

卡宾化学的进展及某些問題

蔣 錫 夔

二年多以前，作者曾扼要地介紹过年青的卡宾化学^[1]，在此期間，它在各方面又有了迅速的发展，有关的报导在二百篇以上^[2]，并有专著問世^[3]。本文在前篇^[1]的基础上，选择了1961年底前后至1964年初期間卡宾化学进展中的几个重要方面，再作一次介紹和討論。

机理方面的某些問題

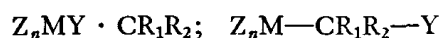
一个新的概念，开始时往往不易得到普遍的接受或应用，但自普遍接受以后，又可能被一部分人过分強調。卡宾概念的发展，似乎也经历了这样一个过程。在过去若干年中，一方面繼續有人用卡宾概念更好地解释了某些“老”的反应；另一方面，也有人一时“过于热心”地利用了卡宾的概念。本文主要針对后一方面，試作討論。中心問題是：在某一特定反应中，是否确实有一个“真正的”卡宾中間体？討論分两部分：其一为“真正的”或“自由的”卡宾与“絡合的卡宾”或“类卡宾化合物”的区别；其二为其它有关卡宾机理的一些問題。

1. 絡合的卡宾和类卡宾化合物

約二年前我們曾提及^[4]，值得特別注意“自由的”卡宾和“絡合的卡宾”或“类卡宾化

合物”之間的差別，某些文献中报导或假定的“卡宾”中間体未必是“真正的”卡宾。这一問題，通过两年来 Simmons^[5]、Hoberg^[6]、Wittig^[7]、Seyferth^[8]、Closs^[9]、Miller^[10]、Kirmse^[10a]、Franzen^[11]、Köbrich^[12]等所报导的結果而更加显得重要，引起了很大的兴趣。但未被全面解决的課題是：用什么标准来区别上述各不同的反应中間体？在已知反应中，哪些是通过“自由的”卡宾，哪些是通过另二种中間体的反应？有何規律可以帮助估計？

所謂絡合的卡宾和类卡宾化合物，一般都是有机金属或类金属化合物，在形式上可用 **1** 和 **2** 来表示，其中M代表某金属或类金属，Z代表某取代基，*n* 等于零或某整数，



1

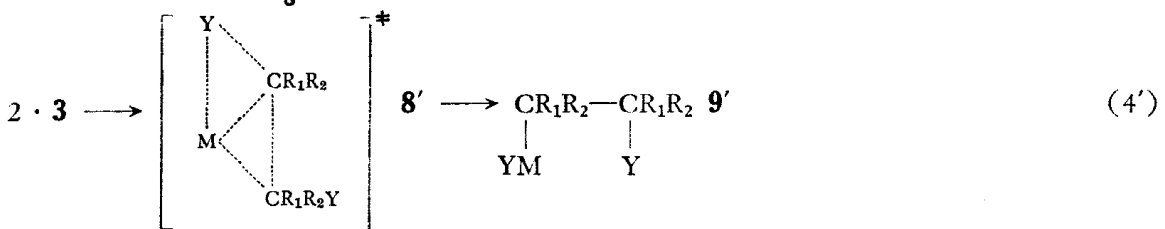
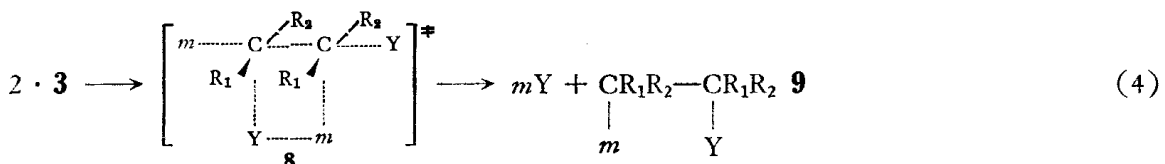
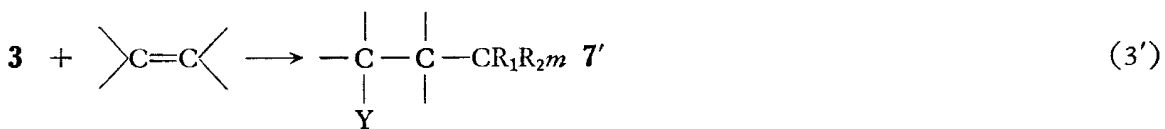
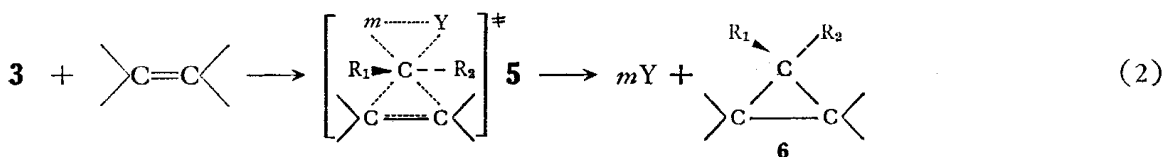
2

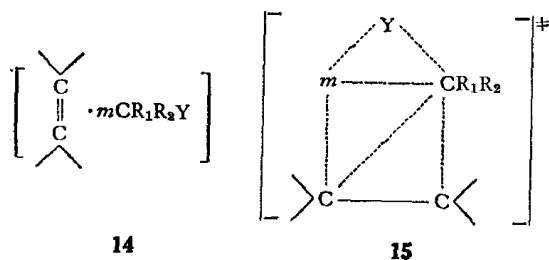
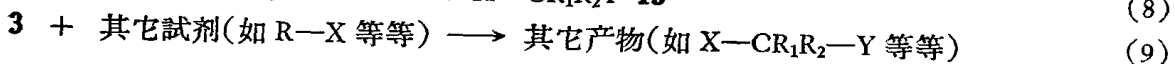
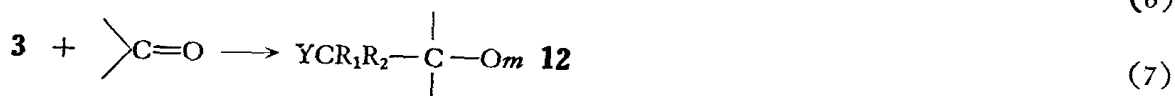
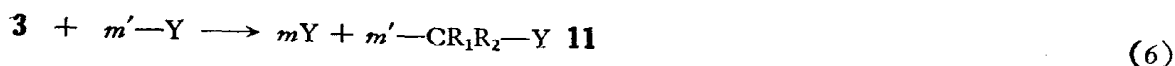
Y代表某卤素或其它易于带着共用电子对离去的基团，R₁、R₂ 等于氫、烷基、卤素或其它基团。**1**、**2** 和卡宾相似之处，在于它能定向地对双鍵加成而形成环丙烷产物，有时在“自身反应”中也能形成 CR₁R₂=CR₁R₂ 式的“偶合”产物，因此較易于被誤认为真正的卡宾：CR₁R₂ 中間体。在前述各作者的研究成果和观点的基础上^[5-12]，我們試提出下列一个不成熟的流程方案，希望它能初步地帮

即为全键。在此，我们先引入一个较武断的“定义”：当 $a, b = 1, c = 0$ 时，**3** 代表经典有机金属(或类金属)化合物；当 $a, b, c < 1$ 而 $a, b > c$ 时，**3** 代表类卡宾化合物；当 $a, b, c < 1$ 而 $c > a, b$ 时，**3** 代表络合的卡宾。根据此一分类随即可得一个推论，即在三类化合物之间不会有清楚的界线，例如， a, b, c 之值彼此相近而皆小于 1 时，则该化合物既可称为类卡宾化合物，亦可称为络合的卡宾。况且， a, b, c 之相对值可以受外界因素，如不同溶剂化状态的影响而改变，在不同反应的有关过渡态中也会改变。

为了方案的统一性，我们用 **3** 或 **3'** 代表络合的卡宾、类卡宾化合物或“经典”有机金属及类金属化合物。其中 m 代表 M/n , $n=1, 2, 3$ 等，即例如， m 可以代表 $1 \text{ Li}, \frac{1}{2} \text{ Hg}, \frac{1}{3} \text{ Al}$ 等等；**3** 为单体形式的化合物，**3'** 为多聚体形式；在以后讨论中，**3** 同时代表 **3'**；当两个 **3** 反应时， m 既可代表同一元素的不同原子，也可代表同一原子。在 **3** 中， a, b, c 代表不同程度的成键状态，当其值等于 1 时

下列反应(1)至(9)代表 **3** 可能参与的不同形式的第一步原始反应, 其中 m' 可以代表与 m 不同的金属(或类金属), 也可以代表同一金属; Y 与 Y' 之关系同。



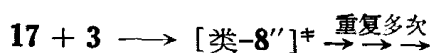
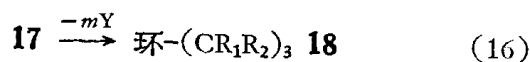
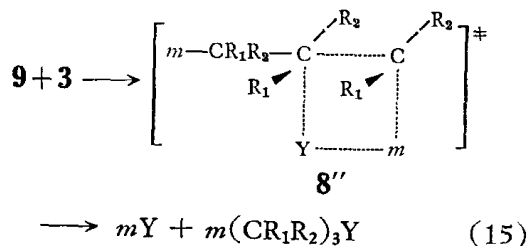
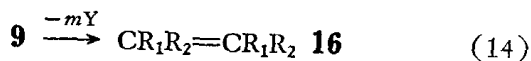
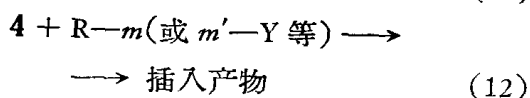
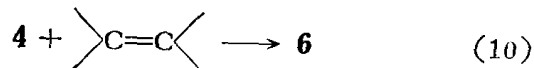


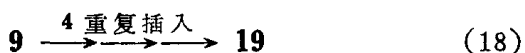
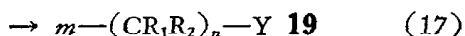
在反应(2)中, 5是假定的过渡态结构(例见文献[51])。由于有关化合物3有时表现了亲电性, 我们认为也可能反应(2)先通过形成分子络合物14, 由14转化为6的过渡态可能类似于15。反应(4')则举例表示当两个3的两个m代表同一个原子M时, 该反应的过渡态则以8'代表。

上述各反应似可作为进一步理解和区别三类化合物之共同点及特性的基础; 在其它试剂如 $m-Y'$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$, HY 等不存在的情况下, 则主要的考虑为反应(1)至(4)。例如在某一条件下, 3的反应主要为(1), 其中4代表“自由的”卡宾, 则3为络合的卡宾; 如3的主要反应方式为(2), 则它可称为类卡宾化合物; 如3的主要反应为(3), 且它更能与羰基以(7)式反应, 则它可称为经典的有机金属化合物。值得特别注意的是, 同一个3在不同条件下可改变其主要反应型式, 例如 α -卤代锂烷基物在甚低温度时可能以(2)式反应, 在稍高温时又以(1)式反应, 此点进一步说明了在三类化合物之间没有绝对的界线。欲求对它们有全面深入的了解, 尚需大量的系统工作, 如找出各内在因素(M、Z、Y、R等的性质)及外在因素(溶剂、温度

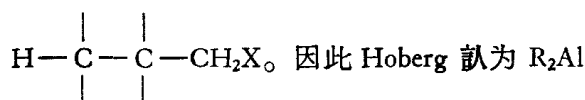
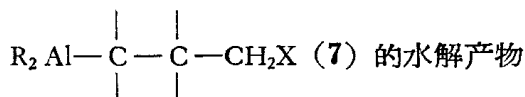
等)对反应(1)、(2)、(3)、(4)……的相对速度的影响等。

由前述反应所生成的活泼中间体将进一步反应而生成较易分离的产物, 此类反应的主要类型似可由反应(10)至(18)所表示。由此可见, 三种化合物皆有可能形成6、16、18、19等类型的产物, 单纯用此类产物的存在来推断卡宾的存在便显得不恰当了。但可作估计, 如 R_1 、 R_2 相同, 则虽同样是形成环丙烷产物6的定向加成反应, “自由的”卡宾4将表现较大的活性或较小的选择性, 类卡宾化合物却将表现较显著的立体效应和较大的选择性; 4常能进行插入反应, 类卡宾化合物则大多不具有此能力。

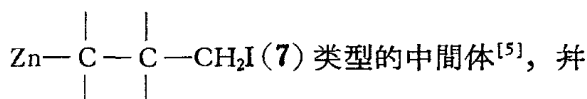




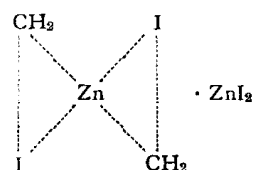
利用上述方案,便可較易地整理近年来的有关工作^[5-12]。Wittig^[7]曾认为 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{I})_2$ 是一种新类型化合物,此点为 Hoberg 所反对^[6]。Hoberg 指出 $\text{Zn}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 与 ZnI 的交换 [反应(5)] 能以极快速度进行, $\text{C}_4\text{H}_9-\text{Zn}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 且能在 0° 对 >C=C< 进行加成; 他又成功地分离出活泼中间體 $\text{Et}_2\text{AlCH}_2\text{I}$ 以及微量的活泼加成中间體



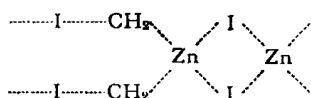
CH_2X 及 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{X})_2$ 皆只不过是經典有机金属化合物。但 Hoberg 的观点也不尽全面,因 Simmons 随即指出他未能分离出



认为他的試剂具有 **20** 或 **20'** 式的結構,它在对 >C=C< 的定向加成中表现出亲电性及



20

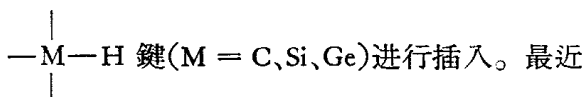


20'

較大的立体效应,加成反应的过渡态类似于 **5**。按照我們的定义,如上述作者的实验結果全部无誤,則 $\text{R}_2\text{AlCH}_2\text{X}$ 的行为接近于經典有机金属化合物,而 $\text{Zn}(\text{CH}_2\text{X})_2$ 可称为

类卡宾有机金属化合物,下述汞試剂可称为絡合的卡宾。

Seyferth 成功地利用了 $\text{Hg}(\text{CR}_2\text{X})_2$ 及 $\phi\text{HgCR}_2\text{X}$ 型試剂 ($\text{R} = \text{H}$ 或卤素, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 对双键加成^[8],在比前述^[1]各方法更温和的中性条件下,得到了相应的环丙烷。他又发现 $\phi\text{HgCX}_2\text{Br}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) 可对



他又預报了 $\phi\text{HgCCl}_2\text{Br}$ 对一系列烯烴的加成反应,根据各烯烴的相对活性可以推测此汞剂先通过反应(1)形成自由的 $:\text{CCl}_2$ 后,再对各烯加成;另一有趣的反应为 ϕHgCBr_3 和 HCl 的“交换”反应,即在反应(5)中, $m-\text{Y}' = \text{HCl}$,由此形成 $\phi\text{HgCBr}_2\text{Cl}$ 、 $\phi\text{HgCBrCl}_2$ 。Seyferth 所展开的 ϕHgCX_3 和 RCOOH 、 ROH 等类型化合物的研究,估計也将有重要的結果。

Closs 在 -80°C 用光解自 CHClN_2 得到較可靠的“自由”的 $:\text{CHCl}$ 后^[9],发现它与过去自 α -消去法 ($\text{CHCl}_3 + \text{RLi}$) 所得到的“ $:\text{CHCl}$ ”不同;所不同者,后者不能插入,且对烯烴反应时具有較大的“立体选择性”(对位阻更敏感)。因此由 α -消去法所得者不是真正的自由卡宾 $:\text{CHCl}$ 。另一方面,由 $\text{CH}_3\text{Li} + \phi_2\text{CBr}_2$ 所得的“ $\phi\text{C} \cdot \text{LiBr}$ ”也与由光解 $\phi_2\text{CN}_2$ 所得的 $\phi_2\text{C}:$ 不同, Closs 也把前者称为“类卡宾”的分子。Miller^[10] 报导 CCl_3Li 在 -115°C 并不通过卡宾机理来反应,但此类锂化合物在“加热”至 -80°C 后,即开始分解而形成四卤乙烯。Köblich^[12] 也报导 LiCHCl_2 及 LiCCl_3 在 -110°C 能对 $\phi_2\text{CO}$ 进行前述(7)式反应,二者在 -60°C 时便以不同的速度分解。Franzen 則做了一个聪明的实验^[11],証明 CF_3Li 在室温下以极快的速度分

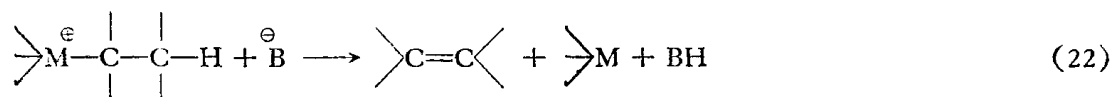
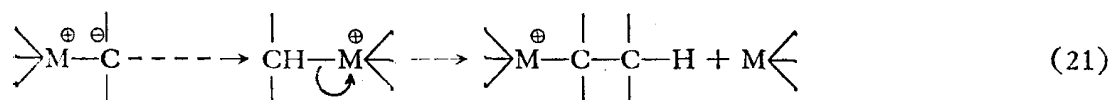
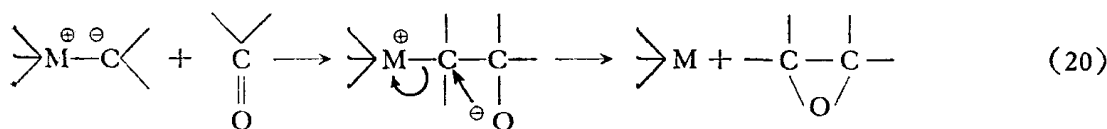
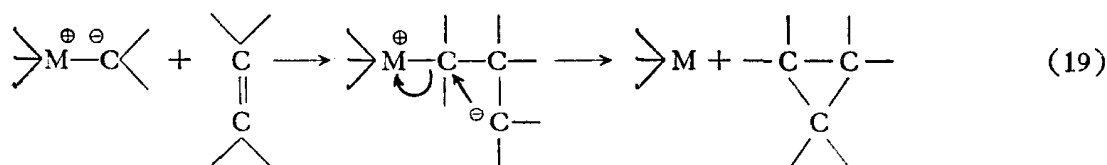
解为 LiF 及 CF₂ [反应(1)], 后者的寿命也很短, 約在千分之一及万分之五秒之間。上述各点皆說明不能簡單地用固定的观点来对待这些金属化合物。

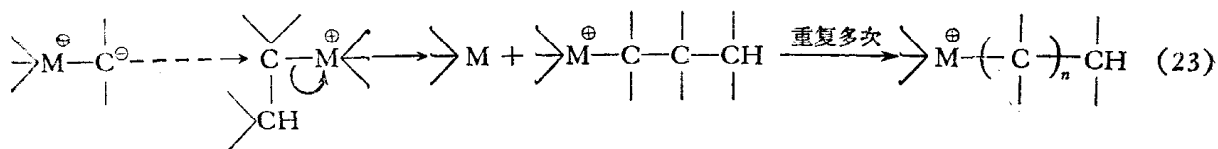
根据目前所掌握的資料, 則过去經不同作者提出的可自某些金属化合物热解形成: CX₂ 的假定 (各例詳[1]) 便需重新估价, 其中大部分可能都不产生“自由的”卡宾。近两年来, 某些有关卡宾机理的假設^[13-16], 皆不能輕信。其它有关文献詳見[2]。

最后应当提出的是, 絡合卡宾或类卡宾还可能进行 1,3-加成^[16a]。Дьяконов^[17a] 指出: 在 CuSO₄ 催化的条件下, CHN₂COOEt 对 $\phi-C\equiv C-Me$ 的加成反应主要以 1,3-形式进行而形成五元环产物; 如无銅盐催化, 則加成产物只有“正常”的环丙烷衍生物。Дьяконов、傅桂香等^[17b] 又研究了在 90°C, CuSO₄ 催化的条件下, CHN₂COOEt 对順-和反- $\phi-CH=CH-\phi$, 以及順-和反-辛烯-2 的加成反应 (形成环丙烷), 証实此加成也是順式定向的反应。

2. 其它

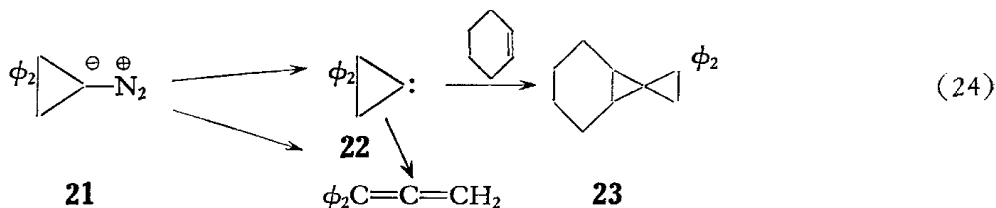
叶立德或阴碳内盐 $\text{>M}^{\oplus}\text{-C}^{\ominus}\text{R}_1\text{R}_2$ (M=N, S 等), 被認為可以产生卡宾: CR₁R₂, 但已有不同看法^[3,18,19]。根据下列几点, 我們怀疑在常温下 (如 <100°C) 大都的叶立德能自发地分解为自由的卡宾: (1) 有关叶立德的反应似常在 100°C 以下 (甚至 0°C 以下), 在此温度, 估計大都的 $\text{>M}^{\oplus}\text{-C}^{\ominus}$ 鍵难于自发地离解 [根据同一理由我們怀疑了后述反应 (31) 及 (32)]。当然, 还需考虑到有关 $\text{M}^{\oplus}$ 基团的“离去傾向”, 例如 $-\text{SR}_2$ 便远較 $-\text{NR}_3$ 易于离去, 因此自含硫叶立德形成卡宾的可能性便远大于相应的氮叶立德。(2) 在 >C=C< 不存在的情况下, 有关叶立德常形成聚次甲基, 但无例如 C₂ 至 C₃ 的直鏈及支鏈 烯或烷 烴; 这不象是自由卡宾的行为。(3) 到目前为止, 所有用卡宾来解释的叶立德反应似乎皆可以用下列类型 [反应 (19) — (23)] 的机理来解释。要区别反应 (19) 和卡宾式的加成在理論上并不困难, 因前者是亲核性的加成, 后者是亲电性的加成。希望此一課題能通过实验早日得到解决。





重氮化合物虽常先分解为 N_2 及卡宾然后反应, 但由于它本身是一活泼分子, 所以

产物也往往直接生成于它自身的反应。例如:



Jones^[20] 指出, 在上列反应中, **23** 既生成于重氮化合物 **21**, 也生成于卡宾 **22**(亲电性, 具有较大的立体选择性)。Overberger^[21] 也报导 $\text{Me}\phi\text{CN}_2$ 热解时与本身直接反应生成 $\text{Me}\phi\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}\phi\text{Me}$, 但在光解时则有一部分先形成 $\text{Me}\phi\text{C}:$, 通过后者的 1,2-氢位移从而得到一些 $\phi-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。

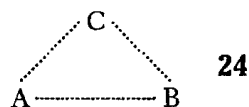
此外, 有些 α -消去反应机理的假设也未必正确, 此点 Hine 已有论述^[3], 本文不赘, 有关“亲核卡宾”的反应机理问题请详见后文。

卡宾反应的研究进展

1. 插入反应

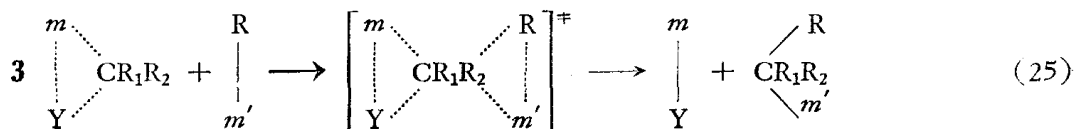
插入反应继续受到了很多的注意, 但由于有些“插入反应”只是形式上的插入(例如

叶立德重排^[1]), 为了避免混淆, 似需为它试提一个定义。所谓真正的插入反应者, 其过渡态似应为类似于 **24** 的“三中心”络合物, 其中 C 代表插入物的有关原子, A、B 为被插键的有关原子, A、B、C 除由虚线表示的部分键外, 其余键皆为全键。根据此一定义, 则文献所报导的



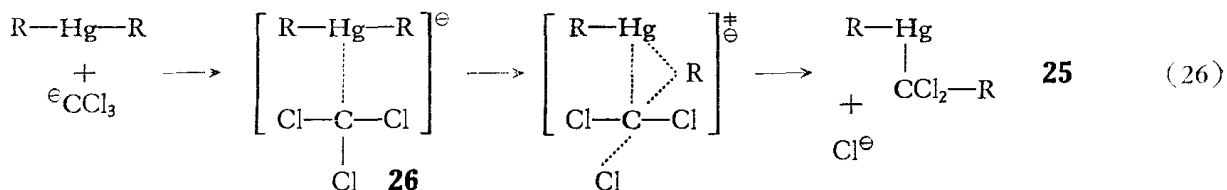
“插入反应”有部分可能不是真正的插入反应。

例如络合卡宾或类卡宾物 **3** 在形式上也可把 CR_1R_2 基插入另一碳-金属键 $\text{R}-\text{m}'$ (m' 也可以等于 m), 但反应可能以下列方式 (25) 进行。

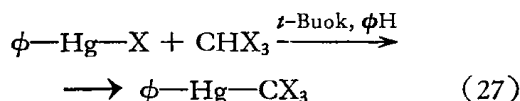


又如 Landgrebe 所声称定然是 CCl_2 卡宾对 $\text{C}-\text{Hg}$ 键的插入反应^[22], 其产物 **25** 也可能

是通过中间体络合物 **26** 及过渡态 **27** 而形成的。

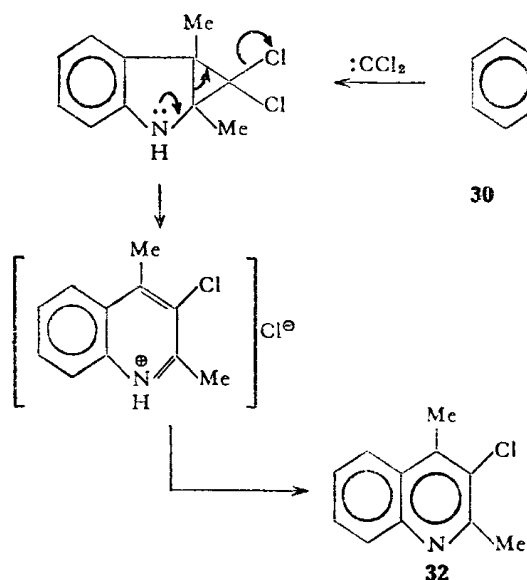


对反应(27), 則 Seyferth 曾証实 PeytoB 所提出 $CX_2(X = Cl, Br)$ 对 $C-Hg$ 鍵的插入机理是不正确的^[23,24], 反应实由 $CCl_3^{\ominus}$ 的 SN 型进攻所造成。



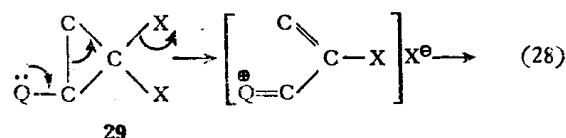
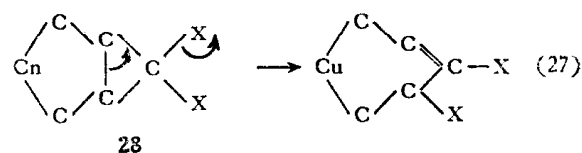
其它有趣的实例頗多(詳見文献[2]), 我們且不管它的实际机理, 分別罗列于下:
 CH_2 : 对 $C-C$ 鍵的插入; CH_2 : 及 CH_3CH : 对 $Si-H$ 、 $Ge-H$ 、 $Sn-H$; $:CF_2$ 对 $N-F$; $:CF_2$ 及 $:CFBr$ 对 $C-Li$ 及 $C-Mg$; $:CHCl$ 对 $C-H$ ^[9]; $:CHX(X = Cl, Br)$ 对 $Hg-X$ ^[24]; $:CCl_2$ 对 $C-H$; $:CX_2(X = Cl, Br, \text{来自 } \phi-Hg-CX_2Br)$ 对 $C-H$ 、 $Si-H$ 、 $Ge-H$; ϕCH : 对 $C-H$; $S(^1D)$ 激发态单綫态硫原子对 $C-H$, $S(^3P)$ 基态三綫态硫不插入; ……等。

2. 加成物的重排

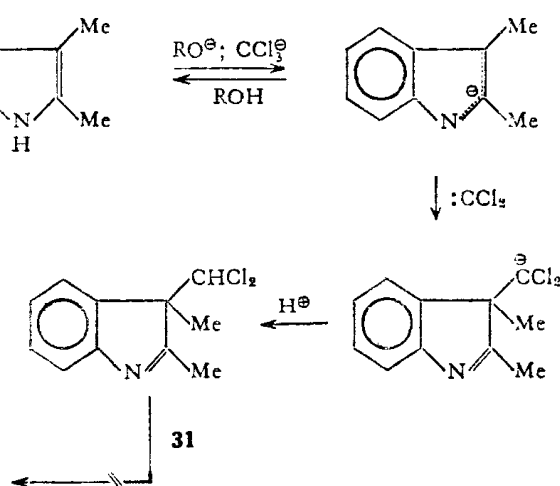


Kende 等最近的报导^[26], 也很有趣(見下列流程)。他們同时指出, $:CHCOOEt$ 所选择进攻的“双鍵”, 正是根据理論算来“定域能”最小的“2—3”鍵(見結構 33); 实得产

在卡宾对重鍵的加成中, 另一值得注意的現象是: 如有关三元环产物具有內在的不稳定性, 則它往往难于分离或不能分离, 实得者是它的重排产物。二卤卡宾 CX_2 的加成物重排, 往往采取(27)、(28)形式, 在結構 28 中, 一般是 $n \leq 1$; 在 29 中, Q 为具有亲核性未共用电子对的原子。反应(27)、(28)的实际机理不一定由 28、29 中的箭头代表; 反应也可能是碳阳离子型的($C-X$ 鍵的首先异裂)。



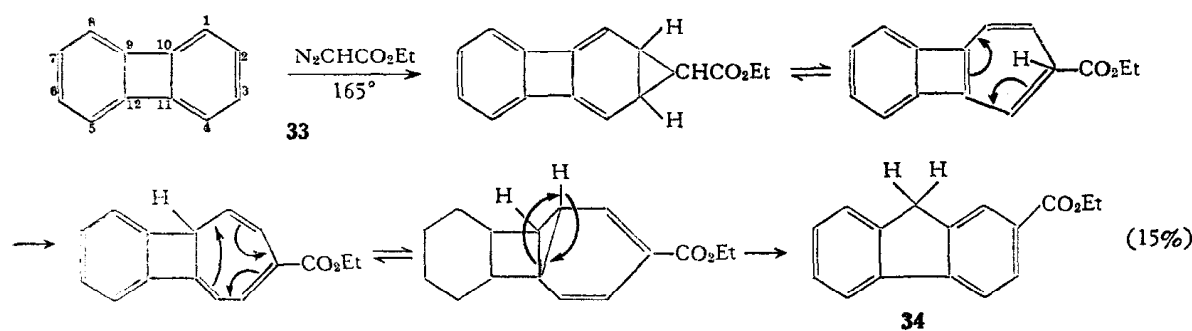
下列流程是 Rees 等报道的实例^[25], 其中 30 为反应物, 31 及 32 为实得产物。



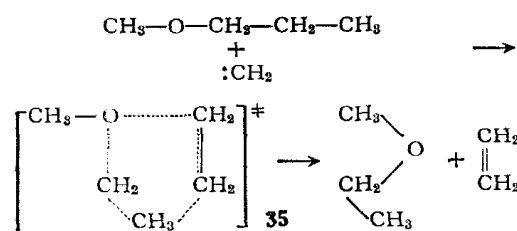
物为 34。其他例子詳見文献[2]。

3. 新型反应及其它

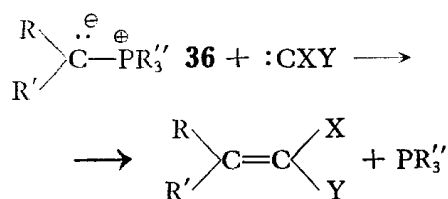
Frey 在深入一步研究次甲基 ($CH_2N_2 + h\nu$) 和 $nPrOMe$ 的反应中发现了一个新型



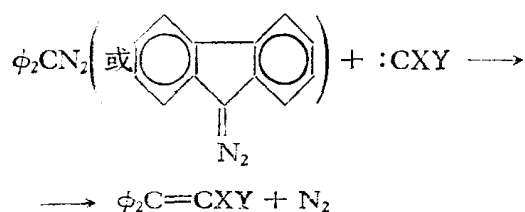
的副反应^[27], 并建議其过渡态类如 **35**:



Oda 报道了: CXY(CCl₂, φCCl) 和叶立德 **36** 以下列通式反应^[28]:

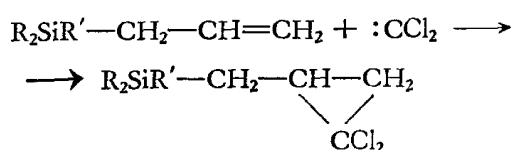


Reimlinger 則研究了二卤卡宾: CXY 及 φC̈Cl 和重氮化合物的反应^[29](产率20—85%):



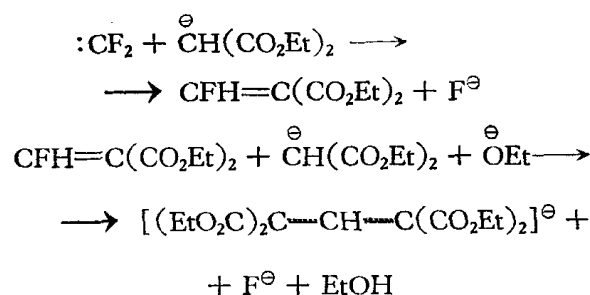
其它如 Russell 等研究了 CH₂: 反应的溶剂效应^[30]; Gutsche 等研究了 ArCH: 的内分子插入反应^[31]; Дьяконов 报道了 CCl₂: 和: CHCO₂Et 对 Me—C≡C—CMe=CH₂ 的加成反应^[32]; 关于一价碳中间体·CH的反应, 也有了初步的报导^[33]。

在我国, 卡宾化学也开始受到了注意。曾昭掄、卓仁禧、刘基万研究了下列反应^[34]:

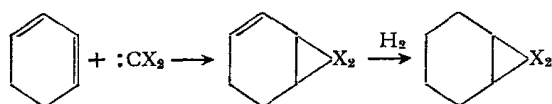


其中 R=Me, EtO, R'=Me, EtO, CH₂=CH—CH₂—, 产率 8—18%。

黃維垣、計福宝 研究了 CF₂HCl 与 CH₂(CO₂Et)₂ 的縮合反应, 指出反应机理涉及二氟卡宾^[35]:



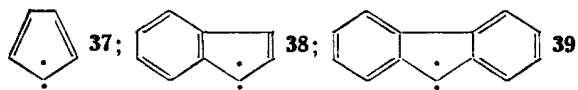
黃耀曾、邢宜德、戴行义首次研究了一个具有固定的S-順式构象的共轭烯烴, 1,3-环己二烯和二卤卡宾的加成, 証实所得者也是 1,2-加成产物 (X=Br, 45%; X=Cl, 33%) 而不存在 1,4-加成产物^[36]。



4. 电子状态問題及“热分子”化学

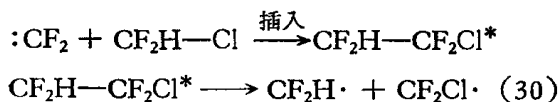
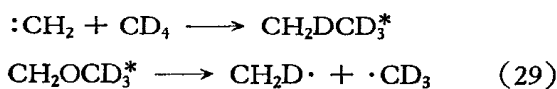
有关本标题的問題(詳見文献[1])繼續受到了重視(詳見文献[2])。Duncan 等^[37]用三綫态汞(Hg 6³P₁)敏化的光分解法自 CH₂=CO 及 CH₂N₂ 得到了三綫基态的次甲基。已知的二芳基型卡宾, 例如 **37—39**, 其基

态似皆为三綫态^[38]。对于:CF₂及:CCl₂的基



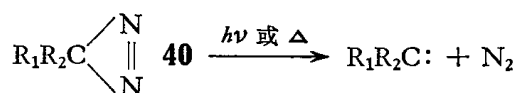
态問題, 虽无詳尽的系統研究, 一般皆认为它們的基态是单綫态, 有关討論可詳見文献[3]。

在“热分子”化学的研究中, Bell 等首次提出的反应(29)是值得注意的^[39]。因类似反应, 如(30)也可能出现在生产四氟乙烯单体的过程中^[1], 增加了自由基型的副反应。

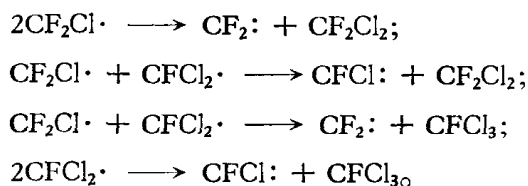


5. 合成或生成方法以及应用方面的研究

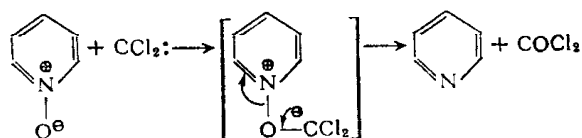
近年新发现的“环重氮”型化合物 40 (diazirines), 正如其同分异构体, 也能通过光解或热解而生成相应的卡宾^[2,40]。



Bowles 等提出下列各自由基歧化反应可以生成卡宾^[41], 似值得注意。

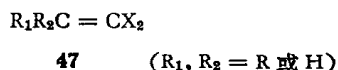
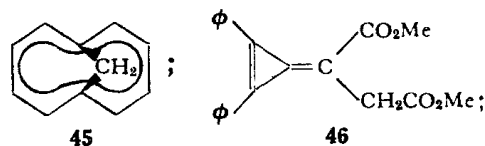
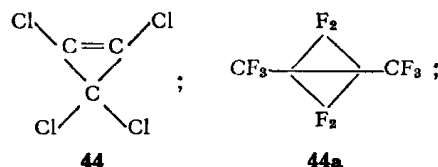
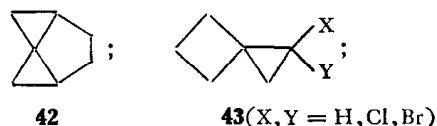
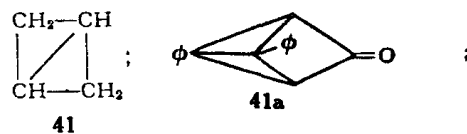


Schweizer 利用卡宾作为“脱氧试剂”^[42], 似值得进一步研究其应用范围。



利用卡宾型反应来合成其它一些化合物的实例甚多^[2], 下面 41 至 47 代表一些有趣

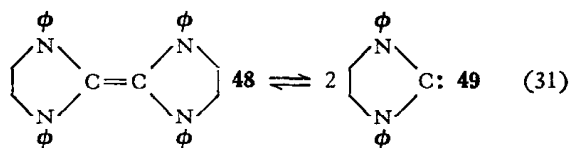
的成就。



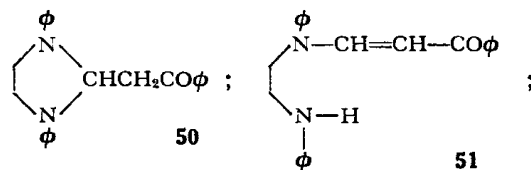
新型卡宾及其它元素的卡宾式化合物

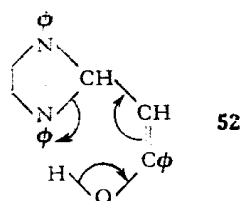
1. 所谓“亲核卡宾”

自从 Wanzlick 声称双体 48 的反应几乎全部通过亲核卡宾 49 后 [平衡 (31)], 又合成了其它一些双体^[43]。他人对此問題, 也发生了兴趣。

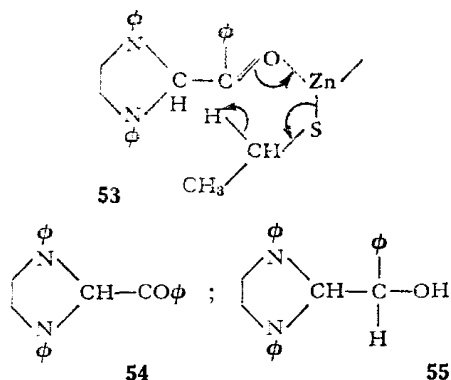


黃耀曾、馬敬驥、戴行义証实 48 和 $\phi\text{-COCH}_3$ 反应(180°, 15min)后形成两个主要产物 50 及 51, 并証实 50 可重排为 51。他們认为重排反应的过渡态可能为 52。在同一工作中他們又发现了一个新型还原剂——

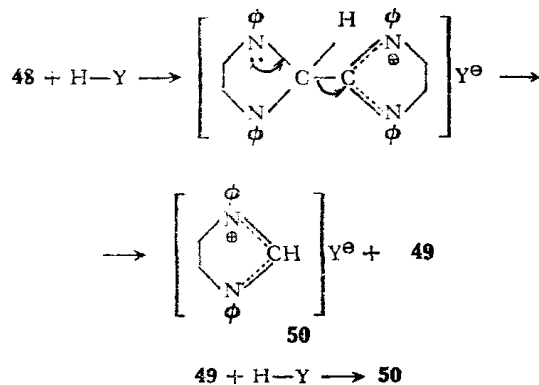




ZnCl₂-EtSH, 并估计后者乃通过过渡态 **53** 而使 **54** 转化为 **55** (实得者为 **55** 之脱水产物)。



我們曾指出 Wanzlick 的反应不一定通过卡宾 **49**, 实际机理可能类如下示:



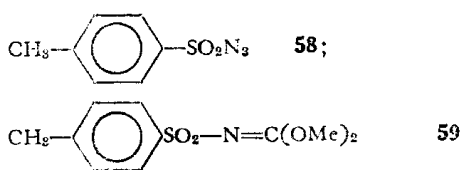
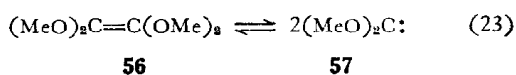
其中 H-Y 代表“活泼氢”化合物或质子酸^[45]。最近 Lemal 等提出了相同建议 (只符号不同)^[46], 并报道了强有力的实证。因此, 自发的平衡 (31) 基本上已被否定, 但 **49** 仍为一个较“稳定”的中间体, 在形式上也仍可视为二氮取代的卡宾。

2. 炔氧基卡宾、炔硫基卡宾及其它。

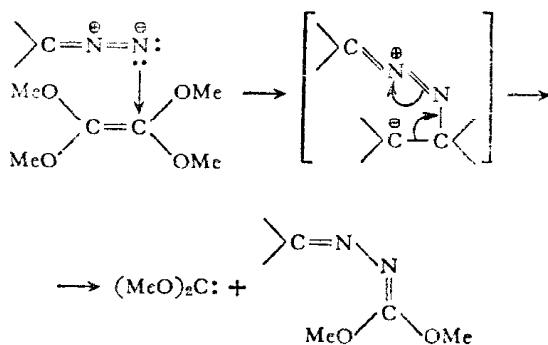
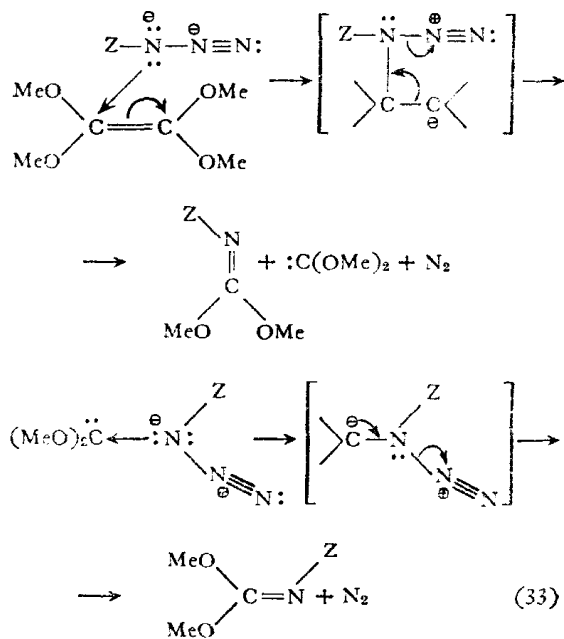
近年来 Schöllkopf 大量报道了合成含氧、硫、硒官能基取代的卡宾, 如 ROCH⁺、RSCH⁺、

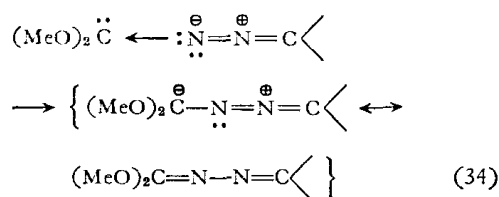
(RS)₂C⁺、RSeCH⁺ (R 为烷基或芳基) 的工作, 并研究了它们的加成反应^[47]。

Hoffmann 最近报导双体 **56** 能自发离解为双甲氧基卡宾 (**57**) [平衡 (32)], 后者可与 **58** 反应形成 **59** (77%)^[48]。

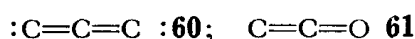


我们认为如反应温度不高则实际机理不通过 (32), 而以下列方式 (33) 进行 (Z 代表 -N₃ 官能团上的某取代基);





其它如 Skell 报导的三碳二卡宾 **60**, 是杰出的工作^[49]; 卡宾 **61** 也得到了进一步的研究^[50]。



3. 其它元素的卡宾式化合物

其它元素的卡宾式的低价化合物或反应中间体继续受到了注意。例如对于 $\text{Me}_2\text{Si}:$ 的生成方法即有三个不同的报导; 对 GeCl_2 也有了研究。有关一价氮化学的工作更多, 且已有了总结^[2], 便不再作介绍。

- [1] 蒋锡夔, 化学通报, [7], 385 (1962).
- [2] 高等学校校际元素有机化学学术讨论会, 本文讲稿文献附录, 1964 年 11 月 30 日, 武汉大学.
- [3] Hine J., "Divalent Carbon", The Ronald Press Co., N. Y., 1964.
- [4] 1962 年 9 月在中国科学院有机化学研究所所作有关卡宾化学进展的报告.
- [5] Simmons H. E. 等, *J. Am. Ch. Soc.*, **86**, 1337, 1347 (1964). 及以前的有关工作.
- [6] Hoberg H., *Ann.*, **656**, 1, 15 (1962).
- [7] Wittig J. 等, *Ann.*, **656**, 18 (1962), 及以前的有关工作.
- [7a] (脱稿后补) *idem.*, *Ber.*, **97**, 2139, 2146 (1964).
- [8] Seyferth D. 等, *J. Am. Ch. Soc.*, **86**, 121, 2730, 2961 (1964).
- [9] G. L. Closs 等, *ibid.*, **84**, 4350 (1962).
- [10] Miller W. T. and Whlen D. W., *ibid.*, **86**, 2089 (1964).
- [10a] Kirmse W. 等, *Ann.*, **666**, 1 (1963); *Ber.*, **96**, 3323 (1963).
- [11] Franzen V. 等, *Ber.*, **95**, 1958, 1964 (1962).
- [12] Köbrich G. 等, *Angew. Chem.*, **76**, 536 (1964).
- [13] Collette J. W., *J. Org. Chem.*, **28**, 2489 (1963).
- [14] D. B. Miller, *Tetra. Letters*, [17], 989 (1964).
- [15] Нефедов О. М. 等, *Изв.*, 367 (1962).
- [16] Serratos F., *Tetra. Letters*, 895 (1964).
- [16a] (脱稿后补) Huisgen R. 等, *Ber.*, **97**, 2629 (1964).
- [17](a) Дьяконов И. А. 等, *ЖОХ*, **31**, 3881 (1961).
- (b) Дьяконов И. А., 傅桂香 等, *ЖОХ*, **31**, 681 (1961); **32**, 928 (1962).
- [18] Franzen V. and Driesen H. E., *Ber.*, **96**, 1881 (1963).
- [19] Corey E. J. and Oppolzer W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1899 (1964).
- [20] Jones W. M. 等, *ibid.*, **86**, 912 (1964); **85**, 2754 (1963).
- 又见: *idem.*, *J. Org. Chem.*, **28**, 2887 (1963).
- [21] Overberger C. G. and Anselme J. P., *ibid.*, **29**, 1188 (1964).
- [22] Landgrebe J. A. and Mathis, R. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 524 (1964).
- [23] Seyferth D. and Burlitch J. M., *ibid.*, **84**, 1757 (1962).
- [24] Реутов О. А. и Ловцова А. Н., *ДАН*, **145**, 166 (1964).
- [25] Rees C. W. and Smithen C. E., *J. Chem. Soc.*, **1964**, 928, 938.
- [26] Kende A. S. and McGregor P. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2088 (1964).
- [27] Frey H. M., *Rec. trav. Chim.*, **83**, 117 (1964).
- [28] Oda R. 等, *Tetra. Letters*, 7 (1964).
- [29] Reimlinger H., *Ber.*, **97**, 339 (1964).
- [30] Russell G. A. 等, *J. Org. Chem.*, **28**, 1933 (1963).
- [31] Gutoche C. D. 等, *Tetrahedron*, **18**, 617 (1962).
- [32] Дьяконов И. А. 等, *ЖОХ*, **32**, 1008 (1962).
- [33] *Ch. d Eng. News*, **42**, 46 (1964).
- [34] 曾昭抡、卓仁禧、刘基万, 化学学报, **30**, 360 (1964).
- [35] 黄维垣、计福宝, 同上, **30**, 73 (1964).
- [36] 黄耀曾、邢宜德、戴行义, 同上, **30**, 306 (1964).
- [37] Duncan F. J. and Cvetanovic R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3594 (1962).
- [38] Wasserman E. 等, *ibid.*, **86**, 2304 (1964).
- [39] Bell J. A. and Kistiakowsky G. B., *ibid.*, **84**, 3417 (1962).
- [40] Amrich M. J. and Bell J. A., *ibid.*, **86**, 292 (1964).
- [41] Bowles R. 等, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2394 (1962).
- [42] Schweizer E. E. 等, *J. Org. Chem.*, **28**, 2460 (1964).
- [43] Wanzlick H. W. 等, *Ber.*, **96**, 1208, 3024 (1963) 及以前的工作.
- [44] 黄耀曾、马敬骥、戴行义, 将发表工作.
- [45] 蒋锡夔、张俊逸、石 宇, 化学学报, [1], 42 (1965).
- [46] Lemal D. M. 等, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2518 (1964).
- [47] 例见 Schöllkopf U. 等, *Ber.*, **97**, 636, 1527 (1964).
- [48] Hoffmann R. W. and Häusser H., *Tetra. Letters*, 1365 (1964) 及以前报导.
- [49] Skell P. S. 等, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1023 (1963).
- [50] 例见 Bages K. D., *ibid.*, **85**, 1730 (1963).