор реакций восстановления с помощью оловоорганических гидридов: *Kuivila*, Synthesis, 1970, 499—509.
259. Показано, что в некоторых случаях восстановление алкоксидами металлов, включая изопропоксид алюминия, происходит через образование свободнорадикальных интермедиатов (механизм SET): *Ashby, Goel, Argypoulos*, Tetrahedron Lett., 1982, 2273.

260. См., например: *Shiner, Whittaker*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2337 (1963); *Warnhoff, Reynolds-Warnhoff, Wong*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 5956 (1980).
261. *Moulton, Van Atta, Ruch*, J. Org. Chem., **26**, 290 (1961).
262. *Williams, Krieger, Day*, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2404 (1953); *Shiner, Whittaker*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 394 (1969).
263. Обзор по стереохимии этих реакций в жидком аммиаке см.: *Rassat*, Pure Appl. Chem., **49**, 1049—1058 (1977). Обсуждение механизма см.: *Huffman, Desai, LaPrade*, J. Org. Chem., **48**, 1474 (1983); *Huffman*, Acc. Chem. Res., **16**, 399—405 (1983).
264. См., например: *Rautenstrauch, Geoffroy*, J. Am. Chem. Soc., **98**, 5035 (1976); **99**, 6280 (1977).
265. См., например: *Newham, Burwell*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1179 (1964).
266. Обзор см.: *Harada*, in: Patai. The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond [40], pp. 276—293. Обзор реакций каталитического гидрирования см.: *Rylander* [146], pp. 123—138.
267. Обзор реакций нуклеофильного присоединения к иминиевым солям см.: *Paukstelis*, in: Cook [45], pp. 169—209.
268. *Howell*, Synth. Commun., **13**, 635 (1983).
269. *Feuer, Vincent*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3771 (1962); *Feuer, Vincent, Bartlett*, J. Org. Chem., **30**, 2877 (1965); *Иоффе, Тартаковский, Медведева, Новиков*.—Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 1537; *Kawase, Kikugawa*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1979**, 643. См. также: *Sternbach, Jamison*, Tetrahedron Lett., **1981**, 3331.
270. Обзор см.: *Rabinovitz*, in: Rappoport, The Chemistry of the Cyano Group, pp. 307—340, Interscience, New York, 1970.
271. *Brown, Choi, Narasimhan*, Synthesis, **1981**, 605.
272. Обзоры реакций каталитического гидрирования нитрилов см.: *Rylander* [146], pp. 203—226; *Фрейдлин, Сладкова*.—Усп. хим., **1964**, **33**, с. 664—687.
273. *Sato, Suzuki*, Tetrahedron Lett., **1969**, 4555. Обсуждение механизма см.: *Heinzman, Ganem*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6801 (1982).
274. *Egli*, Helv. Chim. Acta, **53**, 47 (1970).
275. Например, см.: *Carothers, Jones*, J. Am. Chem. Soc., **47**, 3051 (1925); *Gould, Johnson, Ferris*, J. Org. Chem., **25**, 1658 (1960).
276. Например, см.: *Freifelder*, J. Am. Chem. Soc., **82**, 2386 (1960).
277. *Borch*, Chem. Commun., **1968**, 442.
278. *Fry*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1974**, 45.
279. Обзор см. [270].
280. *Зильберман, Пырялова*.—ЖОХ, **1963**, **33**, с. 3420.
281. *Brown, Shoaf*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1079 (1964); *Brown, Garg*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 1085 (1964); *de Peretti, Strzalko-Bottin, Seyden-Penne*, Bull. Soc. Chim. France, **1974**, 2925.
282. *Miller, Biss, Schwartzman*, J. Org. Chem., **24**, 627 (1959); *Marshall, Andersen, Schlicher*, J. Org. Chem., **35**, 858 (1970).
283. *Захаркин, Маслин, Гавриленко*.—Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, с. 1511.
284. Некоторые другие методы см.: *Tinapp*, Chem. Ber., **102**, 2770 (1969); **104**, 2266 (1971); *Ferris, Antonucci*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8091 (1972); *Fry, Ott*, J. Org. Chem., **46**, 602 (1981); *Corriu, Moreau, Pataud-Sat*, J. Org. Chem., **46**, 3372 (1981).
285. *Backeberg, Staskun*, J. Chem. Soc., **1962**, 3961; *van Es, Staskun*, J. Chem. Soc., **1965**, 5775; Org. Synth., **51**, 20 (1971).
286. *Fischli*, Helv. Chim. Acta, **61**, 2560 (1978).
287. Обзоры реакций присоединения металлоорганических соединений к карбонильным группам см.: *Eicher*, in: Patai, The Chemistry of the Carbonyl Group [40], pp. 621—693; *Kharasch, Reinmuth*, Grignard Reacti

- ons of Nonmetallic Substances, pp. 138—528. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1954.
288. Обзор использования в этих реакциях цинкорганических соединений см.: *Furukawa, Kawabata*, Adv. Organomet. Chem., 12, 103—112 (1974). Обзор применения кадмийорганических реагентов см.: *Jones, Desio*, Chem. Rev., 78, 491—516 (1978).
 289. *Newman*, Tetrahedron Lett., 1971, 4571. Винильные группы можно присоединять с помощью соединений типа 9-винил-9-ББН: *Jacob, Brown*, J. Org. Chem., 42, 579 (1977).
 290. *Naruta, Ushida, Maruyama*, Chem. Lett., 1979, 919. См. также: *Mukaiyama, Harada*, Chem. Lett., 1981, 1527. Другие методы присоединения аллильных групп описаны в работах: *Mikhailov, Bubnov, Tsyban'*, *Grigoryan*, J. Organomet. Chem., 154, 131 (1978); *Yamaguchi, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1980, 993; *Hiyama, Obayashi, Nakamura*, Organometallics, 1, 1249 (1982); *Hiyama, Okude, Kimura, Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 561 (1982); *Yamamoto, Maruyama*, J. Org. Chem., 48, 1564 (1983); *Nokami, Otera, Sudo, Okawara*, Organometallics, 2, 191 (1983).
 291. *Pearce, Richards, Scilly*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1972, 1655; *Luche, Damiano*, J. Am. Chem. Soc., 102, 7926 (1980).
 292. Обзор этих реакций с применением магния, лития и других металлов см.: *Blomberg, Hartog*, Synthesis, 1977, 18—30. Обсуждение механизма см.: *Molle, Bauer*, J. Am. Chem. Soc., 104, 3481 (1982).
 293. *Barreiro, Luche, Zweig, Crabbé*, Tetrahedron Lett., 1975, 2353; *Zweig, Luche, Barreiro, Crabbé*, Tetrahedron Lett., 1975, 2355.
 294. *House, Prabhu, Wilkins, Lee*, J. Org. Chem., 41, 3067 (1976). См. также: *Still, Macdonald*, Tetrahedron Lett., 1976, 2659.
 295. *Mukaiyama, Soai, Sato, Shimizu, Suzuki*, J. Am. Chem. Soc., 101, 1455 (1979). См. также: *Mazaleyrat, Cram*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4584 (1981); *Olivero, Weidman, Seebach*, Helv. Chim. Acta, 64, 2485 (1981).
 296. Обзор см.: *Hoffmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 555—566 (1982) [Angew. Chem., 94, 569—580]. См. также: *Reetz, Jung*, J. Am. Chem. Soc., 105, 4833 (1983).
 297. *Meisters, Mole*, Aust. J. Chem., 27, 1655 (1974). См. также: *Jeffery, Meisters, Mole*, Aust. J. Chem., 27, 2569 (1974). Обсуждение механизма этой реакции см.: *Ashby, Goel*, J. Organomet. Chem., 221, C15 (1981); *Ashby, Smith*, J. Organomet. Chem., 225, 71 (1982).
 298. *Reetz, Westermann, Steinbach*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1981, 237.
 299. Пример приведен при описании реакции 15-18. Другой пример можно найти в работе: *Wessely, Budzikiewicz, Janda*, Monatsh. Chem., 92, 621 (1961).
 300. *Васкан, Ковалев*. — ЖОрХ, 1973, 9, с. 493. См. также: *Kauffmann, Ham-sen, Beirich*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 144 (1982) [Angew. Chem., 94, 145]; *Takai, Kimura, Kuroda, Hiyama, Nozaki*, Tetrahedron Lett., 1983, 5281.
 301. *Reetz, Wenderoth, Peter*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 406.
 302. *Leroux*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 359.
 303. *Corey, Kuwajima*, J. Am. Chem. Soc., 92, 395 (1970).
 304. *Bertini, Grasselli, Zubiani, Cainelli*, Tetrahedron, 26, 1281 (1970). См. также: *Hasselmann*, Chem. Ber., 107, 3486 (1974).
 305. См., например: *Zweifel, Steele*, Tetrahedron Lett., 1966, 6021, *Cainelli, Bertini, Grasselli, Zubiani*, Tetrahedron Lett., 1967, 1581; *Miyano, Hida, Hashimoto*, J. Organomet. Chem., 12, 263 (1968); *Harrison, Rawson, Turnbull, Fried*, J. Org. Chem., 36, 3515 (1971); *Bongini, Savoia, Umani-Ronchi*, J. Organomet. Chem., 72, C4 (1974); *Kauffmann, Ahlers, Jous-sen, Kriegsmann, Vahrenhorst, Woltermann*, Tetrahedron Lett., 1978, 4399; *Takai, Hotta, Oshima, Nozaki*, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 1698 (1980).

306. *Pascali, Tangari, Umani-Ronchi*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1973, 1166.
307. *Pascali, Umani-Ronchi*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1973, 351.
308. *Cainelli, Umani-Ronchi, Bertini, Grasselli, Zubiani*, Tetrahedron, 27, 6109 (1971); *Cainelli, Tangari, Umani-Ronchi*, Tetrahedron, 28, 3009 (1972). См. также: *Köbrich, Werner*, Tetrahedron Lett., 1969, 2181; *Shanklin, Johnson, Ollinger, Coates*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3429 (1973).
309. *Taguchi, Yamamoto, Nozaki*, J. Am. Chem. Soc., 96, 3010 (1974); Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 1588 (1977).
310. *Seyferth, Weinstein, Wang*, J. Org. Chem., 48, 1144 (1983); *Seyferth, Weinstein, Wang, Hui*, Tetrahedron Lett., 1983, 4907. См. также: *Chatani, Furukawa, Kato, Murai, Sonoda*, J. Am. Chem. Soc., 106, 430 (1984) и цитируемую в этой работе литературу.
311. *Whitmore, George*, J. Am. Chem. Soc., 64, 1239 (1942).
312. *Bartlett, Lefferts*, J. Am. Chem. Soc., 77, 2804 (1955); *Zook, March, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 81, 1617 (1959); *Bartlett, Tidwell*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4421 (1968).
313. *Buhler*, J. Org. Chem., 38, 904 (1973). См. также: *Huet, Emptoz*, J. Organomet. Chem., 101, 139 (1975).
314. *Chastrette, Amoureux*, Chem. Commun., 1970, 470; Bull. Soc. Chim. France, 1970, 4348.
315. *Canonne, Foscolos, Caron, Lemay*, Tetrahedron, 38, 3563 (1982).
316. Обзоры см.: *Weidmann, Seebach*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 22, 31—45 (1983) [Angew. Chem., 95, 12—26]; *Reetz*, Top. Curr. Chem., 106, 1—54 (1982).
317. Обзоры см.: *Ashby*, Pure Appl. Chem., 52, 545—569 (1980); Bull. Chim. Soc. France, 1972, 2133—2142; Q. Rev., Chem. Soc., 21, 259—285 (1967); *Ashby, Laemmle, Neumann*, Acc. Chem. Res., 7, 272—280 (1974); *Blomberg*, Bull. Soc. Chim. France, 1972, 2143—2149. Обзор по стереохимии этой реакции см.: *Ashby, Laemmle* [4].
318. См., например: *Ashby, Walker, Neumann*, Chem. Commun., 1970, 330; *Ashby, Neumann, Walker, Laemmle, Chao*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3330 (1973).
319. *Smith*, Tetrahedron Lett., 1963, 409.
320. *Ashby, Laemmle, Neumann*, J. Am. Chem. Soc., 94, 5421 (1972).
321. *Ashby, Laemmle, Neumann*, J. Am. Chem. Soc., 93, 4601 (1971); *Laemmle, Ashby, Neumann*, J. Am. Chem. Soc., 93, 5120 (1971). См. также: *Rudolph, Charbonneau, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 95, 7083 (1973).
322. Коэффициент 2 перед MeMgBr относится только к равновесию Шленка, представленному в горизонтальной строке, а не к реакциям MeMgBr с кетоном, которая представлена вертикально.
323. *Туулмец*, Орг. реакции, 1967, 4, с. 17; *House, Oliver*, J. Org. Chem., 33, 929 (1968); *Ashby, Yu, Roling*, J. Org. Chem., 37, 1918 (1972). См. также: *Smith, Billet*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6948 (1967); *Billet, Smith*, J. Am. Chem. Soc., 90, 4108 (1968); *Holm*, Acta Chem. Scand., 23, 579 (1969); *Lasperas, Perez-Rubalcaba, Quiroga-Feijoo*, Tetrahedron, 36, 3403 (1980).
324. *Perraud, Handel, Pierre*, Bull. Chim. Soc. France, 1980, II-283. См. также: *Loupy, Roux-Schmitt, Seyden-Penne*, Tetrahedron Lett., 1981, 1685.
325. *Murayama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 897 (1964); *Blomberg, Mosher*, J. Organomet. Chem., 13, 519 (1968); *Fauvarque, Rouget*, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 267, 1355 (1968); *Holm, Crossland*, Acta Chem. Scand., 25, 59 (1971); *Lopp, Buhler, Ashby*, J. Am. Chem. Soc., 97, 4966 (1975). См. также: *Kochi*, Organometallic Mechanisms and Catalysis, pp. 512—517, Academic Press, New York, 1978.
326. Обзор см.: *Dagonneau*, Bull. Soc. Chim. France, 1982, II-269—II-280.
327. *Ashby, Buhler, Lopp, Wiesemann, Bowers, Laemmle*, J. Am. Chem. Soc., 98, 6561 (1976).

328. Другие доказательства см.: *Maruyama* [325]; *Lopp, Buhler, Ashby* [325]; *Савин, Кутаев*.— ЖОрХ, 1975, 11, с. 2550; *Okubo*, Bull. Chem. Soc. Japan, 50, 2379 (1977); *Ashby, Wiesemann*, J. Am. Chem. Soc., 100, 189, 3101 (1978); *Ashby, Bowers*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2242 (1981); *Holm*, Acta Chem. Scand., Ser. B, 36, 266 (1982); 37, 567 (1983); *Liotta, Saindane, Waykole*, J. Am. Chem. Soc., 105, 2922 (1983).
329. *Fauvarque, Rouget* [325].
330. *Holm, Crossland* [325]; *Blomberg, Mosher* [325].
331. Обсуждение механизма восстановления см.: *Singer, Salinger, Mosher*, J. Org. Chem., 32, 3821 (1967); *Denise, Fauvarque, Ducom*, Tetrahedron Lett., 1970, 335; *Chauvière, Welvert*, Bull. Soc. Chim. France, 1970, 765, 771, 774; *Cabaret, Welvert*, J. Organomet. Chem., 80, 199 (1974); *Holm*, J. Organomet. Chem., 29, C45 (1971); Acta Chem. Scand., 27, 1552 (1973); *Morrison, Tomaszewski, Mosher, Dale, Miller, Elsenbaumer*, J. Am. Chem. Soc., 99, 3167 (1977); *Okuhara*, J. Am. Chem. Soc., 102, 244 (1980).
332. *Ashby, Goel*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4983 (1981). См. также: *Ashby, Goel, DePriest*, J. Am. Chem. Soc., 102, 7779 (1980).
333. *Pinkus, Servoss*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1979, 1600; *Pinkus, Sabesan*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1981, 273.
334. *Hall, Lipsky*, J. Org. Chem., 38, 1735 (1973); *Lipsky, Hall*, Org. Synth., 55, 7; *McEnroe, Sha, Hall*, J. Org. Chem., 41, 3456 (1976).
335. Обзоры см.: *Rathke*, Org. React., 22, 423—460 (1975); *Gaudemar*, Organomet. Chem. Rev., Sect. A, 8, 183—233 (1972).
336. *Виноград, Вульфсон*.— ЖОХ, 1959, 29, с. 245, 1147, 2690, 2692.
337. *Bellassoued, Gaudemar*, J. Organomet. Chem., 102, 1 (1975).
338. *Harada, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1982, 161.
339. *Chao, Rieke*, J. Org. Chem., 40, 2253 (1975).
340. *Santaniello, Manzocchi*, Synthesis, 1977, 698.
341. *Han, Boudjouk*, J. Org. Chem., 47, 5030 (1982).
342. Доказательства образования интермедиата 26 приведены в работе: *Canceill, Gabard, Jaques*, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 231; *Goasdoué, Gaudemar*, J. Organomet. Chem., 39, 17 (1972); *Orsini, Pelizzoni, Ricca*, Tetrahedron Lett., 1982, 3945. Доказательства образования 27 см.: *Zimmerman, Traxler*, J. Am. Chem. Soc., 79, 1920 (1957); *Vaughan, Knoess*, J. Org. Chem., 35, 2394 (1970); *Matsumoto, Hosoda, Mōri, Fukui*, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 3156 (1972).
343. *Dekker, Boersma, van der Kerk*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 553.
344. *Cason, Rinehart, Thornton*, J. Org. Chem., 18, 1594 (1953); *Bellassoued, Gaudemar*, J. Organomet. Chem., 81, 139 (1974); *Hannick, Kishi*, J. Org. Chem., 48, 3833 (1983).
345. *Rathke, Sullivan*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3050 (1973).
346. См., например: *Saigo, Osaki, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1975, 989; *Wenke, Jacobsen, Totten, Karydas, Rhodes*, Synth. Commun. 13, 449 (1983).
347. Обзор см.: *Jorgenson*, Org. React., 18, 1—97 (1970). Улучшенная методика приведена в работе: *Rubottom, Kim*, J. Org. Chem., 48, 1550 (1983).
348. *Berlin, Rathore, Peterson*, J. Org. Chem., 30, 226 (1965).
349. Обзор, посвященный этим реакциям, см.: *Kharasch, Reinmuth* [287], pp. 549—766, 846—869.
350. *Meisters, Mole*, Aust. J. Chem., 27, 1665 (1974).
351. Обзор см.: [154], стр. 59—63.
352. *Comins, Dernell*, Tetrahedron Lett., 1981, 1085.
353. *Hansson, Wickberg*, J. Org. Chem., 38, 3074 (1973).
354. *Tebbe, Parshall, Reddy*, J. Am. Chem. Soc. 100, 3611 (1978); *Pine, Zahler, Evans, Grubbs*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3270 (1980). См. также: *Schrock*, J. Am. Chem. Soc., 98, 5399 (1976).
355. Обзоры реакций металлоорганических соединений с CO₂ см.: *Volpin, Kolomnikov*, Organomet. React., 5, 313—386 (1975); *Sneeden*, in: Patai,

- The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters, pp. 137—173, Interscience, New York, 1969; *Kharasch, Reinmuth* [287], pp. 913—948. Более общий обзор см.: *Ланудус, Пинг*. — Усп. хим., 1981, 50, с. 111—136.
356. Примеры см.: *Cainelli, Dal Bello, Zubiani*, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 3429; *Zweifel, Steele* [305]; *Bertini, Grasselli, Zubiani, Cainelli* [304].
357. *Zweifel, Steele*, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 2754, 5085 (1967).
358. Это название относится также и к реакции 16-37.
359. Обзор реакций присоединения металлоорганических реагентов к связям $C \equiv N$ см.: *Harada*, in: *Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, [40], pp. 266—272; *Kharasch, Reinmuth*, [287], pp. 1204—1227.
360. *Huet*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1964, 952, 960, 967, 973.
361. *Richy, McLane, Phillips*, *Tetrahedron Lett.*, 1976, 233.
- 361a. *Fujisawa, Kurita, Sato*, *Chem. Lett.*, 1983, 1537.
362. *Meyers, Adickes*, *Tetrahedron Lett.*, 1969, 5151.
363. *Hooz, Bridson*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 602 (1973).
364. *LeBel, Cherlick, Curtis*, *Synthesis*, 1973, 678.
365. Обзор см.: *Kharasch, Reinmuth*, [287], pp. 767—845.
366. *Canonne, Foscolos, Lemay*, *Tetrahedron Lett.*, 1980, 155.
367. Примеры реакций, в которых основными продуктами выступают третичные амины, приведены в работах: *Alvernhe, Laurent*, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 1057; *Gauthier, Axiotis, Chastrette*, *J. Organomet. Chem.*, 140, 245 (1977).
368. *Pickard, Tolbert*, *J. Org. Chem.*, 26, 4886 (1961).
369. *Cason, Kraus, McLeod*, *J. Org. Chem.*, 24, 392 (1959). См. также: *Borch, Levitan, Van-Catledge*, *J. Org. Chem.*, 37, 726 (1972).
370. Обзор реакций алюминийорганических соединений см.: *Reinheckel, Haage, Jahnke*, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, 4, 47—136 (1969).
371. *Reinheckel, Jahnke*, *Chem. Ber.*, 97, 2661 (1964). См. также: *Bagnell, Jeffery, Meisters, Mole*, *Aust. J. Chem.*, 27, 2577 (1974).
372. *Ashby, Chao, Neumann*, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4896, 5186 (1973).
373. Обзор реакций присоединения реактивов Гриньяра к связям $C \equiv S$ см.: *Paquer*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1975, 1439—1449. Обзор методов синтеза дитиокарбоновых кислот и сложных эфиров см.: *Ramadas, Srinivasan, Ramachandran, Sastry*, *Synthesis*, 1983, 605—622.
374. Обзоры см.: *House* [158], pp. 629—682; *Reeves*, in: *Patai* [2], pp. 567—619. См. также: *Stowell*, *Carbanions in Organic Synthesis*, Wiley, New York, 1979.
375. Обзоры см.: *Hajos*, in: *Augustine, Carbon-Carbon Bond Formation*, vol. 1, pp. 1—84, Marcel Dekker, New York, 1979; *Nielsen, Houlihan*, *Org. React.*, 16, 1—438 (1968).
376. *Ashby, Argyropoulos, Meyer, Goel*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 6788 (1982).
377. Обсуждение констант равновесия в альдольной конденсации см.: *Guthrie*, *Can. J. Chem.*, 56, 962 (1978).
378. *Okamoto, Goswami*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 2778 (1966).
379. *Muzart*, *Synthesis*, 1982, 60.
380. *Rathman, Greenwood, Wolfe, Morris*, *J. Org. Chem.*, 45, 1086 (1980).
381. Некоторые другие реакции альдольной конденсации с использованием предварительно приготовленных производных енолов см.: *Schulz, Steglich*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 16, 251 (1977) [*Angew. Chem.*, 89, 255]; *Paterson, Fleming*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 2179; *Maruoka, Hashimoto, Kitagawa, Yamamoto, Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 53, 3301 (1980); *Itoh, Ozawa, Oshima, Nozaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 54, 274 (1981); *Yamamoto, Yatagai, Maruyama*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1981, 162; *Kowalski, Fields*, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1777 (1982); *Fujita, Schlosser*, *Helv. Chim. Acta*, 65, 1258 (1982); *Stille, Grubbs*, *J.*

- Am. Chem. Soc., 105, 1664 (1983); *Kato, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1983, 1727. Обзор на эту тему см.: *Caine*, in: *Augustine* [375], pp. 264—276.
382. *House, Crumrine, Teranishi, Olmstead*, J. Am. Chem. Soc., 95, 3310 (1973). См. также: *Stork, Kraus, Garcia*, J. Org. Chem., 39, 3459 (1974); *Stork, d'Angelo*, J. Am. Chem. Soc., 96, 7114 (1974); *Kuwajima, Sato, Arai, Minami*, Tetrahedron Lett., 1976, 1817.
383. Утверждается, что в такой стабилизации нет необходимости: *Mulzer, Brüntrup, Finke, Zippel*, J. Am. Chem. Soc., 101, 7723 (1979).
384. Другие катализаторы приведены в работах: *Noyori, Nishida, Sakata*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2106 (1981); *Nakamura, Shimizu, Kuwajima, Sakata, Yokoyama, Noyori*, J. Org. Chem., 48, 932 (1983).
385. *Mukaiyama, Banno, Narasaka*, J. Am. Chem. Soc., 96, 7503 (1974); *Banno*, Bull. Chem. Soc. Japan, 49, 2284 (1976); *Ojima, Yoshida, Inaba*, Chem. Lett., 1977, 429; *Mukaiyama*, Pure Appl. Chem., 55, 1749—1758 (1983). Обзор применения $TiCl_4$ в органическом синтезе, включая данный случай, см.: *Mukaiyama*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 817—826 (1977) [Angew. Chem., 89, 858—866]. См. также: *Reetz* [316].
386. *Mukaiyama, Hayashi*, Chem. Lett., 1974, 15. См. также: *Sato, Arai, Kuwajima*, J. Am. Chem. Soc., 99, 5827 (1977); *Murata, Suzuki, Noyori*, J. Am. Chem. Soc., 102, 3248 (1980); *Reetz, Peter*, Tetrahedron Lett., 1981, 4691.
387. *Mukaiyama, Izawa, Saigo*, Chem. Lett., 1974, 323; *Kitazawa, Imamura, Saigo, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1975, 569.
388. *Inoue, Mukaiyama*, Bull. Chem. Soc. Japan, 53, 174 (1980); *Kuwajima, Kato, Mori*, Tetrahedron Lett., 1980, 4291; *Wada*, Chem. Lett., 1981, 153. См. также: *Gennari, Colombo, Poli*, Tetrahedron Lett., 1984, 2279.
389. Обзоры см.: *Evans, Nelson, Taber*, Top. Stereochem., 13, 1—115 (1982); *Evans*, Aldrichimica Acta, 15, 23—32 (1982); *Heathcock*, Science, 214, 395—400 (1981).
390. *Fellmann, Dubois*, Tetrahedron, 34, 1349 (1978); *Heathcock, Pirrung, Montgomery, Lampe*, Tetrahedron, 37, 4087 (1981); *Masamune, Ellingboe, Choy*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5526 (1982).
391. *Evans, McGee*, Tetrahedron Lett., 1980, 3975; J. Am. Chem. Soc., 103, 2876 (1981).
392. *Harada, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1982, 467; *Stevens, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1983, 595. См. также: *Nakamura, Kuwajima*, Tetrahedron Lett., 1983, 3347.
393. *Matsuda, Izumi*, Tetrahedron Lett., 1981, 1805; *Yamamoto, Maruyama, Matsumoto*, J. Am. Chem. Soc., 105, 6963 (1983); *Sakurai, Sasaki, Hosomi*, Bull. Chem. Soc. Japan, 56, 3195 (1983).
394. *Masamune, Mori, Van Horn, Brooks*, Tetrahedron Lett., 1979, 1665; *Hirama, Garvey, Lu, Masamune*, Tetrahedron Lett., 1979, 3937; *Evans, Nelson, Vogel, Taber*, J. Am. Chem. Soc., 103, 3099 (1981); *Evans, Bartolli, Shih*, J. Am. Chem. Soc., 103, 2127 (1981); *Masamune, Choy, Keresky, Imperiali*, J. Am. Chem. Soc., 103, 1566 (1981). См. также: *Gennari, Cardani, Colombo, Scolastico*, Tetrahedron Lett., 1984, 2283.
395. Примеры см.: [394]; *Eichenauer, Friedrich, Lutz, Enders*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 17, 206 (1978) [Angew. Chem., 90, 219]; *Masamune, Ali, Snitman, Garvey*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 19, 557 (1980) [Angew. Chem., 92, 573]; *Masamune, Kaiho, Garvey*, J. Am. Chem. Soc., 104, 5521 (1982); *Meyers, Yamamoto*, J. Am. Chem. Soc., 103, 4278 (1981); *Iwasawa, Mukaiyama*, Chem. Lett., 1982, 1441; *Annunziata, Cinquini, Cozzi, Montanari, Restelli*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1983, 1138; *Braun, Devant*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 22, 788 (1983) [Angew. Chem., 95, 802].
396. Например, см.: *Ojima, Yoshida, Inaba*, [385]; *Heathcock, Flippin*, J. Am. Chem. Soc., 105, 1667 (1983).

397. Например, см.: *Heathcock, White, Morrison, VanDerveer*, J. Org. Chem., 46, 1296 (1981).
398. *Wittig, Frommheld, Suchanek*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 683 (1963) [Angew. Chem., 75, 303]. Обзоры см.: *Mukaiyama*, Org. React., 28, 203—331 (1982); *Wittig*, Top. Curr. Chem., 67, 1—14 (1976); *Rec. Chem. Prog.*, 28, 45—60 (1967); *Wittig, Reiff*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 7—14 (1968) [Angew. Chem., 80, 8—15]; *Reiff*, Newer Methods Prep. Org. Chem., 6, 48—66 (1971).
399. *Corey, Enders*, Tetrahedron Lett., 1976, 11. См. также: *Beam, Thomas, Sandifer, Foote, Hauser*, Chem. Ind. (London), 1976, 487; *Sugasawa, Toyoda, Sasakura*, Synth. Commun., 9, 515 (1979); *Depezay, Le Merrer*, Bull. Soc. Chim. France, 1981, II-306.
400. *Wollenberg, Albizati, Peries*, J. Am. Chem. Soc., 99, 7365 (1977).
401. Обзор, посвященный этой и другим подобным реакциям, см.: *Gawley*, Synthesis, 1976, 777—794; *Jung*, Tetrahedron, 32, 1—31 (1976); *Mundy*, J. Chem. Educ., 50, 110—113 (1973).
402. Используется также и кислотный катализ: *Heathcock, Ellis, McMurry, Coppolino*, Tetrahedron Lett., 1971, 4995.
403. Например, см.: *Woodward, Singh*, J. Am. Chem. Soc., 72, 494 (1950).
404. *Stork, Ganem*, J. Am. Chem. Soc., 95, 6152 (1973); *Stork, Singh*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6181 (1974); *Boeckman*, J. Am. Chem. Soc., 96, 6179 (1974).
405. Поскольку эта реакция была обнаружена Кляйзенем: *Claisen*, Ber., 23, 977 (1890).
406. *Dunnavant, Hauser*, J. Org. Chem., 25, 503, 1693 (1960).
407. Обзор см.: *Johnson, Daub*, Org. React., 6, 1—73 (1951).
408. *Robinson, Seijo*, J. Chem. Soc., 1941, 582.
409. *Puterbaugh*, J. Org. Chem., 27, 4010 (1962). См. также: *El-Newaihy, Salem, Enayat, El-Bassiouny*, J. Prakt. Chem., 324, 379 (1982).
410. Обзор см.: *Jones*, Org. React., 15, 204—599 (1967).
411. Обзор, посвященный нитроалканам в этой реакции (часто ее называют реакцией Анри, см.: *Baer, Urbas*, in: Feuer [158], pp. 76—117. См. также: *Wollenberg, Miller*, Tetrahedron Lett., 1978, 3219; *Colvin, Beck, Seebach*, Helv. Chim. Acta, 64, 2264 (1981); *Rosini, Ballini, Sorrenti*, Synthesis, 1983, 1014).
412. *Kuwajima, Iwasawa*, Tetrahedron Lett., 1974, 107. См. также: *Huckin, Weiler*, Can. J. Chem., 52, 2157 (1974).
413. *Hamrick, Hauser*, J. Am. Chem. Soc., 81, 2096, 3144 (1959).
414. *DiBiase, Lipisko, Haag, Wolak, Gokel*, J. Org. Chem., 44, 4640 (1979). Обзор реакций присоединения к сопряженным основаниям нитрилов см.: *Arseniyadis, Kyler, Watt*, Org. React., 31, 1—364 (1984).
415. *Rathke*, J. Am. Chem. Soc., 92, 3222 (1970). См. также реакцию 16-31.
416. *Moersch, Burkett*, J. Org. Chem., 36, 1149 (1971). См. также: *Caron, Lessard*, Can. J. Chem., 51, 981 (1973); *Cainelli, Cardillo, Contento, Umani-Ronchi*, Gazz. Chim. Ital., 104, 625 (1974). При использовании в качестве нуклеофила $\text{Ph}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}\overset{\oplus}{\text{C}}\text{OO}^-$ идет реакция, известная под названием реакции Иванова.
417. *Corey, Seebach*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 1075 (1965) [Angew. Chem., 77, 1134]. Другие примеры присоединения 1,3-дитианов и иных аналогичных реагентов к альдегидам, кетонам и соединениям, содержащим связь $\text{C}=\text{N}$, см.: *Seebach*, Synthesis, 1969, 17—36, pp. 27—29; *Corey, Crouse*, J. Org. Chem., 33, 298 (1968); *Ogura, Tsuchihashi*, Tetrahedron Lett., 1972, 1383, 2681; *Duhamel, Duhamel, Mancelle*, Bull. Chim. Soc. France, 1974, 331; *Gröbel, Bürstinghaus, Seebach*, Synthesis, 1976, 121; *Meyers, Tait, Comins*, Tetrahedron Lett., 1978, 4657; *Blatcher, Warren*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1979, 1074.
418. *Smith, Swaminathan*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1976, 387.

419. *Wenkert, McPherson*, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8084 (1972). См. также: *Schöllkopf, Bánhidai, Frasnelli, Meyer, Beckhaus, Liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 1767.
420. Обзор этих реакций с пиридиниевыми солями см.: *Kröhnke*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., **2**, 225—237 (1963) [Angew. Chem., **75**, 181—194].
421. *Meyers, Nabeya, Adickes, Fitzpatrick, Malone, Politzer*, J. Am. Chem. Soc., **91**, 764 (1969). Другие примеры см.: *Meyers, Temple*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6644 (1970); *Fitzpatrick, Malone, Politzer, Adickes, Meyers*, Org. Prep. Proced., **1**, 193 (1969); *Meyers, Nabeya, Adickes, Politzer, Malone, Kovelesky, Nolen, Portnoy*, J. Org. Chem., **38**, 36 (1973).
422. *Dimroth, Berndt, Reichardt*, Org. Synth., **V**, 1128. См. также: *Dimroth*, Angew. Chem., **72**, 331—342 (1960); *Dimroth, Wolf*, Newer Methods Prep. Org. Chem., **3**, 357—423 (1964).
423. Обзоры см.: *Ziegenbein*, in: *Viehe, Acetylenes*, pp. 207—241, Marcel Dekker, New York, 1969; *Ried*, Newer Methods Prep. Org. Chem., **4**, 95—138 (1968).
424. Использование монолитийацетиленида, свободного от аминов, см.: *Midland*, J. Org. Chem., **40**, 2250 (1975).
425. *Beumel, Harris*, J. Org. Chem., **28**, 2775 (1963).
426. Обсуждение механизма реакции присоединения по Фаворскому см.: *Кондратьева, Потапова, Григина, Глазунова, Никитин*.—ЖОрХ, **1976**, **12**, с. 940.
427. *Sudweeks, Broadbent*, J. Org. Chem., **40**, 1131 (1975).
428. *Lehnert*, Tetrahedron Lett., **1970**, 4723; Tetrahedron, **28**, 663 (1972); **29**, 635 (1973); Synthesis, **1974**, 667.
429. Например, см.: *Rappoport, Patai*, J. Chem. Soc., **1962**, 731.
430. *Charles*, Bull. Soc. Chim. France, **1963**, 1559, 1566, 1573, 1576; *Siegrist, Liechti, Meyer, Weber*, Helv. Chim. Acta, **52**, 2521 (1969). Обзор введения в эту реакцию гетероциклических соединений см.: *Fletcher, Siegrist*, Adv. Heterocycl. Chem., **23**, 171—261 (1978).
431. Метод синтеза соединения **38** приведен в работе: *Bowlus, Katzenellenbogen*, Synth. Commun., **4**, 137 (1974).
432. *Corey, Durst*, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5548, 5553 (1968).
433. Аналогичные реакции см.: *Jung, Sharma, Durst*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 3420 (1973); *Kuwajima, Uchida*, Tetrahedron Lett., **1972**, 649; *Johnson, Shanklin, Kirchhoff*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 6462 (1973); *Lau, Chan*, Tetrahedron Lett., **1978**, 2383; *Yamamoto, Tomo, Suzuki*, Tetrahedron Lett., **1980**, 2861; *Martin, Phillips, Puckette, Colapert*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 5866 (1980).
434. *Peterson*, J. Org. Chem., **33**, 780 (1968). Обзоры см.: *Weber*, Silicon Reagents for Organic Synthesis, pp. 58—78, Springer-Verlag, New York, 1983; *Magnus*, Aldrichimica Acta, **13**, 43—51 (1980); *Chan*, Acc. Chem. Res., **10**, 442—448 (1977). См. также: *Yamakado, Ishiguro, Ikeda, Yamamoto*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 5568 (1981). Обзоры по применению кремнийсодержащих реагентов в органическом синтезе см. т. 2, гл. 12 [220].
435. Удобный метод синтеза α -литоосиланов см.: *Cohen, Sherbine, Matz, Hutchins, McHenry, Willey*, J. Am. Chem. Soc., **106**, 3245 (1984). См. также: *Seitz, Zapata*, Tetrahedron Lett., **1980**, 3451.
436. *Hartzell, Sullivan, Rathke*, Tetrahedron Lett., **1974**, 1403; *Shimoji, Taguchi, Oshima, Yamamoto, Nozaki*, J. Am. Chem. Soc., **96**, 1620 (1974); *Chan, Moreland*, Tetrahedron Lett., **1978**, 515. Аналогичные реакции см.: *Chan, Chang, Vinokur*, Tetrahedron Lett., **1970**, 1137; *Larchevêque, Debal*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1981**, 877.
437. *Ley, Simpkins*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1983**, 1281.
438. *Cooke, Roy, Magnus*, Organometallics, **1**, 893 (1982).

439. Обзоры, посвященные α -металлированным изоцианидам, см.: *Schöllkopf*, *Pure Appl. Chem.*, **51**, 1347—1355 (1979); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **16**, 339—348 (1977) [*Angew. Chem.*, **89**, 351—360]; *Hoppe*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **13**, 789—804 (1974) [*Angew. Chem.*, **86**, 878—893].
440. *Schöllkopf*, *Schröder*, *Blume*, *Liebigs Ann. Chem.*, **766**, 130 (1972); *Schöllkopf*, *Schröder*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **11**, 311 (1972) [*Angew. Chem.*, **84**, 289].
441. *Oldenziel*, *van Leusen*, *van Leusen*, *J. Org. Chem.*, **42**, 3114 (1977).
442. *Oldenziel*, *van Leusen*, *Tetrahedron Lett.*, **1974**, 163, 167.
443. Продукт 42 можно также превратить в нитрил, см. реакцию 17-41.
444. Другой метод осуществления превращения $RCHO \rightarrow RCH_2COOH$ см.: *Gross*, *Costisella*, *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl., **7**, 391 (1968) [*Angew. Chem.*, **80**, 364].
445. *van Leusen*, *Oomkes*, *Synth. Commun.*, **10**, 399 (1980).
446. *Baldwin*, *Höfle*, *Lever*, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7125 (1974). Аналогичная реакция описана в работе: *Tanaka*, *Nakai*, *Ishikawa*, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 4809.
447. *Hünig*, *Wehner*, *Synthesis*, **1975**, 391. Аналогичную реакцию см.: *Reuttrakul*, *Ratananukul*, *Nimgirawath*, *Chem. Lett.*, **1980**, 71.
448. *Matteson*, *Moody*, *J. Org. Chem.*, **45**, 1091 (1980). Другой метод осуществления этого превращения приведен в работе: *Corey*, *Tius*, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 3535.
449. *Shono*, *Nishiguchi*, *Sasaki*, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4314 (1978).
450. *Vedejs*, *Dolphin*, *Stolle*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 249 (1979).
451. *Stiles*, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2598 (1959); *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **88**, 332 (1960); *Crombie*, *Hemesley*, *Pattenden*, *Tetrahedron Lett.*, **1968**, 3021.
452. *Finkbeiner*, *Stiles*, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 616 (1963); *Finkbeiner*, *Wagner*, *J. Org. Chem.*, **28**, 215 (1963).
453. *Martin*, *Watts*, *Johnson*, *Chem. Commun.*, **1970**, 27.
454. *Bottaccio*, *Marchi*, *Chiusoli*, *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 499 (1977); *Grochowski*, *Chmielewski*, *Jurczak*, *Chem. Ind. (London)*, **1977**, 876 и литература, цитируемая в этих работах.
455. *Corey*, *Chen*, *J. Org. Chem.*, **38**, 4086 (1973).
456. *Corey*, *Chen*, *Tetrahedron Lett.*, **1973**, 3817.
457. *Jensen*, *Dalgaard*, *Lawesson*, *Tetrahedron*, **30**, 2413 (1974); *Konen*, *Pfeffer*, *Silbert*, *Tetrahedron*, **32**, 2507 (1976) и литература, цитируемая в этих работах.
458. Обзор, посвященный реакции Перкина и родственному синтезу Эрленмейера, см.: *Johnson*, *Org. React.*, **1**, 210—266 (1942).
459. *Crawford*, *Little*, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 722.
460. Обзоры см.: [459]; *Carter*, *Org. React.*, **3**, 198—239 (1946); *Baltazzi*, *Q. Rev., Chem. Soc.*, **9**, 150—173 (1955).
461. *Crawford*, *Little*, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 729.
462. *Baltazzi*, *Robinson*, *Chem. Ind. (London)*, **1954**, 191.
463. Обзор см.: *Berti*, *Top. Stereochem.*, **7**, 93—251 (1973), pp. 210—218.
464. Обсуждение механизма этих реакций и подробное рассмотрение стереохимии см.: *Roux-Schmitt*, *Seyden-Penne*, *Wolfe*, *Tetrahedron*, **28**, 4965 (1972); *Bansal*, *Sethi*, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 1197 (1980).
465. *Ballester*, *Pérez-Blanco*, *J. Org. Chem.*, **23**, 652 (1958); *Мартынов*, *Тумов*. — *ЖОХ*, **1960**, **30**, с. 4107; **1962**, **32**, с. 718; **1963**, **33**, с. 1380; **1964**, **34**, с. 2125; *Elkik*, *Francesch*, *Bull. Soc. Chim. France*, **1973**, 1277, 1281.
466. Другое доказательство, основанное на стереохимии продуктов, приведено в работе: *Zimmerman*, *Ahramjian*, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5459 (1960).
467. *Borch*, *Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3761.
468. *Johnson*, *Bade*, *J. Org. Chem.*, **47**, 1205 (1982).
469. *White*, *Wu*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1974**, 988.
470. *Vogt*, *Tavares*, *Can. J. Chem.*, **47**, 2875 (1969).

471. *Tuñg, Speziale, Frazier*, J. Org. Chem., 28, 1514 (1963).
472. *Mauzé*, J. Organomet. Chem., 170, 265 (1979).
473. *Jonczyk, Kwast, Makosza*, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 902; *Gladiali, Saccolini*, Synth. Commun., 12, 355 (1982); *Starks, Liotta*, Phase Transfer Catalysis, pp. 197—198, Academic Press, New York, 1978.
474. *Osuka, Suzuki*, Tetrahedron Lett., 1983, 5109.
475. *Deyrup*, J. Org. Chem., 34, 2724 (1969).
476. *Sipos, Schöbel, Balásperi*, J. Chem. Soc. (C), 1970, 1154; *Sipos, Schöbel, Sirokmán*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1975, 805.
477. Общий трактат см.: *Cadogan*, Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis, Academic Press, New York, 1979. Монографии по реакции Виттига см.: *Johnson*, Ylid Chemistry, Academic Press, New York, 1966 (есть русский перевод: *Джонсон А.* Химия илидов. Пер. с англ.— М.: Мир, 1969). Обзоры см.: *Bestman, Vostrowsky*, Top. Curr. Chem., 109, 85—164 (1983); *Pommer, Thieme*, Top. Curr. Chem., 109, 165—188 (1983); *Pommer*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 16, 423—429 (1977) [Angew. Chem., 89, 437—443]; *Maercker*, Org. React., 14, 270—490 (1965); *House* [158], pp. 682—709; *Lowe*, Chem. Ind. (London), 1970, 1070—1079; *Bergelson, Shemyakin*, in: *Patai* [355], pp. 295—340; Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 3, 250—260 (1964) [Angew. Chem., 76, 113—123]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 5, 154—175 (1968); *Pure Appl. Chem.*, 9, 271—283 (1964); *Trippett*, Q. Rev., Chem. Soc., 17, 406—440 (1963); *Adv. Org. Chem.*, 1, 83—102 (1960); *Pure Appl. Chem.*, 9, 225—269 (1964); *Schöllkopf*, *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 3, 111—150 (1964); *Яновская*.— Усп. хим., 1961, 30, с. 813—845. Тесно связаны с этой темой обзоры: *Тюленева, Рохлин, Кнулянец*.— Усп. хим., 1981, 50, с. 522—543; *Starks, Liotta*, [473], pp. 288—297; *Weber, Gokel*, Phase Transfer Catalysis in Organic Synthesis, pp. 234—241, Springer-Verlag, New York, 1977 (есть русский перевод: *Вебер В., Гокель Г.* Межфазный катализ в органической химии. Пер. с англ.— М.: Мир, 1980); *Zbiral*, Synthesis, 1974, 775—797; *Bestman*, Bull. Soc. Chim. France, 1971, 1619—1634; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 4, 583—587, 645—660, 830—838 (1965) [Angew. Chem., 77, 609—613, 651—666, 850—858]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 5, 1—60 (1968); *Horner*, Fortsch. Chem. Forsch., 7, 1—61 (1966). Исторический экскурс см.: *Wittig*, *Pure Appl. Chem.*, 9, 245—254 (1964).
478. При использовании *фторидов* фосфония основание не нужно, поскольку они взаимодействуют с субстратом непосредственно, давая олефин: *Schiemenz, Becker, Stöckigt*, Chem. Ber., 103, 2077 (1970).
479. Удобный метод достижения этого с хорошими выходами см.: *Schlosser, Schaub*, Chimia, 36, 396 (1982).
480. *Ramirez, Pilot, Desai, Smith, Hansen, McKelvie*, J. Am. Chem. Soc., 89, 6273 (1967).
481. *Bestmann*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 4, 586 (1965) [Angew. Chem., 77, 612].
482. *Seyferth, Hughes, Heeren*, J. Am. Chem. Soc., 87, 2847, 3467 (1965).
483. И хотя илidy фосфора тоже реагируют со сложными эфирами, эта реакция идет слишком медленно, чтобы конкурировать: *Greenwald, Chaykovsky, Corey*, J. Org. Chem., 28, 1128 (1963).
484. *Adlercreutz, Magnusson*, Acta Chem. Scand., Ser. B, 34, 647 (1980).
485. *Seyferth, Grim, Read*, J. Am. Chem. Soc., 82, 1510 (1960); 83, 1617 (1961); *Seyferth, Heeren, Singh, Grim, Hughes*, J. Organomet. Chem., 5, 267 (1966); *Schlosser, Zimmermann*, Synthesis, 1969, 75; *Burton, Greenlimb*, J. Fluorine Chem., 3, 447 (1974); *Smithers*, J. Org. Chem., 43, 2833 (1978); *Miyano, Izumi, Fuji, Ohno, Hashimoto*, Bull. Soc. Chim. Japan, 52, 1197 (1979).

486. Например, см.: *Levine, J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6150 (1958); *Wittig, Böll, Krück, Chem. Ber.*, **95**, 2514 (1962). Аналогичный пример с тиоэфиром см.: *Corey, Shulman, J. Org. Chem.*, **35**, 777 (1970). См. также: *Corey, Märkl, Tetrahedron Lett.*, **1967**, 3201.
487. *Corey, McCormick, Swensen, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1884 (1964).
488. *Wittig, Schöllkopf, Chem. Ber.*, **87**, 1318 (1954).
489. *Bestmann, Schade, Tetrahedron Lett.*, **1982**, 3543.
490. *Rabinowitz, Marcus, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1312 (1962); *Ramirez, Desai, McKelvie, J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1745 (1962); *Raulet, Levas, C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **270**, 1467 (1970); *Corey, Fuchs, Tetrahedron Lett.*, **1972**, 3769; *Posner, Loomis, Sawaya, Tetrahedron Lett.*, **1975**, 1373; *Bestmann, Frey, Liebigs Ann. Chem.*, **1980**, 2061; *Suda, Fukushima, Tetrahedron Lett.*, **1981**, 759.
491. *Fuqua, Duncan, Silverstein, J. Org. Chem.*, **30**, 1027, 2543 (1965).
492. *Bernard, Ford, Nelson, J. Org. Chem.*, **48**, 3164 (1983).
493. *Broquet, Tetrahedron*, **29**, 3595 (1973); **31**, 1331 (1975).
494. *Schiemenz, Thobe, Chem. Ber.*, **99**, 2663 (1966).
495. Например, см.: *Johnson, LaCount, Tetrahedron*, **9**, 130 (1960); *Bestman, Kratzer, Chem. Ber.*, **95**, 1894 (1962).
496. *Horner, Hoffman, Wippel, Chem. Ber.*, **91**, 61 (1958); *Horner, Hoffman, Wippel, Klahre, Chem. Ber.*, **92**, 2499 (1959); *Wadsworth, Emmons, J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1733 (1961).
497. Обзоры см.: *Wadsworth, Org. React.*, **25**, 73—253 (1977); *Stec, Acc. Chem. Res.*, **16**, 411—417 (1983); *Walker*, in: Cadogan [477], pp. 156—205; *Домбровский, Домбровский*.—Усп. хим., **1966**, **35**, с. 1771—1787; *Boutagy, Thomas, Chem. Rev.*, **74**, 87—99 (1974).
498. Обзор, посвященный реакции Арбузова, см.: *Arbuzov, Pure Appl. Chem.*, **9**, 307—335 (1964).
499. *Corey, Kwiatkowski, J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6816 (1968); *Corey, Cane, J. Org. Chem.*, **34**, 3053 (1969).
500. *Corey, Kwiatkowski, J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5654 (1966).
501. *Broekhof, Jonkers, van der Gen, Tetrahedron Lett.*, **1980**, 2671.
502. Утверждается, что в некоторых случаях, по крайней мере конкурентно, может реализоваться и другой механизм, включающий одноэлектронный перенос: *Olah, Krishnamurthy, J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 3987 (1982).
503. Выдвинуто предположение о том, что стадия 3 состоит из двух элементарных актов: разрыва связи C—P, приводящего к бетанину другого типа, с последующим разрывом связи C—O: *Bestmann, Pure Appl. Chem.*, **52**, 771—788 (1980).
504. Обзор, посвященный механизму реакции, см.: *Cockerill, Harrison* [181], pp. 232—240.
505. *Speziale, Bissing, J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3878 (1963). Однако такая интерпретация подверглась критике: *Несмеянов, Биншток, Рейтов*.—ДАН СССР, **1973**, **210**, с. 1102.
506. *Vedejs, Snoble, J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5778 (1973); *Vedejs, Meier, Snoble, J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2823 (1981).
507. Такой же механизм был предложен и для реакций устойчивых илидов: *Несмеянов, Биншток, Рейтов* [505].
508. В некоторых случаях оксафосфетаны были выделены: *Birum, Matthews, Chem. Commun.*, **1967**, 137; *Mazhar-Ul-Haque, Caughlan, Ramirez, Pilot, Smith, J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5229 (1971). См. также: *Schlosser, Piskala, Tarchini, Tuong, Chimia*, **29**, 341 (1975); *Reitz, Mutter, Maryanoff, J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1873 (1984).
509. *McEwen, Kumli, Blade-Font, Zanger, VanderWerf, J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2378 (1964).
510. *Schweizer, Crouse, Minami, Wehman, Chem. Commun.*, **1971**, 1000; *Richards, Tebby, J. Chem. Soc. (C)*, **1971**, 1059; *Smith, Trippett, J. Chem.*

- Soc., Chem. Commun., 1972, 191; Allen, Heatley, Hutley, Mellor, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1976, 2529.
511. Wittig, Wiegmann, Schlosser, Chem. Ber., 94, 676 (1961). См. также: Schlosser, Tuong, Tarchini, Chimia, 31, 219 (1977); Schlosser, Tuong, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 18, 633 (1979) [Angew. Chem., 91, 675]; Allen, J. Chem. Res., Synop., 1980, 384.
 512. Обзоры по стереохимии реакции Виттига см.: Gosney, Rowley, in: Cadogan [477], pp. 17—153; Reucroft, Sammes, Q. Rev., Chem. Soc., 25, 135—169 (1971), pp. 137—148, 169; Schlosser, Top. Stereochem., 5, 1—30 (1970). См. также: Bergelson, Shemyakin, Tetrahedron, 19, 149 (1963); House, Jones, Frank, J. Org. Chem., 29, 3327 (1964); Wadsworth, Schupp, Seus, Ford, J. Org. Chem., 30, 680 (1965); Schlosser, Müller, Christman, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 5, 667 (1966) [Angew. Chem., 78, 677]; Bergelson, Barsukov, Shemyakin, Tetrahedron, 23, 2709 (1967); Boden, Synthesis, 1975, 784; Maryanoff, Duhl-Emswiler, Tetrahedron Lett., 1981, 4185; Buss, Cruse, Kennard, Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1984, 243.
 513. См., например: Ketcham, Jambotkar, Martinelli, J. Org. Chem., 27, 4666 (1962); House, Rasmusson, J. Org. Chem., 26, 4278 (1961); Bestmann, Kratzer [495]; Яновская, Кучеров.—Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1341.
 514. Schlosser, Schaub, J. Am. Chem. Soc., 104, 5821 (1982). См. также: McEwen, Cooney, J. Org. Chem., 48, 983 (1983).
 515. Corey, Yamamoto, J. Am. Chem. Soc., 92, 226 (1970); Schlosser, Christmann, Piskala, Coffinet, Synthesis, 1971, 29; Schlosser, Coffinet, Synthesis, 1971, 380; 1972, 575; Corey, Ulrich, Venkateswarlu, Tetrahedron Lett., 1977, 3231; Schlosser, Tuong, Respondek, Schaub, Chimia, 37, 10 (1983).
 516. Schlosser, Christmann, Synthesis, 1969, 38; Corey, Shulman, Yamamoto, Tetrahedron Lett., 1970, 447.
 517. Schlosser, Christman [516].
 518. Schlosser [512], p. 22.
 519. Обзор см.: Becker, Tetrahedron, 36, 1717—1745 (1980).
 520. Обзор по таким двойным реакциям циклизации см.: Vollhardt, Synthesis, 1975, 765—780.
 - 520a. Обзор применения реакции Виттига для синтеза природных веществ см.: Bestmann, Vostrowsky [477].
 521. Wittig, Pommer, German Patent 954 247 (1956) [CA, 53, 2279 (1959)].
 522. Например, см.: Aksnes, Frøyen, Acta Chem. Scand., 22, 2347 (1968).
 523. Например, см.: Frøyen, Acta Chem. Scand., Ser. B, 28, 586 (1974).
 524. Например, см.: Chopard, Hudson, Searle, Tetrahedron Lett., 1965, 2357; Flitsch, Peters, Tetrahedron Lett., 1969, 1161; Gara, Massy-Westropp, Reynolds, Tetrahedron Lett., 1969, 4171; Abell, Massy-Westropp, Aust. J. Chem., 35, 2077 (1982). Обзор таких реакций с имидами см.: Flitsch, Schindler, Synthesis, 1975, 685—700.
 525. Bestmann, Seng, Tetrahedron, 21, 1373 (1965).
 526. Bestmann, Denzel, Salbaum, Tetrahedron Lett., 1974, 1275.
 527. Монографию см.: Taylor, McKillop, The Chemistry of Cyclic Enaminonitriles and ortho-Amino Nitriles, Interscience, New York, 1970. Обзор см.: Schaefer, Bloomfield, Org. React., 15, 1—203 (1967).
 528. Например, см.: Josey, J. Org. Chem., 29, 707 (1964); Barluenga, Fustero, Rubio, Gotor, Synthesis, 1977, 780; Hiyaama, Kobayashi, Tetrahedron Lett., 1982, 1597.
 529. Обзоры см.: Friedrich, in: Patai, Rappoport, The Chemistry of Functional Groups, Supplement C, pt. 2, pp. 1345—1390, Wiley, New York, 1983; Friedrich, Wallenfels, in: Rappoport [270], pp. 72—77.

530. Методика с использованием краун-эфира приведена в работе: *Greenlee, Hangauer, Tetrahedron Lett.*, 1983, 4559.
531. Обзор, посвященный Me_3SiCN и другим родственным соединениям, см.: *Groutas, Felker, Synthesis*, 1980, 861—868.
532. Обзор см.: *Ogata, Kawasaki*, in: *Zabicky* [18], pp. 21—32. См. также: *Okano, do Amaral, Cordes, J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4201 (1976); *Ching, Kallen, J. Am. Chem. Soc.*, 100, 6119 (1978).
533. *Lapworth, J. Chem. Soc.*, 83, 998 (1903).
534. Доказательства того, что α -аминонитрилы могут образовываться по второму пути, см.: *Ogata, Kawasaki, J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 325; *Stanley, Beasley, Mathison, J. Org. Chem.*, 37, 3746 (1972); *Walia, Bannore, Walia, Guillot, Chem. Lett.*, 1974, 1005. Доказательства в пользу обоих путей см.: *Taillades, Commeyras, Tetrahedron*, 30, 2493 (1974).
535. *Jiricny, Orere, Reese, J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1980, 1487. Другие методы осуществления этого превращения см.: *Ziegler, Wender, J. Org. Chem.*, 42, 2001 (1977); *Cacchi, Caglioti, Paolucci, Synthesis*, 1975, 120.
536. Пример см.: *Ferris, Sanchez, Org. Synth.*, V, 344.
537. Реакция Принса проведена также и при основном катализе: *Griengl, Sieber, Monatsh. Chem.*, 104, 1008, 1027 (1973).
538. Обзоры см.: *Adams, Bhatnagar, Synthesis*, 1977, 661—672; *Исагулянц, Хаимова, Меликян, Покровская*.— Усп. хим., 1968, 37, с. 61—77; *Roberts*, in: *Olah, Friedel-Crafts and Related Reactions*, vol. 2, pp. 1175—1210, Interscience, New York, 1963.
539. Реакция, приводящая к диоксанам, проводилась также и с эквимольными смесями формальдегида и другого альдегида RCHO . Группа R оказывается соединенной с тем атомом углерода диоксана, который расположен между двумя атомами кислорода: *Сафаров, Нугматуллин, Ибатуллин, Рафиков*.— ДАН СССР, 1977, 236, с. 135.
540. *Hellin, Davidson, Coussement, Bull. Soc. Chim. France*, 1966, 1890, 3217.
541. *Blomquist, Wolinsky, J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6025 (1957); *Schowen, Smismann, Schowen, J. Org. Chem.*, 33, 1873 (1968).
542. *Dolby, Lieske, Rosencrantz, Schwarzw, J. Am. Chem. Soc.*, 85, 47 (1963); *Dolby, Schwarzw, J. Org. Chem.*, 28, 1456 (1963); *Сафаров, Исагулянц, Нугматуллин*.— ЖОрХ, 1974, 10, с. 1365.
543. *Fremaux, Davidson, Hellin, Coussement, Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 4250.
544. *Meresz, Leung, Denes, Tetrahedron Lett.*, 1972, 2797.
545. См., например: *LeBel, Liesemer, Mehmedbasich, J. Org. Chem.*, 28, 615 (1963); *Portoghese, Smismann, J. Org. Chem.*, 27, 719 (1962); *Bernardi, Leone, Tetrahedron Lett.*, 1964, 499; *Dolby, Wilkins, Frey, J. Org. Chem.*, 31, 1110 (1966); *Wilkins, Marianelli, Tetrahedron*, 26, 4131 (1970); *Karpaty, Hellin, Davidson, Coussement, Bull. Soc. Chim. France*, 1971, 1736; *Coryn, Anteunis, Bull. Soc. Chim. Belg.*, 83, 83 (1974).
546. [540]; *Исагулянц, Исагулянц, Хайрудинов, Рахманкулов*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 22, с. 1870; *Шарф, Хейфец, Фрейдлин*.— Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 23, с. 1761.
547. *Smismann, Schnettler, Portoghese, J. Org. Chem.*, 30, 797 (1965). См., однако: *Gaillard, Hellin, Coussement, Bull. Soc. Chim. France*, 1967, 3360; *Dolby, Wilkins, Rodia, J. Org. Chem.*, 33, 4155 (1968).
548. *Yang, Yang, Ross, J. Am. Chem. Soc.*, 81, 133 (1959).
549. *Arnold, Veeravagu, J. Am. Chem. Soc.*, 82, 5411 (1960); *Климова, Абрамов, Антонова, Арбузов*.— ЖОрХ, 1969, 5, с. 1341; *Климова, Антонова, Арбузов*.— ЖОрХ, 1969, 5, с. 1345, 1348; *Gill, Wallace, J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 380, 382.
550. См., например: *Achmatowicz, Szymoniak, J. Org. Chem.*, 45, 1228 (1980); *Jenner, Papadopoulos, J. Org. Chem.*, 47, 4201 (1982). Есть указания

- на то, что этот механизм несколько более сложен, чем изображено здесь: Kwart, Brechbiel, J. Org. Chem., 47, 3353 (1982).
551. Другие доказательства см.: [550]; Papadopoulos, Jenner, Tetrahedron Lett., 1981, 2773.
 552. Snider, Rodini, Kirk, Cordova, J. Am. Chem. Soc., 104, 555 (1982); Snider, Acc. Chem. Res., 13, 426—432 (1980).
 553. Snider, Phillips, J. Org. Chem., 48, 464 (1983).
 554. Обсуждение механизма этой реакции при катализе кислотами Льюиса см.: Stephenson, Orfanopoulos, J. Org. Chem., 46, 2200 (1981); Kwart, Brechbiel, J. Org. Chem., 47, 5409 (1982).
 555. Обзор см.: Arens, Adv. Org. Chem., 2, 117—212 (1960), pp. 174—178.
 556. Vieregge, Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 78, 921 (1959).
 557. Vieregge, Bos, Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 78, 664 (1959); Красная, Кучеров. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, с. 1057; 1965, с. 110; Vieregge, Schmidt, Renema, Bos, Arens, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 85, 929 (1966).
 558. Обзор см.: Ide, Buck, Org. React., 4, 269—304 (1948).
 559. Обсуждение см.: Kuebrich, Schowen, Wang, Lupes, J. Am. Chem. Soc., 93, 1214 (1971).
 560. Lapworth, J. Chem. Soc., 83, 995 (1903); 85, 1206 (1904).
 561. Ugai, Tanaka, Dokawa, J. Pharm. Soc. Japan, 63, 296 (1943) [CA, 45, 5148]; Breslow, J. Am. Chem. Soc., 80, 3719 (1958). Другой катализатор использован в работе: Lappert, Maskell, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1982, 580.
 562. Stetter, Rämisch, Kuhlmann, Synthesis, 1976, 733.
 563. Stetter, Dämbkes, Synthesis, 1977, 403.
 564. Ritter, Minieri, J. Am. Chem. Soc., 70, 4045 (1948). Обзоры см.: Krimmen, Cota, Org. React., 17, 213—325 (1969); Beckwith, in: Zabicky [62], pp. 125—130; Johnson, Madroño, Adv. Heterocycl. Chem., 6, 95—146 (1966); Зильберман. — Усп. хим., 1960, 29, с. 709—736.
 565. Barton, Magnus, Garbarino, Young, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1974, 2101. См. также: Top, Jaouen, J. Org. Chem., 46, 78 (1981).
 566. Соколов, Реутов. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 222; Beger, Vogel, J. Prakt. Chem., 311, 737 (1969); Brown, Kurek, J. Am. Chem. Soc., 91, 5647 (1969); Chow, Robson, Wright, Can. J. Chem., 43, 312 (1965); Fry, Simon, J. Org. Chem., 47, 5032 (1982).
 567. Olah, Gupta, Narang, Synthesis, 1979, 274. См. также: Bach, Holubka, Taaffee, J. Org. Chem., 44, 1739 (1979).
 568. Linke, Synthesis, 1978, 303.
 569. Anatol, Berecoechea, Bull. Soc. Chim. France, 1975, 395; Synthesis, 1975, 111.
 570. Например, FeCl₃: Kochhar, Bal, Deshpande, Rajadhyaksha, Pinnick, J. Org. Chem., 48, 1765 (1983).
 571. См., например: Olah, Mehrotra, Synthesis, 1982, 962.
 572. Michie, Miller, Synthesis, 1981, 824.
 573. Libman, Sprecher, Mazur, Tetrahedron, 25, 1679 (1969).
 574. Euranto, Kujanpää, Acta, Chem. Scand., 15, 1209 (1961); Bigler, Neuenschwander, Helv. Chim. Acta, 61, 2165, 2381 (1978); Bigler, Mühle, Neuenschwander, Synthesis, 1978, 593.
 575. Обзор см.: Bevington, Q. Rev., Chem. Soc., 6, 141—156 (1952).
 576. Barón, Nature, 192, 258 (1961); Barón, Manderola, Westerkamp, Can. J. Chem., 41, 1893 (1963).
 577. Обзор см.: Зильберман [564].
 578. Обзоры по химии карбодинимидов см.: Williams, Ibrahim, Chem. Rev., 81, 589—636 (1981); Mikolajczyk, Kietbasiński, Tetrahedron, 37, 233—284 (1981); Kurzer, Douraghi-Zadeh, Chem. Rev., 67, 107—152 (1967).

579. *Campbell, Monagle, Foldi*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3673 (1962).
580. *Monagle, Campbell, McShane*, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4288 (1962).
581. *Monagle, Mengenhauser*, J. Org. Chem., **31**, 2321 (1966).
582. *Monagle*, J. Org. Chem., **27**, 3851 (1962); *Appleman, DeCarlo*, J. Org. Chem., **32**, 1505 (1967); *Ulrich, Tucker, Sayigh*, J. Org. Chem., **32**, 1360 (1967); *Tetrahedron Lett.*, 1967, 1731; *Ostrogovich, Kerek, Buzás, Doca*, *Tetrahedron*, 1969, 1875.
583. *Douglas, Eccles, Almond*, Can. J. Chem., **31**, 1127 (1953); *Douglas, Burditt*, Can. J. Chem., **36**, 1256 (1958).
584. *Barltrop, Day, Bigley*, J. Chem. Soc., 1961, 3185.
585. Обзор см.: *Мартин, Байэр, Панкратов*.— Усп. хим., 1978, **47**, с. 1814—1845.
586. *Grundmann, Weisse, Seide*, *Liebigs Ann. Chem.*, **577**, 77 (1952); *Grundmann*, *Chem. Ber.*, **97**, 3262 (1964).
587. Обзоры см.: *Block*, *Reactions of Organosulfur Compounds*, pp. 101—105, Academic Press, New York, 1978; *Berti*, *Top. Stereochem.*, **7**, 93—251 (1973), pp. 218—232.
588. Обзоры см.: *House* [158], pp. 709—733; *Durst*, *Adv. Org. Chem.*, **6**, 285—388 (1969), pp. 321—330; *Johnson* [477], pp. 328—351. Монографию по иллидам серы см.: *Trost, Melvin*, *Sulfur Ylides*, Academic Press, New York, 1975.
589. *Corey, Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc., **87**, 1353 (1965).
590. *Adams, Hoffman, Trost*, J. Org. Chem., **35**, 1600 (1970).
591. *Yoshimine, Hatch*, J. Am. Chem. Soc., **89**, 5831 (1967).
592. *Braun, Huber, Kresze*, *Tetrahedron Lett.*, 1973, 4033.
593. *Corey, Jautelat, Oppolzer*, *Tetrahedron Lett.*, 1967, 2325.
594. *Borredon, Delmas, Gaset*, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 5283.
595. *Johnson, Haake, Schroeck*, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6594 (1970); *Johnson, Janiga*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7692 (1973); *Johnson*, *Acc. Chem. Res.*, **6**, 341—347 (1973); *Tamura, Matsushima, Ikeda, Sumoto*, *Synthesis*, 1976, 35.
596. *Farrall, Durst, Fréchet*, *Tetrahedron Lett.*, 1979, 203.
596a. *Okuma, Tanaka, Kaji, Ohta*, J. Org. Chem., **48**, 5133 (1983).
597. См., например: *Townsend, Sharpless*, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 3313; *Johnson, Schroeck, Shanklin*, J. Am. Chem. Soc., **95**, 7424 (1973).
598. *Johnson, Schroeck, Shanklin* [597].
599. Обзор см.: *Gutsche*, *Org. React.*, **8**, 364—429 (1954).
600. *Greuter, Winkler, Belluš*, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 1275 (1979).
601. *Mark*, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1884 (1963); *Org. Synth.*, **V**, 358; *Newman, Blum*, J. Am. Chem. Soc., **86**, 5598 (1964).
602. Обзор см.: *Muller, Hamer*, *1,2-Cycloaddition Reactions*, pp. 57—86, Interscience, New York, 1967.
603. *Schönberg, Frese*, *Chem. Ber.*, **95**, 2810 (1962).
604. Например, см.: *Beiner, Lecadet, Paquer, Thuillier*, *Bull. Soc. Chim. France*, 1973, 1983.
605. *Meyers, Ford*, J. Org. Chem., **41**, 1735 (1976). Другие методы см.: *Johnson, Nakanishi, Nakanishi, Tanaka*, *Tetrahedron Lett.*, 1975, 2865; *Hoppe, Follmann*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 462 (1977) [*Angew. Chem.*, **89**, 478].
606. *Opitz, Fischer*, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **4**, 70 (1965) [*Angew. Chem.*, **77**, 41].
607. Обзор, посвященный этому процессу, см.: *Fischer*, *Synthesis*, 1970, 393—404.
608. Обзоры см.: [602], pp. 139—168; *Ulrich*, *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, pp. 39—45, 64—74, Academic Press, New York, 1967; *Lacey*, *Adv. Org. Chem.*, **2**, 213—263 (1960), pp. 226—228.
609. *Wynberg, Staring*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 166 (1982).

610. *Farnum, Johnson, Hess, Marshall, Webster*, J. Am. Chem. Soc., 87, 5191 (1965); *Elam*, J. Org. Chem., 32, 215 (1967).
611. *Aben, Hofstraat, Scheeren*, Recl. J. R. Neth. Chem. Soc., 100, 355 (1981).
612. *Welch, Prakasa Rao*, J. Am. Chem. Soc., 101, 6135 (1979).
613. Обзоры см.: *Jones*, Org. Photochem., 5, 1—122 (1981); *Arnold*, Adv. Photochem., 6, 301—423 (1968); *Chapman, Lenz*, Org. Photochem., 1, 283—321 (1967), pp. 283—294; *Yang*, Pure Appl. Chem., 9, 591—596 (1964); [602], pp. 111—139.
614. См., например: *Schore, Turro*, J. Am. Chem. Soc., 97, 2482 (1975).
615. См., например: *Turro*, Pure Appl. Chem., 27, 679—705 (1971); *Yang, Kimura, Eisenhardt*, J. Am. Chem. Soc., 95, 5058 (1973); *Singer, Davis, Muralidharan*, J. Am. Chem. Soc., 91, 897 (1969); *Barltrop, Carless*, J. Am. Chem. Soc., 94, 1951, 8761 (1972).
616. *Arnold, Hinman, Glick*, Tetrahedron Lett., 1964, 1425; *Yang, Nussim, Jorgenson, Murov*, Tetrahedron Lett., 1964, 3657.
617. *Freilich, Peters*, J. Am. Chem. Soc., 103, 6255 (1981).
618. *Arnold, Glick*, Chem. Commun., 1966, 813; *Gotthardt, Steinmetz, Hammond*, Chem. Commun., 1967, 480; J. Org. Chem., 33, 2774 (1968).
619. Обзоры реакций образования β -лактамов см.: *Isaacs*, Chem. Soc. Rev., 5, 181—202 (1976); *Mukerjee, Srivastava*, Synthesis, 1973, 327—346; [602], pp. 173—206; *Ulrich* [608], pp. 75—83, 135—152; *Anselme*, in: Patai, The Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond [40], pp. 305—309.
620. *Schaumann*, Chem. Ber., 109, 906 (1976).
621. *Moore, Hernandez, Chambers*, J. Am. Chem. Soc., 100, 2245 (1978); *Pacansky, Chang, Brown, Schwarz*, J. Org. Chem., 47, 2233 (1982); *Brady, Shieh*, J. Org. Chem., 48, 2499 (1983).
622. См., например: *Perelman, Mizsak*, J. Am. Chem. Soc., 84, 4988 (1962); *Opitz, Koch*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 2, 152 (1963) [Angew. Chem., 75, 167].
623. Обзоры, посвященные этому соединению, см.: *Szabo*, Aldrichimica Acta, 10, 23—29 (1977); *Rasmussen, Hassner*, Chem. Rev., 76, 389—408 (1976); *Graf*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 7, 172—182 (1968) [Angew. Chem., 80, 179—189].
624. *Graf*, Liebigs Ann. Chem., 661, 111 (1963); *Bestian*, Pure Appl. Chem., 27, 611—634 (1971).
625. *Moriconi, Kelly*, J. Am. Chem. Soc., 88, 3657 (1966); J. Org. Chem., 33, 3036 (1968); см. также: *Martin, Carter, Chitwood*, J. Org. Chem., 36, 2225 (1971).
626. *Moriconi, Meyer*, J. Org. Chem., 36, 2841 (1971); *Malpass, Tweddle*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1977, 874.
627. *Moriconi, Kelly, Salomone*, J. Org. Chem., 33, 3448 (1968).
628. Монографию см.: *Ugi*, Isonitrile Chemistry, Academic Press, New York, 1971. Обзоры см.: *Walborsky, Periasamy*, in: Patai, Rappoport [528], pt. 2, pp. 835—887; *Hoffmann, Marquarding, Kliemann, Ugi*, in: Rappoport [270], pp. 853—883.
629. *Drenth*, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 81, 319 (1962); *Lim, Stein*, Can. J. Chem., 49, 2455 (1971).
630. Обзоры см.: *Ugi*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 21, 810—819 (1982); 1, 8—21 (1962) [Angew. Chem., 94, 826—836; 74, 9—22]; *Newer Methods Prep. Org. Chem.*, 4, 1—36 (1968); *Marquarding, Gokel, Hoffmann, Ugi* [628], pp. 133—143; *Gokel, Lüdke, Ugi* [628], pp. 145—199, 252—254.
631. Обзоры см.: *Ugi*, in: Gross, Meienhofer, The Peptides, vol. 2, pp. 365—381, Academic Press, New York, 1980; *Intra-Sci. Chem. Rep.*, 5, 229—261 (1971); *Rec. Chem. Prog.*, 30, 289—311 (1969). *Gokel, Hoffmann, Kleimann, Klusacek, Lüdke, Marquarding, Ugi* [628], pp. 201—215. См. также: *Eberle, Lagerlund, Ugi, Urban*, Tetrahedron, 34, 977 (1978);

- Hoyng, Patel, Tetrahedron Lett., 1980, 4795.*
632. *Schiess, Seebach, Helv. Chim. Acta, 66, 1618 (1983).*
633. *Okano, Ito, Shono, Oda, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 1314 (1963).* См. также: *Yamada, Wada, Tanimoto, Okano, Bull. Chem. Soc. Japan, 55, 2480 (1982).*
634. *Niznik, Morrison, Walborsky, J. Org. Chem., 39, 600 (1974); Hirowatari Walborsky, J. Org. Chem., 39, 604 (1974); Marks, Walborsky, J. Org. Chem., 46, 5405 (1981); 47, 52 (1982).* См. также: *Walborsky, Ronman, J. Org. Chem., 43, 731 (1978).*
635. Обзор по синтезу и свойствам α -кетокислот см.: *Cooper, Ginos, Meister Chem. Rev., 83, 321—358 (1983).*

ОГЛАВЛЕНИЕ

13. Реакции ароматического нуклеофильного замещения (перевод З. Е. Самойловой)	5
<i>Механизмы</i>	5
13.1. Механизм S_NAr	5
13.2. Механизм S_N1	8
13.3. Механизм с образованием дегидробензола (ариновый механизм)	10
13.4. Механизм $S_{RN}1$	13
13.5. Прочие механизмы	14
<i>Реакционная способность</i>	14
13.6. Влияние строения субстрата	14
13.7. Эффект уходящей группы	18
13.8. Эффект атакующего нуклеофила	19
<i>Реакции</i>	19
13.9. Все уходящие группы, за исключением водорода и N_2^+	20
А. Кислород как нуклеофил	20
Б. Сера как нуклеофил	22
В. Азот как нуклеофил	23
Г. Галоген как нуклеофил	26
Д. Водород как нуклеофил	27
Е. Углерод как нуклеофил	28
13.10. Водород в качестве уходящей группы	32
13.11. N_2^+ в качестве уходящей группы	36
13.12. Перегруппировки	39
Литература и примечания	45
14. Реакции свободнорадикального замещения (перевод З. Е. Самойловой)	54
<i>Механизмы</i>	54
14.1. Свободнорадикальные механизмы. Общее представление	54
14.2. Механизмы реакций свободнорадикального замещения	56
14.3. Механизмы реакций с ароматическими субстратами	58
14.4. Участие соседних групп в свободнорадикальных реакциях	60
<i>Реакционная способность</i>	62
14.5. Реакционная способность по отношению к алифатическим субстратам	62

14.6. Реакционная способность положений в голове моста мостиковых систем	66
14.7. Реакционная способность ароматических субстратов	66
14.8. Реакционная способность атакующего радикала	68
14.9. Влияние растворителя на реакционную способность	69
<i>Реакции</i>	70
14.10. Водород в качестве уходящей группы	70
А. Замещение на галоген	70
Б. Замещение на кислород	78
В. Замещение на серу	91
Г. Замещение на азот	91
Д. Атака углеродом	93
14.11. N_2 как уходящая группа	102
14.12. Металлы как уходящие группы	107
14.13. Галоген как уходящая группа	109
14.14. Сера как уходящая группа	110
14.15. Углерод как уходящая группа	111
Литература	115
 15. Реакции присоединения к кратным связям углерод — углерод (перевод М. А. Родкина)	132
<i>Механизмы</i>	132
15.1. Электрофильное присоединение	132
15.2. Нуклеофильное присоединение	140
15.3. Свободнорадикальное присоединение	143
15.4. Циклические механизмы	145
15.5. Присоединение к сопряженным системам	145
<i>Ориентация и реакционная способность</i>	148
15.6. Реакционная способность	148
15.7. Ориентация	152
15.8. Стереохимическая ориентация	156
15.9. Присоединение к циклопропановым кольцам	157
<i>Реакции</i>	161
15.10. Реакции, в которых к одному атому углерода ненасыщенной связи присоединяется водород	161
А. Присоединение галогена к другому атому углерода ненасыщенной связи	161
Б. Присоединение кислорода к другому атому углерода ненасыщенной связи	163
В. Присоединение серы к другому атому углерода ненасыщенной связи	170
Г. Присоединение азота к другому атому углерода ненасыщенной связи	172
Д. Присоединение водорода к обоим атомам углерода ненасыщенной связи	176
Е. Присоединение элемента к другому атому углерода ненасыщенной связи	189
Ж. Присоединение углерода к другому атому углерода ненасыщенной связи	195
15.11. Реакции, в которых водород не присоединяется	213
А. Присоединение галогена к одному или к обоим атомам углерода ненасыщенной связи	213
Б. Присоединение кислорода или азота к одному или обоим атомам углерода ненасыщенной связи	223

В. Присоединение углерода к обоим атомам углерода двойной связи	237
Литература и примечания	277
16. Реакции присоединения к кратным связям углерод — гетероатом	
(перевод М. А. Родкина)	321
<i>Механизмы и реакционная способность</i>	321
<i>Реакции</i>	324
16.1. Реакции, в которых водород или ион металла присоединяется к гетероатому	325
А. Атака OH (присоединение H ₂ O)	325
Б. Атака OR (присоединение ROH)	332
В. Серосодержащие нуклеофилы	337
Г. Атака групп NH ₂ , NHR и NR ₂ (присоединение NH ₃ , RNH ₂ , R ₂ NH)	339
Д. Другие азотсодержащие нуклеофилы	349
Е. Галогеносодержащие нуклеофилы	353
Ж. Атака водородом	: 355
З. Атака металлоорганических соединений на атом углерода	364
И. Атака соединений, содержащих активный водород, на атом углерода	379
К. Другие нуклеофилы с углеродным центром	409
16.2. Реакции, в которых атом углерода присоединяется к гетероатому	416
А. Присоединение кислорода к углероду	416
Б. Присоединение азота к углероду	419
В. Присоединение углерода к углероду	421
16.3. Присоединение к изонитрилам	427
Литература и примечания	: 430

Органическая химия

3

УВАЖАЕМЫЙ ЧИТАТЕЛЬ!

Ваши замечания о содержании книги, ее оформлении, качестве перевода и другие просим присылать по адресу: 129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., д. 2, издательство «Мир».

МОНОГРАФИЯ

Джерри Марч

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В 4-х томах

Т. 3

Старший научный редактор Г. Б. Шкляева
Младший редактор И. С. Ермилова
Художник Б. П. Кузнецов
Художественный редактор М. Н. Кузьмина
Технический редактор А. Ю. Жигалова
Корректор Н. А. Гиря

ИБ № 6133

Сдано в набор 22.12.86. Подписано к печати 18.08.87.
Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская кн.-журн. Печать
высокая. Гарнитура литературная. Объем 14,50 бум. л.
Усл. печ. л. 29. Усл. кр.-отт. 29. Уч.-изд. л. 31,16.
Изд. № 3/4890. Тираж 11 000 экз. Зак. № 520. Цена
2 р. 50 к.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР», 129820, ГСП, Москва, И-110,
1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Крас-
ного Знамени Ленинградского объединения «Техническая
книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при
Государственном комитете СССР по делам издательств,
полиграфин и книжной торговли, 191126, Ленинград, Со-
циалистическая ул., 14.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1988 году
книги по химии**

Крутошикова А., Угер М. Природные и синтетические сладкие вещества: Пер. со словац., 7 л., 1 р. 10 к.

В книге рассматриваются вопросы, связанные со строением и основными свойствами важнейших природных и синтетических веществ, обладающих сладким вкусом. Основное внимание уделяется синтетическим сладким веществам, возросшие масштабы получения и применения которых связаны, с одной стороны, с рядом экономических причин (недостаток сахара и рост его потребления), и с состоянием здоровья людей (распространение диабета) — с другой.

Для специалистов, занимающихся органическим синтезом, производством малотоннажных химикатов и реагентов, для биохимиков и биооргаников, работающих в области биотехнологии и химии природных соединений, студентов химико-технологических вузов.

Химия комплексов «гость — хозяин»: Пер. с англ./Под ред. Ф. Фёгтле, Э. Вебера, 35 л., 5 р. 60 к.

Книга посвящена краун-соединениям — новым необычайно перспективным веществам с уникальными свойствами, находящим все более широкое практическое применение в аналитической химии, органическом анализе, биоорганической химии, в качестве катализаторов и др. Описаны методы синтеза макроциклов, их применение в различных областях. Приведены справочные данные по структуре образующихся комплексов.

Для научных и инженерно-технических работников, специализирующихся в области органической, физической, аналитической химии.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1988 году
книги по химии**

Хейнс А. Методы окисления органических соединений: Пер. с англ., 34 л., 5 р. 40 к.

Книга из новой зарубежной серии «Новые синтетические методы», посвященная одной из наиболее распространенных областей органического синтеза — окислительным превращениям углеводородов как способу синтеза представителей самых разнообразных классов органических соединений. Собирает обширный фактический материал, иллюстрирующий применение описываемых окислителей в синтезе конкретных соединений, сгруппированный в виде таблиц в приложении к основному обсуждению.

Для студентов химиков-органиков — научных работников, преподавателей и студентов химических вузов.

Теддер Дж., Нехватал Э. Орбитальная теория в контурных диаграммах: Пер. с англ., 7 л., 1 р. 10 к.

Книга известных английских химиков Дж. Теддера и Э. Нехватала отражает современную тенденцию «дематематизации» теории молекулярных орбиталей, перевода ее на язык «картинок», легко доступных для понимания любого химика. В сжатом виде охвачены практически все важные вопросы реакционной способности органических молекул.

Сжатость текста и обилие рисунков делают книгу легко читаемой и общедоступной, способной заинтересовать не только студентов химических вузов, но и школьников старших классов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.

**Издательство «Мир»
выпускает в свет в 1988 году
книги по химии**

Чепмен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия: Пер. с англ., 16 л., 1 р. 20 к.

Практическое руководство для анализа органических соединений с помощью всего современного арсенала масс-спектрометрии — наиболее информативного, быстрого, чувствительного и надежного метода анализа индивидуальных органических соединений и их смесей. Подробно разбираются преимущества и недостатки метода, даются советы по модификации методики в целях ее оптимизации в зависимости от задач конкретного исследования.

Для химиков-органиков, аналитиков, биохимиков, специалистов в области природных соединений.

Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники: Пер. с англ., 24 л., 3 р. 90 к.

Книга посвящена органическим проводящим материалам — веществам, свойства которых не только необычны с научной точки зрения, но и очень перспективны с точки зрения технологической; в частности, они весьма эффективны в качестве преобразователей солнечной энергии и для создания новых приборов электронной техники.

Для химиков и физиков — научных работников, специалистов по синтезу новых органических соединений, разработчиков в областях применения синтетических проводящих материалов.

Заблаговременно оформляйте заказы на интересующие Вас книги. Заказы принимают магазины, распространяющие научно-техническую литературу. Своевременно сданный заказ гарантирует приобретение нужных Вам книг.