

УДК 547.17; 547.322.1; 547.4

## ДВОЙСТЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРИЛМЕТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Д. В. Иоффе и М. И. Мостова*

В обзоре рассмотрен вопрос о двойственной реакционной способности арилметильных металлоорганических соединений как амбидентных анионов. Изложены данные по механизму реакций этих соединений и обсуждено влияние различных факторов на направление реакции.

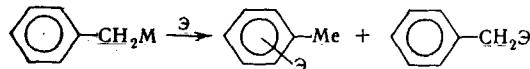
Библиография — 93 наименования.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

|   |     |
|---|-----|
| I. Введение . . . . .                                   | 102 |
| II. Механизм реакции . . . . .                          | 103 |
| III. Факторы, влияющие на направление реакции . . . . . | 108 |

### I. ВВЕДЕНИЕ

В 1903 г. была описана реакция бензилмагнийхлорида с триоксиметиленом, приводящая к образованию  $\beta$ -фенилэтилового спирта<sup>1</sup>. В том же году сообщено<sup>2</sup>, что продуктом этой реакции является о-толилметанол и что, таким образом, в реакции с триоксиметиленом наблюдается двойственная реакционная способность бензилмагнийхлорида:



Первым этапом в изучении двойственной реакционной способности (или так называемой «аномальной» реакции арилметильных металлоорганических соединений) явилось определение области применения реакции. Обнаружено, что наряду с магнийорганическими соединениями подобным же образом реагируют арилметильные производные других металлов I ( $K^3$ ,  $Na^4$ ,  $Li^5$ ), II ( $Zn^{6-8}$ ,  $Cd^6$ ,  $Hg^{9,10}$ ) и III ( $Al^6$ ,  $B^{11-14}$ ) групп периодической системы. Двойственная реакционная способность отмечалась не только в карбоспиральном, но и гетероциклическом ряду — среди производных фурана<sup>15</sup>; тиофена<sup>16-18</sup> и их бензологов<sup>19</sup>. Круг электрофильных реагентов, вступающих в ароматическое кольцо, оказался весьма широким, охватывающим альдегиды, кетоны, различные производные кислот: эфиры, нитрилы, ангидриды и галогенангидриды, производные угольной кислоты — углекислый газ, этилхлоркарбонат, фосген, дициан и диродан, галоидные алкилы, эфиры серной кислоты, хлористый дейтерий, тяжелую воду и т. д. Выяснилось, что наряду с более обычным орто-замещением в ряде случаев происходит пара-замещение, которое в отдельных реакциях становится даже превалирующим.

Часть полученных до 1954 г. данных, касающихся реакций магнийорганических соединений, суммирована в главе XI монографии<sup>20</sup>, где приведен исчерпывающий фактический материал и высказаны некоторые предположения о механизме реакции. Затем в течение некоторого времени реакцию практически не изучали. В монографии<sup>21</sup> к исследованиям,

обобщенным в обзоре<sup>20</sup>, прибавилось лишь две<sup>22, 23</sup> работы частного характера. Однако в последние годы интерес к рассматриваемой реакции вновь возродился, о чем можно судить по значительному числу работ, посвященных двойственной реакционной способности арилметильных соединений как магния, так и других металлов. Накопившийся в настоящее время материал позволяет обобщить данные по двойственной реакционной способности арилметильных металлоорганических соединений, определить общие закономерности и влияние различных факторов на ход реакции. Настоящий обзор и является попыткой такого обобщения.

## II. МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ

Еще Тиффно и Деланж, впервые описавшие проявление двойственной реакционной способности бензилмагнийхлорида, указали, что «это конденсация того же типа, что и образование первичных ароматических спиртов при взаимодействии формальдегида с арилгидроксиламинами или фенолятом натрия»<sup>2</sup>. Фактически все авторы единогласно рассматривают «аномальную» реакцию арилметильных металлоорганических соединений как частный случай электрофильного замещения в ароматическом кольце, активированном в результате сопряжения электронов  $\sigma$ -связи углерод — металл и  $\pi$ -электронов кольца<sup>\* 24</sup>. Этим сопряжением объясняется необычайно высокий (по сравнению с эффектом метильной группы) донорный эффект группы  $\text{CH}_2\text{M}$ , сопоставимый с эффектом таких сильных доноров, как амино- и оксигруппы (табл. 1).  $\sigma$ - $\pi$ -Сопряжение в молекулах арилметильных металлоорганических соединений объясняет их способность образовывать продукты орто- и пара-замещения, но не объясняет факт преобладания в продуктах реакции орто-изомеров. Между тем основным изомером в реакциях арилметильных металлоорганических соединений является орто-изомер, а образование пара-изомера можно рассматривать как исключение. Избирательное орто-замещение явились исходной точкой при рассмотрении механизма реакции. Различные родственные между собой механизмы, предложенные для объяснения двойственной реакционной способности магнийорганических соединений<sup>28-30</sup>, можно обобщить на примере взаимодействия бензилмагнийхлорида с формальдегидом схемой 1 (ср.<sup>20</sup>)

ТАБЛИЦА 1

 $\sigma^+$ -Константы заместителей<sup>14, 27</sup>

| Заместитель                         | $\sigma^+$ | Заместитель                         | $\sigma^+$ |
|-------------------------------------|------------|-------------------------------------|------------|
| Me                                  | -0,311     | $\text{CH}_2\text{HgCH}_2\text{Ph}$ | -1,14      |
| OH                                  | -0,92      | $\text{NH}_2$                       | -1,3       |
| $\text{CH}_2\text{BX}_2\text{OH}^*$ | -1,11      |                                     |            |

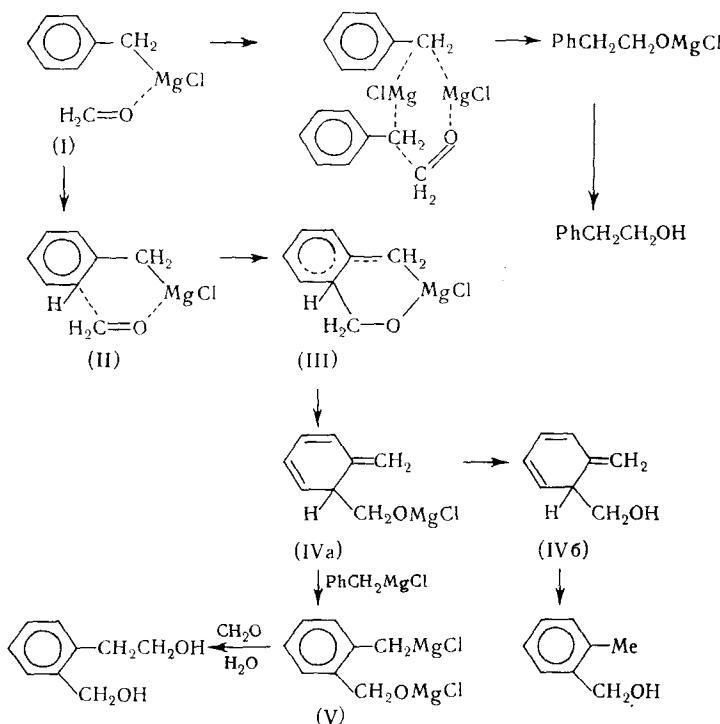
\* X — кислотный остаток.

Первой стадией реакции является образование вернеровского комплекса (I). Этот комплекс может реагировать еще с одной молекулой бензилмагнийхлорида с образованием квазишестичленного цикла, распад которого приводит к фенилэтиловому спирту.

Для объяснения «аномального» хода реакции допускается образование ориентированного  $\pi$ -комплекса (II), преобразующегося далее в  $\sigma$ -

\* В историческом плане представляет интерес дискуссия, возникшая между Шмидлином<sup>25</sup>, пытавшимся обосновать существование двух изомерных форм бензильных магнийорганических соединений, и Чичибабиным<sup>26</sup>, отстаивавшим идею двойственной реакционной способности этих соединений.

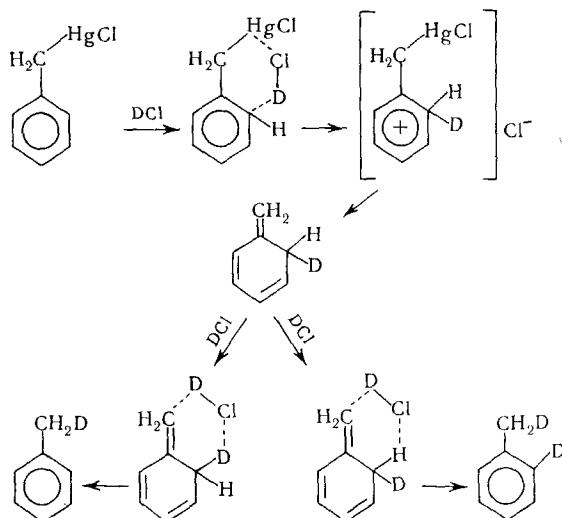
Схема 1



комплекс (III) и затем в О-металлическое производное метиленциклогексадиена (IVa). В результате гидролиза последнего образуется метиленциклогексадиен (IVb), ароматизация которого приводит к конечному продукту орто-замещения. Метилциклогексадиен (IVa) может металлизироваться избытком магнийорганического соединения, образуя новое металлоорганическое соединение (V), которое вновь реагирует с формальдегидом.

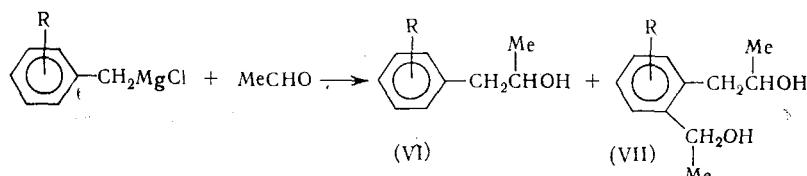
Аналогичную схему предложили авторы<sup>31</sup> для объяснения двойственной реакционной способности бензилмеркурхлорида (см. схему 2):

Схема 2



Следует полагать, что подобные схемы могут быть предложены для объяснения двойственной реакционной способности арилметильных производных и других металлов. Схема 2 близка схемам реакций электрофильного ароматического замещения, например, реакции Кольбе или реакции орто-оксиметилирования фенолов.

В различных исследованиях рассмотрены отдельные части предлагаемой схемы, доказано протекание отдельных стадий и образование промежуточных продуктов. Так, образование ориентированного  $\pi$ -комплекса (II) как необходимая стадия получения орто-замещенных продуктов, остроумно подтверждено в работе<sup>32</sup>, авторы которой изучали взаимодействие ацетальдегида с замещенными бензилмагнийхлоридами:



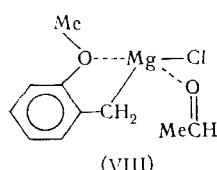
В результате реакции образовывались как продукт нормального присоединения — вторичный спирт (VI), так и «аномальный» диол (VII). Соотношение выходов этих продуктов зависит от природы и положения заместителя в фенольном кольце (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2

Влияние заместителя на выход продуктов взаимодействия  
бензилмагнийхлорида с ацетальдегидом

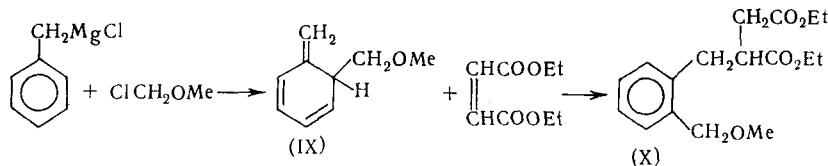
| Соединение | R             | Выход, % | Соединение | R             | Выход, % |
|------------|---------------|----------|------------|---------------|----------|
| VI         | H             | 10       | VII        | H             | 50       |
|            | <i>o</i> -OMe | 70       |            | <i>o</i> -OMe | 0        |
|            | <i>p</i> -OMe | 12       |            | <i>p</i> -OMe | 45       |
|            | <i>o</i> -Me  | 0        |            | <i>o</i> -Me  | 85       |

В случае *o*-метоксибензилмагнийхлорида продукт орто-замещения кольца не образуется. Сопоставление с реакциями *p*-метокси- и *o*-метилбензилмагнийхлоридов не позволяет объяснить это явление на основе электронных или стерических влияний *o*-метоксигруппы. Авторы считают, что образующийся комплекс (I) в случае орто-метоксибензилмагнийхлорида имеет строение (VIII), что исключает образование  $\pi$ -комплекса и продукта орто-замещения.

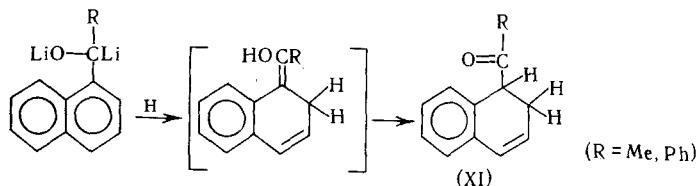


Напротив, стерический эффект орто-метильной группы благоприятствует образованию  $\pi$ -комплекса, с чем и связано отсутствие в продуктах реакции спирта (VI). Интересно отметить, что еще ранее отсутствие двойственной реакционной способности у ферроценилметиллития связывалось с невозможностью образования циклического переходного состояния<sup>33</sup>.

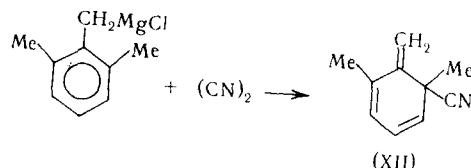
Образование метиленциклогексадиена в ходе реакций арилметильных металлоорганических соединений постулировалось неоднократно. Его существованием всегда объясняется получение значительных, а иногда и превалирующих количеств продуктов диприсоединения. Учитывая стабильность самого метиленциклогексадиена<sup>34</sup>, его образование в ходе реакции представлялось весьма реальным. Убедительные доказательства этому были получены в работах<sup>35-37</sup>. Для улавливания метиленциклогексадиеновых соединений, образующихся в процессе реакции бензилмагнийхлорида с  $\alpha$ -хлорметиловым эфиром, добавляли активные вещества, способные реагировать с этими промежуточными соединениями. Так, к реакционной массе, полученной при взаимодействии бензилмагнийхлорида с  $\alpha$ -хлорметиловым эфиром, добавляли диэтилмалаат или малеиновый ангидрид. Обнаружение среди продуктов реакции диэтил- $\alpha$ -(*o*-метоксиметилбензил) сукцинатов (X) служит доказательством существования соединения (IX):



В отдельных случаях, когда соединения с метиленциклогексадиеновой структурой стабилизированы какими-либо дополнительными факторами, их образование удается показать спектральными методами. Так, при протонировании  $\alpha$ -оксиарилметильных металлоорганических соединений нафталинового ряда было доказано образование диеновой системы (XI)<sup>38</sup>:

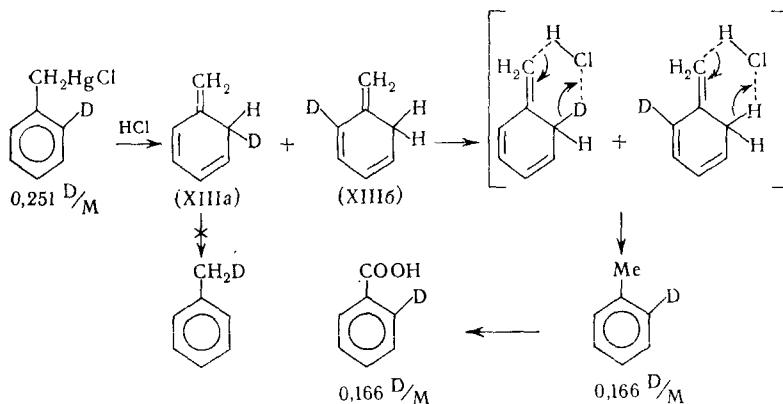


Наконец, было выделено соединение (XII), образующееся при взаимодействии 2,6-диметилбензилмагнийхлорида с дицианом<sup>39</sup>:



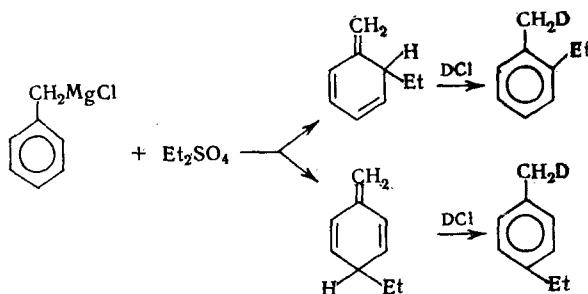
Приведенные данные подтверждают предположения об образовании в ходе реакции метиленциклогексадиеновых соединений. Несколько более сложен вопрос об ароматизации этих промежуточных продуктов. На первый взгляд может показаться, что наиболее простой путь ароматизации — это внутримолекулярная миграция протона. Однако уже Хараш указывает, что ароматизация происходит межмолекулярно, и подтверж-

дает это исследованием реакции орто-тритированного бензилмагнийхлорида с формальдегидом<sup>20</sup>. В работе<sup>31</sup> приведено доказательство межмолекулярного характера ароматизации на примере реакции протодемеркурирования орто-дейтерированного бензилмеркурхлорида:

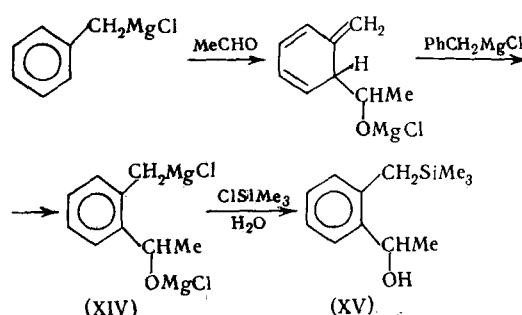


Уменьшение содержания дейтерия в толуоле по сравнению с исходным бензилмеркурхлоридом свидетельствует о межмолекулярной ароматизации соединений (XIIIa, б). Одинаковое содержание дейтерия в толуоле и в бензойной кислоте, полученной в результате его окисления, говорит о том, что весь дейтерий находится в бензольном кольце, что исключено при внутримолекулярной миграции протона в соединениях (XIIIa, б).

Межмолекулярный характер ароматизации промежуточных метиленциклогексадиеновых соединений подтверждается также образованием дейтерированных этилтолуолов при разложении хлористым дейтерием реакционной массы, полученной при алкилировании бензилмагнийхлорида диэтилсульфатом<sup>37</sup>:



Можно предположить другой путь ароматизации метиленциклогексадиеновых соединений в этой реакции: взаимодействие их с избытком металлоорганического соединения, образование вторичного металлоорганического производного и его реакция с хлористым дейтерием. Однако в данном случае не было обнаружено и следов продуктов алкилирования вторичного магнийорганического соединения. Образование вторичного металлоорганического продукта было доказано в другом случае — при взаимодействии бензилмагнийхлорида с ацетальдегидом, в результате которого образуются значительные количества продукта диприсоединения. Добавка к реакционной массе алкилирующего агента ClSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> привела к получению спирта (XV) — продукта алкилирования вторично-го магнийорганического соединения (XIV):



Из того факта, что ароматизация метиленциклогексадиеновых соединений протекает межмолекулярно, следует, что этот процесс (а следовательно, и выход соответствующих замещенных по ароматическому кольцу продуктов реакций) должен зависеть от природы нейтрализующего агента. Опыт подтверждает этот вывод<sup>36</sup>. Нейтрализация реакционной массы при реакции бензилмагнийхлорида с  $\alpha$ -хлорметиловым эфиром сильной кислотой (HCl) приводит к более высоким выходам «аномальных» продуктов, чем нейтрализация более слабой кислотой — хлористым аммонием. В последнем случае дигидропродукты, по-видимому, не успевают ароматизоваться и претерпевают какие-то изменения (возможно, димеризуются<sup>39</sup>) в ходе дальнейшего выделения. В то же время выход продукта нормальной реакции остается практически постоянным вне зависимости от применяемого агента.

Приведенная схема охватывает только случаи орто-замещения. В литературе отсутствуют какие-либо данные, позволяющие предложить механизм пара-замещения. Можно полагать, что в то время как орто-замещение осуществляется взаимодействием одной молекулы нуклеофила с одной молекулой электрофила, реакция пара-замещения требует участия большего числа молекул. В качестве близкой аналогии можно указать на образование продуктов 1,2-, 1,4- и 1,6-присоединения реагента Гриньяра к сопряженным системам<sup>40, 41</sup>. В то время как 1,2- и 1,4-присоединение объясняется на основании механизма, включающего координацию металла с карбонилом и образование квазишестичленного цикла, для объяснения 1,6-присоединения предполагается участие нескольких молекул реагента Гриньара.

### III. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

## 1. Электронное строение арилметильных металлоорганических соединений

Рассмотрение механизма реакции арилметильных металлоорганических соединений позволяет подойти к вопросу о факторах, влияющих на направление реакции. Хотя в большинстве работ по химии арилметильных металлоорганических соединений показано влияние условий на их реакционную способность, единой точки зрения на причины изменения направления реакции в литературе нет. Число работ, специально посвященных этому вопросу, невелико, а большая чувствительность реакции к незначительным (на первый взгляд) изменениям условий часто затрудняет сопоставление результатов различных исследователей. Сравниваемые данные взяты, как правило, из одной работы или из работ, проводившихся в идентичных условиях.

Нам представляется правильным рассмотрение реакций арилметильных металлоорганических соединений как реакций амбидентных анионов.

Как известно, амбидентным называют анион, обладающий двумя реакционными центрами, связанными в одну сопряженную систему. Законоомерности, определяющие двойственную реакционную способность амбидентных анионов, изучены и обобщены в ряде обзоров<sup>42–44</sup>. В большинстве работ, однако, рассматривается поведение таких амбидентных анионов, реакционные центры которых различны по своей химической природе. Чаще всего одним из них является атом углерода, а вторым — какой-либо гетероатом, или оба центра являются различными гетероатомами. Отрицательный заряд распределен между обоими центрами так, что основная часть его сосредоточена на более электроотрицательном атоме; второй атом, как правило, более поляризует.

Бензильный — и вообще арилметильный анион является частным случаем амбидентного \* аниона аллильного типа. Его особенность по сравнению с другими амбидентными анионами (в частности по сравнению с изоэлектронным ему фенолят-ионом) состоит в том, что оба нуклеофильные центра являются атомами углерода, только находящимися в различных состояниях гибридизации. Так же, как и в гетероамбидентных анионах, отрицательный заряд распределен между обоими центрами. Согласно современным представлениям, ненасыщенный  $sp^2$ -гибридизованный атом углерода в силу большего  $s$ -характера гибридизованной орбитали обладает большей электроотрицательностью по сравнению с насыщенным<sup>45</sup>. Поэтому в первом приближении можно считать, что отрицательный заряд в значительной степени сосредоточен на углеродах ароматического кольца. Однако формальное  $sp^3$ -состояние метиленового углерода в анионе бензила, разумеется, не отвечает его истинному состоянию. Делокализация электронов связи углерод — металл должна приводить к частичной регибридизации  $\alpha$ -углеродного атома. В предельном случае этот атом тоже должен быть  $sp^2$ -гибридизован, а все связи выравнены. Действительное состояние  $\alpha$ -углеродного атома является промежуточным и зависит от строения соединений, природы металла, растворителя и других факторов.

Вопрос о состоянии метиленового углерода в некоторых литийорганических соединениях арилметильного ряда недавно изучен с помощью ЯМР спектроскопии  $^{13}\text{C}$ <sup>46–48</sup>. Химический сдвиг  $^{13}\text{C}$  является эффективной мерой гибридизации и плотности заряда. Среднее значение химического сдвига  $sp^2$ -гибридизированного  $^{13}\text{C}$  — 60—70 м. д., а  $sp^3\text{-}^{13}\text{C}$  — 160—170 м. д. При данной неизменяющейся гибридизации атома углерода величина  $\delta$   $^{13}\text{C}$  пропорциональна электронной плотности на нем, как это видно из сравнения химических сдвигов в метане и метиллитии или в цикlopентадиене и цикlopентадиениллитии (табл. 3<sup>46, 49</sup>). Увеличение электронной плотности приводит в этих случаях к смещению сигнала в более слабое поле. В противоположность этому, при переходе от арилметильных углеводородов к их литиевым производным наблюдается уменьшение  $\delta$ , что может быть вызвано лишь изменением гибридизации  $\alpha$ -углеродного атома от  $sp^3$  к  $sp^2$ . Как видно из приводимых в табл. 3 данных, в случае монофенилметильного соединения гибридизация метиленового углерода ближе к  $sp^3$ , чем в случае ди- и трифенилметильных соединений.

Возникающие в результате делокализации электронов связи С — М заряды в различных положениях фенильных колец были найдены на основании спектров ПМР металлоорганических соединений (табл. 4). Для

\*Фактически бензильный анион является не амбидентным, а полидентатным анионом, однако с целью упрощения мы будем рассматривать его как амбидентный с двумя нуклеофильными центрами — метиленовым углеродом и ароматическим углеродом, не разделяя орто- и пара-положения.

ТАБЛИЦА 3

Влияние заряда на величину химического сдвига  $^{13}\text{C}$ 

| Соединение                      | $\delta^{13}\text{C}(\text{CS}_2)$ | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ | Соединение               | $\delta^{13}\text{C}(\text{CS}_2)$ | $\Delta\delta^{13}\text{C}$ |
|---------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| $\text{CH}_4$                   | 196                                |                             | $\text{Ph}_2\text{CH}_2$ | 157                                |                             |
| $\text{MeLi}$                   | 209                                | 13                          | $\text{Ph}_2\text{CHLi}$ | 114                                | -43                         |
| $\text{C}_6\text{H}_5$          | -4*                                |                             | $\text{PhMe}$            | 172                                |                             |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ | 26*                                | 30                          | $\text{PhCH}_2\text{Li}$ | 163                                | -9                          |
| $\text{Ph}_3\text{CH}$          | 132                                |                             |                          |                                    |                             |
| $\text{Ph}_3\text{CLi}$         | 102                                | -30                         |                          |                                    |                             |

\* Относительно бензола.

ТАБЛИЦА 4

## Отрицательные плотности зарядов в различных положениях ароматического кольца арилметильных металлоорганических соединений по данным спектров ЯМР

| Соединение   | Плотности заряда в |             |       | Ссылки на литературу |
|--|--------------------|-------------|-------|----------------------|
|  | ортого-            | мета-       | пара- |                      |
| $\text{Ph}_3\text{CLi}$                              | 0,000              | 0,080       | 0,130 | 50                   |
| $\text{Ph}_2\text{CHLi}$                             | 0,080              | 0,070       | 0,160 | 50                   |
| $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{Li}$ | 0,041              | 0,079       | 0,162 | 54                   |
| $\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Li}$ | 0,040              | 0,077       | 0,158 | 51                   |
| $(\text{Ph}_2\text{CCH}_2)_2\text{Li}_2$             | 0,015              | 0,070       | 0,155 | 52                   |
| $(\text{Ph}_2\text{CCH}_2)_2\text{Na}_2$             | 0,000              | 0,060       | 0,145 | 52                   |
| $(\text{Ph}_2\text{CCH}_2)_2\text{K}_2$              | 0,020              | 0,065       | 0,155 | 52                   |
| $(\text{MePhCCH}_2)_2\text{K}_2$                     | 0,205              | 0,120       | 0,295 | 52                   |
| $\text{PhCH}_2\text{Li}$                             | 0,120              | 0,100       | 0,180 | 50                   |
| 2-PyCH <sub>2</sub> Li                               | 0,160              | 0,150 (4,6) | 0,220 | 53                   |

некоторых соединений величины зарядов были также рассчитаны по методам МО ЛКАО и ССП<sup>50</sup>, причем результаты расчета методом ССП хорошо согласуются с экспериментальными данными. Заряды на центральном углеродном атоме экспериментально не определены. Их расчет, основанный на допущении, что заряд аниона равен -1, неточен, так как из-за взаимодействия катиона с анионом на органической части молекулы нет целого отрицательного заряда.

Хотя все приведенные данные о распределении электронной плотности в арилметильных металлоорганических соединениях относятся к производным щелочных металлов, можно полагать, что и в случае производных других металлов существует аналогичная картина. Так, спектр дифенил-ртуты свидетельствует о наличии дробных зарядов в орто- и пара-положениях фенильных колец<sup>55</sup>.

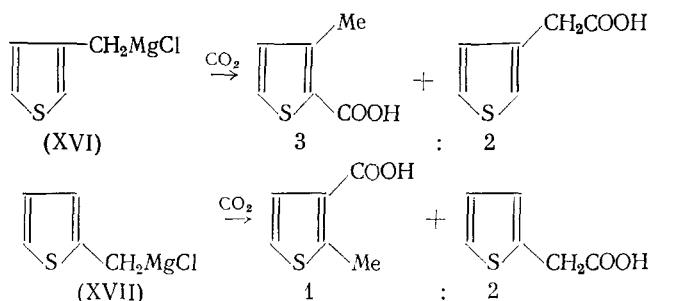
Таким образом, распределение заряда в молекулах арилметильных металлоорганических соединений объясняет атаку электрофила как по метиленовому углероду, так и по ароматической части молекулы. Рассмотренный выше механизм замещения в ароматическом кольце фактически является частным случаем электрофильного замещения. Совершенно очевидно, что любые факторы, способствующие электрофильному замещению, будут увеличивать выход продуктов замещения в кольце и, соответственно, уменьшать выход  $\alpha$ -замещенных продуктов.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что увеличение электронной плотности на каком-либо атоме углерода ароматического кольца приводит к облегчению реакции по этому центру амбидентного аниона. Уже в работе<sup>15</sup> было проведено удачное сравнение различных арильных остатков в реакции арилметилмагнийхлорида с углекислотой. Выход продуктов замещения в кольцо растет в ряду бензилмагнийхлорид < 2-тиенилметилмагнийхлорид < 2-фурфурilmагнийхлорид. С введением в ароматическое кольцо электроотрицательных групп сопряжение электронов связи C — M и π-электронов кольца должно увеличиваться и соответственно возрастать электронная плотность на углеродных атомах ароматического кольца, что облегчает вступление электрофила.

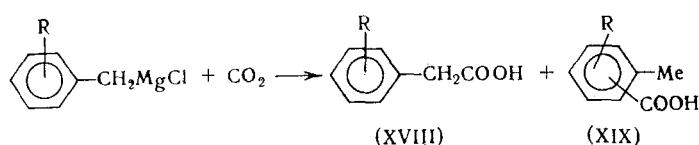
При переходе от моноциклических соединений к их бензологам наблюдается увеличение образования продуктов замещения в ядро. Впервые это отмечено в гетероциклическом ряду<sup>19</sup>, а затем продемонстрировано при сопоставлении соединений бензильного и нафтилметильного рядов<sup>23, 56</sup>.

Реакции металлоорганических производных 2-метилнафтилина приводят к 1-, а не 3-производным, что, вероятно, связано с меньшей энергией локализации заряда при атаке электрофилом положения 1<sup>56, 57</sup>.

Интересно сопоставление двух металлоорганических соединений (XVI) и (XVII). Вследствие  $+I$ -эффекта атома серы замещение в ядре  $\beta$ -изомера (XVI) протекает в большей степени, чем в случае  $\alpha$ -изомера (XVII).<sup>58</sup>



Совершенно очевидно, что заместители в бензольном кольце должны подобным же образом оказываться на двойственной реакционной способности арилметильных металлоорганических соединений. Поскольку для реакции в кольцо важна величина электронной плотности в орто- и пара-положениях к метиленовой группе, наибольшее значение должны оказывать донорные группы, находящиеся в мета-положении. Это подтверждается данными работы<sup>59</sup>, в которой изучена карбонизация различных замещенных бензилмагнийхлоридов:



Убедительным доказательством влияния мета-донорных заместителей является исследование, посвященное влиянию заместителей в ядре на кинетику дейтеродемеркурирования бензилмеркурхлорида<sup>61, 62</sup>. Продукты, образующиеся в результате дейтеродемеркурирования, содержат значительные количества дейтерия в ядре, что позволяет говорить о двойственной реакционной способности. Предложенный механизм дейтеродемеркурирования включает в себя атаку DC1 орто-положения кольца в

ТАБЛИЦА 5

**Влияние заместителя в фенильном кольце на двойственную  
реакционную способность бензилмагнийхлорида**

| Соединение | R            | Выход, % | Соединение | R            | Выход, % |
|------------|--------------|----------|------------|--------------|----------|
| XVIII      | H            | 100      | XIX        | H            | 0        |
|            | <i>o</i> -Me | 100      |            | <i>o</i> -Me | 1        |
|            | <i>p</i> -Me | 90       |            | <i>p</i> -Me | 10       |
|            | <i>m</i> -Me | 30       |            | <i>m</i> -Me | 64*      |

\* 2,4-Диметилбензойная кислота<sup>60</sup>.

лимитирующей стадии процесса (см. схему 2). Данные по кинетике взаимодействия бензилмеркурхлорида и его метильных производных с хлористым дейтерием показали, что введение орто- и пара-метильных групп незначительно ускоряет реакцию, в то время как мета-метильная группа существенно сказывается на ее скорости. Особенно нагляден эффект двух мета-метильных групп:

ТАБЛИЦА 6

**Относительные константы скорости дейтеродемеркурирования замещенных бензилмеркурхлоридов**

| Заместители в ядре | <i>K</i> <sub>отн.</sub> | Заместители в ядре | <i>K</i> <sub>отн.</sub> | Заместители в ядре  | <i>K</i> <sub>отн.</sub> |
|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|---------------------|--------------------------|
| H                  | 1                        | <i>p</i> -Me       | 2,11                     | 2,6-Me <sub>2</sub> | 0,36                     |
| <i>o</i> -Me       | 2,44                     | <i>m</i> -Me       | 24,40                    | 3,5-Me <sub>2</sub> | 2,5·10 <sup>3</sup>      |

Следует отметить, что данные некоторых работ не отражают достаточно четко влияние заместителей в ядре на двойственную реакционную способность арилметильных металлоорганических соединений, что скорее всего связано с недостаточно полным выделением всех продуктов реакции<sup>63-65</sup>.

## 2. Природа металла и растворителя

Как уже сказано выше, на направление реакций арилметильных металлоорганических соединений определяющее влияние оказывает гибридизация  $\alpha$ -углеродного атома. Делокализация электронов связи C—M и, следовательно, регибридизация  $\alpha$ -метиленового атома углерода должна зависеть от природы металла. В ряду металлоорганических производных Mg, Hg, Li, K, Cs увеличение полярности связи C—M ведет к более интенсивному сопряжению  $\sigma$ -электронов этой связи с  $\pi$ -электронной системой кольца. Это изменение наглядно продемонстрировано в работе<sup>66</sup>, где приведены спектры поглощения различных арилметильных металлоорганических соединений (табл. 7).

Смещение максимума поглощения основной полосы бензольного хромофора при изменении заместителя связано с изменением гибридизации  $\alpha$ -углеродного атома. При X=H метиленовый атом находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации — при этом наблюдается минимальное перекрывание гибридной орбитали с  $\pi$ -электронной системой кольца. Наблюдаемый батохромный сдвиг максимума поглощения у металлоорганических соединений связан с увеличением перекрывания орбитали валентных электронов с  $\pi$ -системой ароматического кольца. Это увеличение связано с

ТАБЛИЦА 7

Зависимость максимума поглощения бензильных соединений  $\text{PhCH}_2\text{X}$  от природы металла

| Заместитель | $\lambda_{\text{макс.}}$ | Заместитель | $\lambda_{\text{макс.}}$ | Заместитель | $\lambda_{\text{макс.}}$ |
|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|-------------|--------------------------|
| H           | 207                      | MgCl        | 266                      | Na          | 355                      |
| HgCl        | 245                      | Li          | 330                      | Cs          | 356                      |

изменением гибридизации  $\alpha$ -углеродного атома, причем орбиталь валентных электронов приобретает все больший  $p$ -характер по мере увеличения ионности связи C—M. Максимальный батохромный сдвиг в случае ионной структуры производных Na и Cs соответствует  $sp^2$ -гибридизации  $\alpha$ -углеродного атома. Аналогичный батохромный сдвиг с увеличением электроположительности металла наблюдается в спектрах поглощения дифенилметил-, трифенилметил- и флуорениланионов<sup>67, 68</sup>.

Изменение гибридизации метиленового углерода в зависимости от природы металла влечет за собой изменение его нуклеофильности и влияет на реакционную способность металлоорганического соединения в целом. Чем ближе состояние  $\alpha$ -углеродного атома к  $sp^3$ -гибридизации, чем меньше ионность связи C—M, тем сильнее экранирован атомом металла  $\alpha$ -углеродный атом. Это затрудняет атаку центрального углерода электрофилом и, как следствие, приводит к увеличению относительной реакционной способности ароматических углеродов. И наоборот, когда  $\alpha$ -углеродный атом  $sp^2$ -гибридизован (максимальная ионность связи C—M), центральный атом углерода наиболее доступен для взаимодействия с электрофилом. В этом случае, несмотря на большее сопряжение электронов связи C—M с  $\pi$ -электронной системой ароматического кольца, не наблюдается, как правило, атаки ароматических углеродов. Следовательно, максимальное проявление двойственной реакционной способности должно наблюдаться у производных наиболее электроотрицательных металлов, например металлов III группы, минимальное — у щелочных металлов.

К сожалению, систематическое сопоставление реакционной способности арилметильных производных различных металлов в одинаковых условиях почти не проводилось, что связано, в частности, с различными методами получения и различной растворимостью арилметильных производных разных металлов. Известно, однако, что в реакциях, проведенных в сопоставимых условиях  $\alpha$ -хлорметилового эфира<sup>36</sup>, дипропилсульфата<sup>37</sup> и дициана<sup>37</sup> с бензилмагнийхлоридом и бензиллитием двойственная реакционная способность наблюдается лишь в случае магниевого производного. Предположение о значительной двойственной реакционной способности производных металлов III группы подтверждается опубликованными в последние годы работами, посвященными исследованию трибензилалюминия<sup>69, 70</sup> и трибензилбора<sup>11–13</sup>.

Наряду с этими качественными наблюдениями в последнее время в литературе появились отдельные количественные данные, приводимые в табл. 8.

Влияние растворителя на реакционную способность металлоорганических соединений в первую очередь связано с сольватацией катиона и состоянием ионных пар в растворе. Известно, что применение полярного (а тем более биполярного) растворителя, хорошо сольватирующего катион металла, приводит к увеличению ионизации связи C—M, т. е. к увеличению карбанионного характера соединения. Иными словами, растворитель способен влиять на состояние гибридизации  $\alpha$ -углеродного ато-

ТАБЛИЦА 8

## Влияние металла на двойственную реакционную способность

| Нуклеофил   | Электрофил                | Металл (электроотрицательность)                         | Отношение выходов продуктов замещения в ядре к $\alpha$ -продукту | Ссылки на литературу |
|---|---------------------------|---|---|----------------------|
| $[\text{Ph}_2\text{C}-\text{NPh}]^{2-} \text{--} 2\text{M}^+$ | <i>i</i> -PrCl            | K(0,91)<br>Na(1,01)<br>Li(0,97)                         | 0,02<br>0,6<br>1,2  | 71, 72, 73           |
|   | <i>i</i> -PrBr            | K<br>Na<br>Li   | 0,1<br>1,0<br>3,0   | 71, 72               |
| $[\text{PhC}-\text{O}]^{2-} \text{--} 2\text{M}^+$            | $\text{CO}_2$             | Na<br>Li  | 1,7<br>2,4  | 74                   |
| $\text{PhCH}_2\text{M}$                                       | $\text{MeCH}_2\text{CHO}$ | Li<br>$\text{Mg}_{1/2}(1,23)$<br>$\text{Al}_{1/3}(1,4)$ | 0<br>0,4<br>5,0   | 75                   |

ма арилметильного металлоорганического соединения. Это подтверждается данными о зависимости химического сдвига  $^{13}\text{C}$  в спектре ЯМР Ph  $^{13}\text{CH}_2\text{Li}$  от растворителя (табл. 9). (Как уже указывалось, величина

ТАБЛИЦА 9 химического сдвига непосредственно отражает состояние гибридизации атома углерода.)

Влияние растворителя \* на химический сдвиг  $^{13}\text{C}$  в бензиллитии<sup>47,48</sup>

| Растворитель | $\delta^{13}\text{C}$ | Растворитель | $\delta^{13}\text{C}$ |
|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| ТГФ          | 163                   | Толуол       | 172                   |
| Эфир         | 168,5                 | Бензол       | 174,5                 |

\* В этой и последующих таблицах введены следующие сокращения: ТГФ—тетрагидрофuran; ДМЭ—1,2-диметоксиэтан; ТМЭДА—тетраметилэтилендиамин; ГМТФ—гексаметилтриамидоfosфат; ДМФ—диметилформамид.

сопряжении валентных электронов связи C—M с  $\pi$ -электронной системой кольца. Это находит свое отражение в спектрах поглощения металлоорганических соединений. Так, главный максимум в спектре поглощения 1,1-дифенилгексиллития претерпевает гипсохромный сдвиг с падением полярности растворителя<sup>76</sup> (табл. 10).

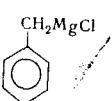
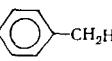
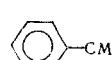
ТАБЛИЦА 10

## Влияние растворителя на максимум поглощения 1,1-дифенилгексиллития

| Растворитель    | Дизэлектрическая постоянная | $\lambda_{\text{макс.}}$ | Растворитель      | Дизэлектрическая постоянная | $\lambda_{\text{макс.}}$ |
|-----------------|-----------------------------|--------------------------|-------------------|-----------------------------|--------------------------|
| ТГФ             | 7,58                        | 496                      | Дипропиловый эфир | 3,88                        | 422                      |
| ДМЭ             | 5,50                        | 495                      | Бензол            | 2,28                        | 426                      |
| Диэтиловый эфир | 4,33                        | 438                      | Гексан            | 1,89                        | 415                      |

Совершенно очевидно, что изменение состояния гибридизации  $\alpha$ -метиленового атома, вызванное изменением характера растворителя или изменением характера металла будет одинаково сказываться на реакционной способности соединения в целом. В несольватирующем (или в малосольватирующем) растворителе состояние  $\alpha$ -углеродного атома максимально приближается к  $sp^3$ -гибридизации, что затрудняет реакцию по этому центру амбидентного аниона. Напротив, применение сольватирующего растворителя должно способствовать реакции по  $\alpha$ -углеродному атому. Как видно из данных табл. 11, изменение полярности растворителя закономерно изменяет соотношение продуктов реакции. Важно подчеркнуть, что эта закономерность повторяется на примере различных

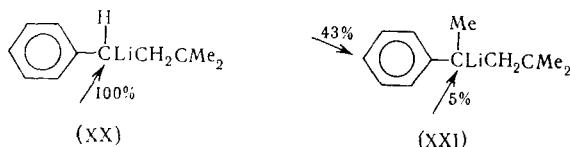
ТАБЛИЦА II  
Влияние растворителя на двойственную реакционную способность

| Нуклеофил   | Электрофил  | Растворитель                                     | Отношение выхода продуктов замещения в ядре к $\alpha$ -продукту | Ссылки на литературу |
|---|---|--|--|----------------------|
|  | MeCOCl  | Эфир<br>ДМЭ                                      | 0,5<br>0,5   | 58                   |
|   | CICH <sub>2</sub> OMe   | Эфир<br>ТГФ                                      | 0,6<br>0,35  | 36                   |
|   |   | Эфир<br>ДМЭ                                      | 0,14<br>0  | 37                   |
|   | MeCHO   | Эфир<br>ТГФ                                      | 7<br>0,75  | 35, 75               |
|   | MeCHO   | Эфир<br>ДМЭ<br>ТГФ<br>ТМЭДА<br>ГМТФ              | 4<br>1,3<br>0,7<br>0,4<br>0,2                                    | 32                   |
|   | MeCH <sub>2</sub> CHO   | Эфир<br>ТГФ                                      | 0,3<br>0   | 75                   |
|   | Terter.-BuBr  | <i>n</i> -Гептан<br>Бензол<br>Эфир<br>ТГФ<br>ДМЭ | 3<br>2,7<br>0,07<br>0,01<br>0,01                                 | 77                   |
|   | MeCOCl  | Эфир<br>ДМЭ                                      | 19<br>0,9  | 58                   |
|   | CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub><br> <br>O  | Эфир<br>ДМЭ                                      | 8<br>0   | 58                   |
|   |  | DCl  | Диоксан<br>ДМЭ<br>ДМФ  | 0,5<br>0,5<br>0,4    |
|  | DCl   | Пентан<br>Эфир<br>ДМЭ                            | 0<br>0,3<br>0  | 3                    |

реакций — алкилирования, присоединения к карбонильной группе, дейтерирования. Существенно также то, что для одной и той же реакции имеются хорошо совпадающие результаты, полученные разными авторами. Правда, однозначное влияние растворителя наблюдается не во всех случаях. Не объяснимы, например, результаты, полученные при дейтерировании  $\alpha$ -кумилкалия, когда замена диэтилового эфира другими растворителями приводит к исчезновению двойственной реакционной способности, независимо от полярности растворителя. Необходимо указать также на определенную условность графы «растворитель» — в ряде случаев избыток указанного растворителя добавлялся к раствору металлоорганического соединения в диэтиловом эфире, так что реакция фактически протекала в смеси последнего с добавленным растворителем. Это не должно сказываться в случае добавления полярного растворителя, хорошо сольватирующего катион, но очень существенно при добавлении малополярного растворителя. Однако даже с учетом этих оговорок основная закономерность, заключающаяся в том, что растворитель, сольватирующий катионы, облегчает реакцию с  $\alpha$ -углеродным атомом, а несольватирующий растворитель действует противоположным образом — очевидна.

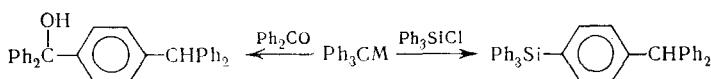
### 3. Пространственные факторы

Опубликованы лишь отдельные сведения о влиянии пространственных факторов на двойственную реакционную способность арилметильных металлоорганических соединений. Так, пространственными факторами объясняется различное протекание реакции trimetilхлорсилана с литийорганическими соединениями (XX) и (XXI)<sup>79</sup>:

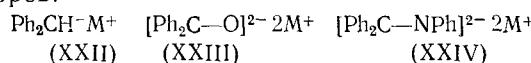


Двойственную реакционную способность проявляет металлоорганическое соединение (XXI), в котором атом углерода, связанный с металлом, является третичным. Точно такое же изменение реакционной способности наблюдается при переходе от дифенилметильных к трифенилметильным производным щелочных металлов. При взаимодействии с этилбензоатом<sup>80</sup>, бензальдегидом и бензофеноном<sup>81</sup> в первом случае образуются продукты присоединения только по  $\alpha$ -углеродному атому, во втором — образуются значительные количества продуктов пара-замещения в ароматическом кольце<sup>82–84</sup>.

Как уже сказано, производные тяжелых щелочных металлов в силу своего карбанионного характера, как правило, не проявляют двойственной реакционной способности. Однако при дейтерировании кумилкалия<sup>3</sup> образуются продукты атаки кольца, что объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями у  $\alpha$ -углеродного атома. Особенно сильно сказываются пространственные факторы в тех случаях, когда стерически затруднены оба реагента — и нуклеофил и электрофил. Примерами могут служить взаимодействие трифенилметидов щелочных металлов с бензофеноном<sup>83</sup> или трифенилхлорсиланом<sup>4</sup>:



Несколько более сложен вопрос о соотношении электронных и стерических факторов в реакциях дианионов формулы  $\text{Ar}_2\bar{\text{C}}-\bar{\text{X}}$ , где  $\text{X}=\text{O}$ , или  $\text{NPh}$ . Присутствие второго нуклеофильного центра резко увеличивает реакционную способность карбаниона. Так, в отличие от дифенилметидов щелочных металлов (XXII), не реагирующих с трет.-бутилхлоридом и нитрилами кислот в среде жидкого амиака<sup>85, 86</sup>, диметаллические производные, бензофенона (XXIII) взаимодействуют с указанными реагентами в тех же условиях<sup>86, 87</sup>. При этом реакция алкилирования протекает не только с  $\alpha$ -углеродным атомом, но и с атомами углерода кольца. При алкилировании этих двух соединений, а также соединения (XXIV), бромистым изопропиолом реакция протекает во всех случаях, но соединение (XXII) алкилируется только по  $\alpha$ -углеродному атому, а **XXIII** и **XXIV** проявляют двойственную реакционную способность. По-видимому, последняя обусловлена совместным действием как электронных, так и стерических факторов:



Изучение двойственной реакционной способности дианионов  $\text{Ar}_2\bar{\text{C}}-\bar{\text{X}}$  осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, наряду с двойственным реагированием амбидентной арилметильной системы возможны реакции по второму анионному центру, например,  $\text{O}^-$  или  $\text{N}$ -алкилирование. Эта реакция наблюдается при метилировании, но не происходит при использовании более сложных алкилов<sup>72, 88</sup>. Во-вторых, продукты замещения в кольце могут образоваться не только в результате электрофильной атаки карбаниона, но и в результате реакций промежуточно образовавшегося анион-радикала  $\text{Ar}_2\bar{\text{C}}-\bar{\text{X}}$ . Образование подобных анион-радикалов в результате однэлектронного переноса в реакциях дианионов допускается рядом авторов<sup>72, 89, 90</sup>. Известно, что анион-радикалы арилметильного типа обладают выраженной способностью к реакциям по атомам углерода кольца (см. напр.<sup>91, 92</sup>).

#### 4. Электронное строение электрофила

Согласно известному правилу, увеличение положительного заряда на электрофильном центре, а также увеличение полярности электрофила должно увеличивать тенденцию к реакции по тому атому амбидентной системы, который обладает большей электронной плотностью. Многочисленные доказательства этого положения по отношению к ряду амбидентных анионов основан, как правило, на реакции алкилирования. В отношении арилметильных анионов эта реакция изучена мало, хотя имеются отдельные качественные подтверждения упомянутого правила на примере алкилирования<sup>37</sup>. Более характерна и изучена реакция присоединения арилметильного аниона в связи  $\text{C}=\text{O}$  — реакции с альдегидами, кетонами и производными кислот. Электрофильность углерода в этих соединениях растет в ряду:  $\text{CONR}_2 < \text{COOH} < \text{COOR} < \text{COR} < \text{COH} < \text{COCl}$ . В этом же ряду растет способность реагентов к образованию продуктов замещения фенильного кольца. В то время как для кислот и аминов подобные реакции не описаны, для эфиров имеются лишь отдельные наблюдения, альдегиды и хлорангидриды являются типичными «аномальными» реагентами. В ряду соединений одного класса изменение заряда на атоме углерода, вызванное изменением свойств алифатической цепи, резко влияет на направление реакции. Так, если при взаимодействии бензилмагнийхлорида с ацетонитрилом образуется лишь продукт  $\alpha$ -присоединения, то при реакции с трифторацетонитрилом образуется до 40%

ортозамещенного продукта<sup>7, 8</sup>. В работах<sup>30, 75</sup> показано, что в реакциях бензилмагнийхлорида с альдегидами 100%-ное замещение ароматического ядра наблюдается лишь для формальдегида, а далее с ростом алифатической цепи выход замещенного в ядре продукта падает. При этом особенно сильно сказывается разветвление у  $\alpha$ -углеродного атома, снижающее заряд на карбонильном углероде\*. Напротив, из сравнения реакций бензилмагнийхлорида с трифторацетальдегидом и ацетальдегидом следует, что соотношение выхода продуктов реакции по ядру и по углероду в первой реакции в десять раз больше, чем во второй<sup>35</sup>.

Своеобразным примером может служить реакция дейтерирования кумилкалия<sup>3</sup>. Дейтерирование кольца, протекающее в основном в пара-положении, зависит от полярности дейтерирующего агента. Если при взаимодействии с тяжелой водой происходит избирательное  $\alpha$ -дейтерирование ( $\frac{K_a}{K_{\text{ядро}}} > 500$ ), то при реакции с MeCOOD то же отношение равно 65, а при действии DCl — 4,5.

В литературе приведены также вполне определенные данные о влиянии соотношения электрофила и нуклеофил на двойственную реакционную способность. Как следует из схемы 1, присутствие избытка металлоорганического соединения должно благоприятствовать образованию продуктов реакции по  $\alpha$ -углеродному атому, а избыток электрофила — способствовать замещению в кольце. Это подтверждается экспериментальными данными (табл. 12). Интересно отметить, что выход продуктов пара-замещения практически не зависит от соотношения реагентов.

ТАБЛИЦА 12

## Влияние соотношения реагентов на выход продуктов реакции

| Нуклеофил   | Электрофил                        | Порядок добавления*<br>и соотношение реагентов | Выход, %       |                   |          | Ссылки на литературу |
|---|-----------------------------------|--|----------------|-------------------|----------|----------------------|
|   |                                   |  | $\alpha$ -     | орт-              | пара-    |                      |
| PhCH <sub>2</sub> MgCl  | PhCHO                             | Прямой 1 : 1<br>Обратный 1 : 1                 | 90—84<br>43—40 | 0—2<br>20—60      | —<br>—   | 84<br>93             |
| PhCH <sub>2</sub> MgCl  | ClCH <sub>2</sub> OMe             | Прямой 1 : 1<br>Обратный 1 : 1                 | 43<br>36       | 17<br>9           | 10<br>11 | 37                   |
| PhCH <sub>2</sub> MgCl  | MeCHO                             | Прямой 3 : 1<br>Обратный 1 : 1                 | 22<br>11—8     | 38 **<br>76—88 ** | —<br>—   | 35                   |
| $\alpha$ -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> SCH <sub>2</sub> MgCl | (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O | Прямой 1 : 1<br>Обратный 1 : 1                 | 45<br>25       | 53<br>72          | 2<br>3   | 58                   |
| [Ph <sub>2</sub> C—NPh] <sup>2—</sup> Li <sup>+</sup>         | <i>i</i> -PrCl                    | Прямой 1 : 1<br>Обратный 1 : 2                 | 46<br>34       | 45<br>57          | 9<br>9   | 72                   |

\* Под прямым порядком добавления подразумевается добавление электрофила к нуклеофилу.

\*\* Суммарный выход продукта орто- и орто- $\alpha$ -дипродукта.

Краткое рассмотрение механизма «аномальных» реакций арилметильных соединений и факторов, влияющих на эти реакции, позволяет заключить, что в настоящее время нам известны основные, общие закономерности изучаемого процесса. Более того, в отдельных случаях возможно изменение направления реакции с целью получения желаемого резуль-

\* В данном случае нельзя исключить также влияние пространственных факторов, как это указано в<sup>75</sup>.

тата. Однако наши знания о реакциях арилметильных металлоорганических соединений требуют дальнейшего расширения. Наименее ясным представляется вопрос о продуктах пара-замещения — даже простое накопление экспериментальных данных по этому вопросу представит определенный интерес и может привести к созданию гипотезы о механизме пара-замещения. Установление же механизма позволит в конечном счете рассмотреть арилметильный анион не в качестве амбидентного, что было необходимым упрощением, допущенным в настоящем обзоре, а в качестве полидентатного аниона и найти условия проведения реакций таких систем избирательно по  $\alpha$ -углеродным атомам и по орто- и пара-углеродным атомам кольца.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Grignard, Bull. soc. Chim., **29**, 953 (1903).
2. M. Tiffeneau, R. Delange, C. r., **137**, 573 (1903).
3. G. Russel, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2017 (1959).
4. A. G. Brook, H. Gilman, L. S. Miller, Там же, **75**, 4759 (1953).
5. H. Gilman, F. Bueger, Там же, **56**, 1127 (1934).
6. H. Gilman, J. Nelson, Там же, **61**, 741 (1939).
7. R. G. Jones, Там же, **70**, 143 (1948).
8. W. Nes, A. Burgel, Там же, **72**, 5409 (1950).
9. И. П. Белецкая, В. А. Федоров, О. А. Рeutов, ЖОрХ, **3**, 225 (1967).
10. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, А. Л. Курц, Н. Д. Антонова, О. А. Рeutов, J. Organometal. Chem., **18**, 209 (1969).
11. Ю. Н. Бубнов, Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2156.
12. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, С. Н. Фролов, J. Organometal. Chem., **27**, 165 (1971).
13. Б. М. Михайлов, Ю. Н. Бубнов, С. А. Коробейникова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 2631, J. prakt. Chem., **312**, 998 (1970).
14. W. Hanstein, T. G. Taylor, Tetrahedron Letters, **1967**, 4451.
15. E. Sherman, E. Anstutz, J. Am. Chem. Soc., **72**, 2195 (1950).
16. E. Campaigne, W. de Suer, Там же, **70**, 1555 (1948).
17. E. Gaertner, Там же, **72**, 4326 (1950); **73**, 3934 (1951).
18. E. Campaigne, O. Yokley, J. Org. Chem., **28**, 914 (1963).
19. R. Gaertner, J. Am. Chem. Soc., **74**, 766, 2185 (1952).
20. M. Kharash, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Nonmetallic Substances, N. Y., 1954, стр. 1133.
21. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмиянов, Методы элементоорганической химии. Магний, Изд. АН СССР, 1963, стр. 363.
22. A. Jacot-Guillarmod, Helv. chim. Acta, **40**, 1639 (1957).
23. S. O. Lawesson, Acta chim. Scand., **12**, 1 (1958).
24. А. Н. Несмиянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, **25**, 41 (1955).
25. J. Schmidlin, Chem. Ber., **39**, 4186 (1906); **40**, 2326 (1907); **41**, 426 (1908).
26. А. Е. Чичибабин, Там же, **40**, 3965 (1907); **42**, 3469 (1909).
27. Ю. А. Жданов, В. И. Минкин, Корреляционный анализ в органической химии, Изд. РГУ, 1966, стр. 118.
28. J. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **54**, 647 (1932); **55**, 3029 (1933).
29. W. Young, S. Siegel, Там же, **66**, 355 (1944).
30. S. Siegel, W. Voegel, Там же, **73**, 3237 (1951).
31. Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Рeutов, ДАН, **166**, 1103 (1966).
32. С. Bernardon, J. Bourdais, Tetrahedron Letters, **1970**, 4711.
33. Э. Г. Перевалова, Ю. А. Устинюк, А. Н. Несмиянов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1967.
34. W. J. Bailey, R. Baylonny, J. Org. Chem., **27**, 3476 (1962).
35. R. A. Benkeser, T. E. Johnston, J. Am. Chem. Soc., **88**, 2220 (1966).
36. R. A. Benkeser, W. De Talvo, Там же, **89**, 2141 (1967).
37. R. A. Benkeser, T. E. Johnston, Wen Hong Tong, J. Org., Chem., **33**, 2203 (1968).
38. М. И. Мостова, Д. В. Иоффе, С. Г. Кузнецов, ЖОрХ, **7**, 2403 (1971).
39. V. F. Raap, J. E. Eastham, J. Am. Chem. Soc., **82**, 1349, (1960).
40. Дж. Райт, Пространственные эффекты в органической химии, ИЛ, М. 1960, стр. 401.
41. R. C. Fuson, Adv. in Organometal. Chem., **1**, 1960, стр. 221.
42. R. Gompper, Angew. Chem., **76**, 412 (1964). русск. перевод. см. Усп. химии, **36**, 803 (1967).

43. С. А. Шевелев, Там же, **39**, 1772 (1970).
44. Б. А. Ершов, Сб. Реакционная способность и механизмы реакций органических соединений, Изд. ЛГУ, 1971, стр. 45.
45. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, «Мир», М., 1965, стр. 69.
46. R. Waack, M. A. Dogan, E. B. Baker, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1272 (1966); **91**, 1057 (1969).
47. R. Waack, L. D. McKeever, M. A. Dogan, Chem. Commun., **1969**, 117.
48. L. D. McKeever, R. Waack, J. Organometal. Chem., **28**, 145 (1971).
49. H. Spiesecke, W. G. Schneider, Tetrahedron Letters, **1961**, 468.
50. V. R. Sandel, H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc., **85**, 2328 (1963).
51. R. Waack, M. Dogan, J. Am. Chem. Soc., **85**, 4042 (1963).
52. K. Takahashi, M. Takaki, R. Asami, J. Phys. Chem., **75**, 1062 (1971).
53. K. Konishi, K. Takahashi, A. Asami, Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 2281 (1971).
54. Y. Okamoto, H. Yuki, J. Organometallic Chem., **32**, 1 (1971).
55. И. П. Белецкая, Л. А. Федоров, В. А. Москаленко, О. А. Рейтова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 933.
56. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, О. А. Рейтова, Там же, **1969**, 2316.
57. J. F. Eastham, D. Cappon, J. Org. Chem., **25**, 1504 (1960).
58. E. Campaigne, R. E. Johnson, J. Heterocycl. Chem., **5**, 235 (1968).
59. M. Mousserap, N. P. Du, Bull. soc. chim. France, **1948**, 1591.
60. C. M. Moser, H. W. Sause, J. Org. Chem., **15**, 631 (1950).
61. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, О. А. Рейтова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 918.
62. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, Г. А. Гаврилова, Б. А. Арбузова, О. А. Рейтова, Там же, **1970**, 1155.
63. A. Jacot-Guillarmod, Helv. chim. acta, **41**, 474 (1958); **49**, 2313 (1966).
64. S. Danishefsky, B. H. Migdalov, Chem. Commun., **1969**, 1107.
65. J. Partchamazad, A. Guillemonat, J. Traupaud, C. r., **266C**, 717 (1968).
66. H. F. Ebel, B. O. Wagnér, Chem. Ber., **104**, 307 (1971).
67. H. F. Ebel, B. O. Wagnér, Там же, **104**, 320 (1971).
68. T. E. Hogen-Esch, J. Smid, J. Am. Chem. Soc., **88**, 307 (1966).
69. J. J. Eisch, J. M. Biedermann, J. Organometal. Chem., **30**, 167 (1971).
70. A. Stefaní, G. Consiglio, Helv. chim. acta, **55**, 117 (1972).
71. R. Turle, J. G. Smith, Tetrahedron Letters, **1969**, 2227.
72. J. G. Smith, R. Turle, J. Org. Chem., **37**, 126 (1972).
73. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. I, «Мир», М., 1969, стр. 122.
74. М. И. Мостова, Д. В. Иоффе, С. Г. Кузнецов, ЖОрХ, **7**, 89 (1971).
75. Н. Садааки, Я. Юя, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **73**, 1990 (1970); РЖХим, **1971**, 9Ж 183.
76. R. Waack, M. A. Dogan, J. Phys. Chem., **67**, 148 (1963).
77. A. Reeuvers, H. van Bekkum, B. Wepster, Tetrahedron, **26**, 2683 (1970).
78. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, И. Н. Крохина, О. А. Рейтова, ЖОрХ, **6**, 1519 (1970).
79. A. E. Bey, D. Weyenberg, J. Org. Chem., **30**, 2436 (1965).
80. R. S. Yost, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2325 (1947).
81. P. J. Hamrick, C. R. Hauser, Там же, **81**, 2096 (1959).
82. G. Wittig, O. Bub, Ann., **566**, 103 (1950).
83. P. Tomboljan, K. Stehoven, J. Org. Chem., **33**, 1509 (1968).
84. J. Schmidlin, A. Garsia-Banus, Chem. Ber., **45**, 3193 (1912).
85. C. R. Hauser, P. J. Hamrick, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3142 (1957).
86. Д. В. Иоффе, ЖОХ, **35**, 1851 (1965).
87. М. И. Мостова, Д. В. Иоффе, ЖОрХ, **8**, 1547 (1972).
88. W. S. Murphy, D. J. Buckley, Tetrahedron Letters, **1969**, 2975.
89. F. J. Villani, C. A. Ellis, M. Yudis, J. Morton, J. Org. Chem., **36**, 1709 (1971).
90. Д. В. Иоффе, Т. Р. Стрелец, Химия гетероциклических соединений, Изд. МГУ, 1972, 129.
91. G. O. Schenck, G. Maithias, Tetrahedron Letters, **1967**, 699.
92. T. Holm, I. Crossland, Acta chim. Scand., **25**, 59 (1971).
93. S. Siegel, S. Koburn, D. Levering, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3163 (1951).