

УДК 547.17; 547.322.1; 547.4

ДВОЙСТВЕННАЯ РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ АРИЛМЕТИЛЬНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. Иоффе и М. И. Мосстова

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.

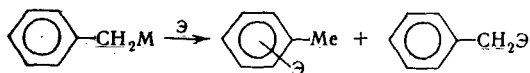
Библиография — 93 наименования.

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 β -фенилэтилового спирта¹. В том же году сообщено², 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 карбосиклическом, но и гетероциклическом ряду — среди производных фурана¹⁵; тиафена¹⁶⁻¹⁸ и их бензологов¹⁹. 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 диородан, 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 преобладающим.

Часть полученных до 1954 г. данных, касающихся реакций магнийорганических соединений, суммирована в главе XI монографии²⁰, где приведен исчерпывающий фактический материал и высказаны некоторые предположения о механизме реакции. Затем в течение некоторого времени реакцию практически не изучали. В монографии²¹ к исследованиям,

обобщенным в обзоре ²⁰, прибавилось лишь две ^{22, 23} 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 арилгидроксилами́нами или фенолятом натрия» ². Фактически все авторы единогласно рассматривают «аномальную» реакцию арилметильных металлоорганических соединений как частный случай электрофильного замещения в ароматическом кольце, активированном в результате сопряжения электронов σ -связи углерод — металл и π -электронов кольца ²⁴. Этим сопряжением объясняется необычайно высокий (по сравнению с эффектом метильной группы) донорный эффект группы CH_2M , сопоставимый с эффектом таких сильных доноров, как амино- и оксигруппы (табл. 1). σ - π -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 явилось исходной точкой при рассмотрении механизма реакции. Различные родственные между собой механизмы, предложенные для объяснения двойственной реакционной способности магнийорганических соединений ²⁸⁻³⁰, можно обобщить на примере взаимодействия бензилмагнийхлорида с формальдегидом схемой 1 (ср. ²⁰)

ТАБЛИЦА 1

 σ^+ -Константы заместителей^{14, 27}

Заместитель	σ^+	Заместитель	σ^+
Me	-0,311	$\text{CH}_2\text{HgCH}_2\text{Ph}$	-1,14
OH	-0,92	NH_2	-1,3
$\text{CH}_2\text{BX}_2\text{OH}^*$	-1,11		

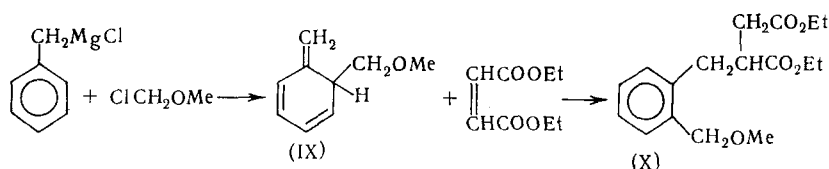
* X — кислотный остаток.

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

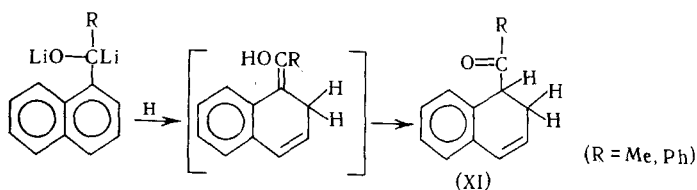
Для объяснения «аномального» хода реакции допускается образование ориентированного π -комплекса (II), преобразующегося далее в σ -

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

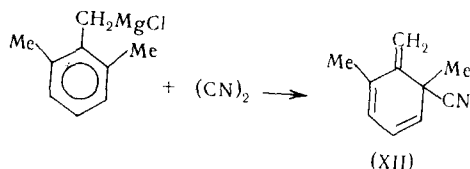
Образование метиленициклогексадиена в ходе реакций арилметильных металлоорганических соединений постулировалось неоднократно. Его существованием всегда объясняется получение значительных, а иногда и преобладающих количеств продуктов диприсоединения. Учитывая стабильность самого метиленициклогексадиена³⁴, его образование в ходе реакции представлялось весьма реальным. Убедительные доказательства этому были получены в работах³⁵⁻³⁷. Для улавливания метиленициклогексадиеновых соединений, образующихся в процессе реакции бензилмагнийхлорида, к реакционной смеси добавляли активные вещества, способные реагировать с этими промежуточными соединениями. Так, к реакционной массе, полученной при взаимодействии бензилмагнийхлорида с α -хлорметиловым эфиром, добавляли диэтилмалеат или малеиновый ангидрид. Обнаружение среди продуктов реакции диэтил- α -(*o*-метоксиметилбензил) сукцината (X) служит доказательством существования соединения (IX):



В отдельных случаях, когда соединения с метиленициклогексадиеновой структурой стабилизированы какими-либо дополнительными факторами, их образование удается показать спектральными методами. Так, при протонировании α -оксиарилметильных металлоорганических соединений нафталинового ряда было доказано образование диеновой системы (XI)³⁸:

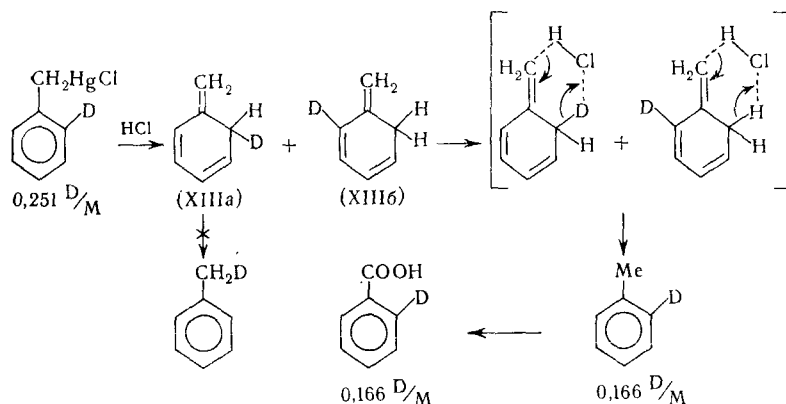


Наконец, было выделено соединение (XII), образующееся при взаимодействии 2,6-диметилбензилмагнийхлорида с дицианом³⁹:



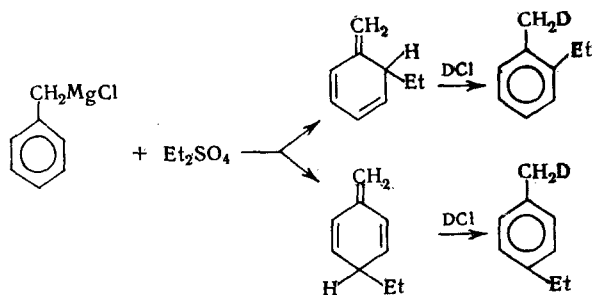
Приведенные данные подтверждают предположения об образовании в ходе реакции метиленициклогексадиеновых соединений. Несколько более сложен вопрос об ароматизации этих промежуточных продуктов. На первый взгляд может показаться, что наиболее простой путь ароматизации — это внутримолекулярная миграция протона.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

дает это исследованием реакции орто-тригированного бензилмагнийхлорида с формальдегидом²⁰. В работе³¹ приведено доказательство межмолекулярного характера ароматизации на примере реакции протодемеркурирования орто-дейтерированного бензилмеркурхлорида:

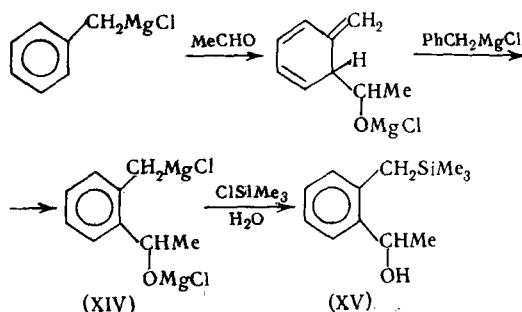


Уменьшение содержания дейтерия в толуоле по сравнению с исходным бензилмеркурхлоридом свидетельствует о межмолекулярной ароматизации соединений (XIIIa, б). Одинаковое содержание дейтерия в толуоле и в бензойной кислоте, полученной в результате его окисления, говорит о том, что весь дейтерий находится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

Межмолекулярный характер ароматизации промежуточных метиленициклогексadiensовых соединений подтверждается также образованием дейтерированных этилтолуолов при разложении хлористым дейтерием реакционной массы, полученной при алкилировании бензилмагнийхлорида диэтилсульфатом³⁷:



Можно предположить другой путь ароматизации метиленициклогексadiensовых 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 диприсуединения. Добавка к реакционной массе алкилирующего агента $\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$ привела к получению спирта (XV) — продукта алкилирования вторично магнийорганического соединения (XIV):



Из того факта, что ароматизация метилениклогексadiensовых соединений протекает межмолекулярно, следует, что этот процесс (а следовательно, и выход соответствующих замещенных по ароматическому кольцу продуктов реакции) должен зависеть от природы нейтрализующего агента. Опыт подтверждает этот вывод³⁶. Нейтрализация реакционной массы при реакции бензилмагнийхлорида с α -хлорметилловым 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, димеризуются³⁹) 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 реактива Гриньяра к сопряженным системам^{40, 41}. В то время как 1,2- и 1,4-присоединение объясняется на основании механизма, включающего координацию металла с карбонилем и образование квазишестичленного цикла, для объяснения 1,6-присоединения предполагается участие нескольких молекул реактива Гриньяра.

III. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА НАПРАВЛЕНИЕ РЕАКЦИИ

1. Электронное строение арилметилных металлоорганических соединений

Рассмотрение механизма реакции арилметилных металлоорганических соединений позволяет подойти к вопросу о факторах, влияющих на направление реакции. Хотя в большинстве работ по химии арилметилных 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. Сравнимые данные взяты, как правило, из одной работы или из работ, проводившихся в идентичных условиях.

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

Как известно, амбидентным называют анион, обладающий двумя реакционными центрами, связанными в одну сопряженную систему. Закономерности, определяющие двойственную реакционную способность амбидентных анионов, изучены и обобщены в ряде обзоров⁴²⁻⁴⁴. 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 поляризуем.

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 современному представлению, ненасыщенный sp^2 -гибридизованный атом углерода в силу большего s -характера гибридной орбитали обладает большей электроотрицательностью по сравнению с насыщенным⁴⁵. Поэтому в первом приближении можно считать, что отрицательный заряд в значительной степени сосредоточен на углеродах ароматического кольца. Однако формальное sp^2 -состояние метиленового углерода в анионе бензила, разумеется, не отвечает его истинному состоянию. Делокализация электронов связи углерод — металл должна приводить к частичной регибридизации α -углеродного атома. В предельном случае этот атом тоже должен быть sp^2 -гибридизован, а все связи выравнены. Действительное состояние α -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}C ⁴⁶⁻⁴⁸. Химический сдвиг ^{13}C является эффективной мерой гибридизации и плотности заряда. Среднее значение химического сдвига sp^2 -гибридизованного ^{13}C — 60—70 м. д., а sp^3 - ^{13}C — 160—170 м. д. При данной неизменяющейся гибридизации атома углерода величина δ ^{13}C пропорциональна электронной плотности на нем, как это видно из сравнения химических сдвигов в метане и метилитии или в циклопентадиене и циклопентадениллитии (табл. 3^{46, 49}). 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 δ , что может быть вызвано лишь изменением гибридизации α -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}C

Соединение	$\delta^{13}\text{C}(\text{CS}_2)$	$\Delta\delta^{13}\text{C}$	Соединение	$\delta^{13}\text{C}(\text{CS}_2)$	$\Delta\delta^{13}\text{C}$
CH_4	196	13	Ph_2CH_2	157	-43
MeLi	209		Ph_2CHLi	114	
C_6H_5	-4*	30	PhMe	172	-9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$	26*		PhCH_2Li	163	
Ph_3CH	132	-30			
Ph_3CLi	102				

* 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
	орто-	мета-	пара-	
Ph_3CLi	0,000	0,080	0,130	50
Ph_2CHLi	0,080	0,070	0,160	50
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_7)\text{Li}$	0,041	0,079	0,162	54
$\text{Ph}_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{Li}$	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
PhCH_2Li	0,120	0,100	0,180	50
$2\text{-PyCH}_2\text{Li}$	0,160	0,150 (4,6)	0,220	53

некоторых соединений величины зарядов были также рассчитаны по методам МО ЛКАО и ССП⁵⁰, 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 дибензилтриту свидетельствует о наличии дробных зарядов в орто- и пара-положениях фенильных колец⁵⁵.

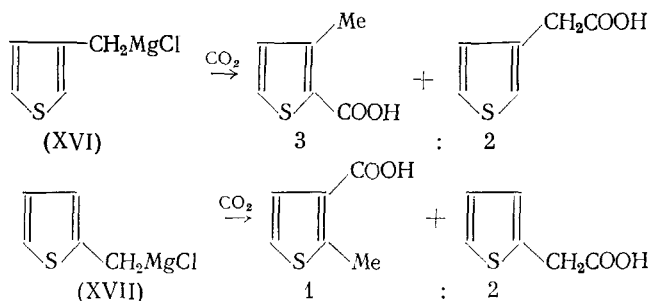
Таким образом, распределение заряда в молекулах арилметильных металлоорганических соединений объясняет атаку электрофила как по метиленовому углероду, так и по ароматической части молекулы. Рассмотренный выше механизм замещения в ароматическом кольце фактически является частным случаем электрофильного замещения. Совершенно очевидно, что любые факторы, способствующие электрофильному замещению, будут увеличивать выход продуктов замещения в кольце и, соответственно, уменьшать выход α -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 работе¹⁵ было проведено удачное сравнение различных арильных остатков в реакции арилметилмагнийхлорида с углекислотой. Выход продуктов замещения в кольцо растет в ряду бензилмагнийхлорид < 2-тиенилметилмагнийхлорид < 2-фурфурилмагнийхлорид. 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.

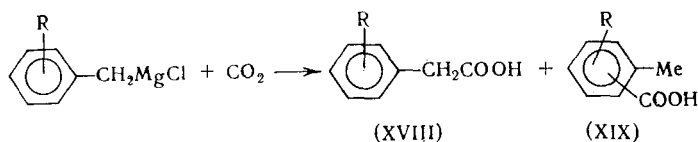
При переходе от моноциклических соединений к их бензолам наблюдается увеличение образования продуктов замещения в ядро. Впервые это отмечено в гетероциклическом ряду¹⁹, а затем продемонстрировано при сопоставлении соединений бензильного и нафтилметильного рядов^{23, 56}.

Реакции металлоорганических производных 2-метилнафталина приводят к 1-, а не 3-производным, что, вероятно, связано с меньшей энергией локализации заряда при атаке электрофилом положения 1^{56, 57}.

Интересно сопоставление двух металлоорганических соединений (XVI) и (XVII). Вследствие +I-эффекта атома серы замещение в ядре β -изомера (XVI) протекает в большей степени, чем в случае α -изомера (XVII)⁵⁸:



Совершенно очевидно, что заместители в бензольном кольце должны подобным же образом сказываться на двойственной реакционной способности арилметилных 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 работы⁵⁹, в которой изучена карбонизация различных замещенных бензилмагнийхлоридов:



Убедительным доказательством влияния мета-донорных заместителей является исследование, посвященное влиянию заместителей в ядре на кинетику дейтеродемеркурирования бензилртутихлорида^{61, 62}. 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 DCl 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 кислота⁶⁰.

лимитирующей стадии процесса (см. схему 2). Данные по кинетике взаимодействия бензилртутихлорида 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 бензилртутихлоридов

Заместитель в ядре	$K_{отн.}$	Заместитель в ядре	$K_{отн.}$	Заместитель в ядре	$K_{отн.}$
H	1	<i>p</i> -Me	2,11	2,6-Me ₂	0,36
<i>o</i> -Me	2,44	<i>m</i> -Me	24,40	3,5-Me ₂	2,5·10 ³

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 реакции⁶³⁻⁶⁵.

2. Природа металла и растворителя

Как уже сказано выше, на направление реакций арилметильных металлоорганических соединений определяющее влияние оказывает гибридизация α -углеродного атома. Делокализация электронов связи C—M и, следовательно, регибридизация α -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 σ -электронов этой связи с π -электронной системой кольца. Это изменение наглядно продемонстрировано в работе⁶⁶, где приведены спектры поглощения различных арилметильных металлоорганических соединений (табл. 7).

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

ТАБЛИЦА 7

Зависимость максимума поглощения бензильных соединений PhCH_2X от природы металла

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

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

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 α -углеродного атома к sp^3 -гибридизации, чем меньше ионность связи $\text{C}—\text{M}$, тем сильнее экранирован атомом металла α -углеродный атом. Это затрудняет атаку центрального углерода электрофилом и, как следствие, приводит к увеличению относительной реакционной способности ароматических углеродов. И наоборот, когда α -углеродный атом sp^2 -гибридизован (максимальная ионность связи $\text{C}—\text{M}$), центральный атом углерода наиболее доступен для взаимодействия с электрофилом. В этом случае, несмотря на большее сопряжение электронов связи $\text{C}—\text{M}$ с π -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 арилметилных производных различных металлов в одинаковых условиях почти не проводилось, что связано, в частности, с различными методами получения и различной растворимостью арилметилных производных разных металлов. Известно, однако, что в реакциях, проведенных в сопоставимых условиях α -хлорметилового эфира³⁶, дипропилсульфата³⁷ и дициана⁵⁷ с бензилмагнийхлоридом и бензиллитием двойственная реакционная способность наблюдается лишь в случае магниевоего производного. Предположение о значительной двойственной реакционной способности производных металлов III группы подтверждается опубликованными в последние годы работами, посвященными исследованию трибензилалюминия^{69, 70} и трибензилбора^{11–13}.

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 $\text{C}—\text{M}$, т. е. к увеличению карбанионного характера соединения. Иными словами, растворитель способен влиять на состояние гибридизации α -углеродного ато-

ТАБЛИЦА 8

Влияние металла на двойственную реакционную способность

Нуклеофил	Электро- фил	Металл (элект- роотрицатель- ность)	Отношение выходов про- дуктов замеще- ния в ядре к α -продукту	Ссылки на ли- тературу
$[\text{Ph}_2\text{C}-\text{NPh}]^{2-}2\text{M}^+$	<i>i</i> -PrCl	K(0,94) Na(1,01) Li(0,97)	0,02 0,6 1,2	71, 72, 73
	<i>i</i> -PrBr	K Na Li	0,1 1,0 3,0	71, 72
$\left[\begin{array}{c} \text{PhC}-\text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{array} \right]^{2-}2\text{M}^+$	CO_2	Na Li	1,7 2,4	74
PhCH_2M	MeCH_2CHO	Li $\text{Mg}_{1/2}(1,23)$ $\text{Al}_{1/3}(1,4)$	0 0,4 5,0	75

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

ТАБЛИЦА 9

Влияние растворителя * на химический сдвиг ^{13}C в бензиллитии^{47,48}

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—тетрагидрофуран; ДМЭ—1,2-диметоксиэтан; ТМЭДА—тетраметилэтилендиамин; ГМТФ—гексаметилтриамидофосфат; ДМФ—диметилформамид.

сопряжении валентных электронов связи $\text{C}-\text{M}$ с π -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 растворителя⁷⁶ (табл. 10).

ТАБЛИЦА 10

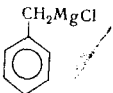
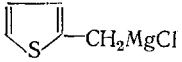
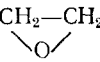
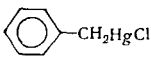
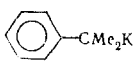
Влияние растворителя на максимум поглощения 1,1-дифенилгексиллития

Растворитель	Диэлектриче- ская постоян- ная	$\lambda_{\text{макс.}}$	Растворитель	Диэлектриче- ская постоян- ная	$\lambda_{\text{макс.}}$
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 α -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 α -углеродного атома максимально приближается к sp^3 -гибридизации, что затрудняет реакцию по этому центру амбидентного аниона. Напротив, применение сольватирующего растворителя должно способствовать реакции по α -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 11

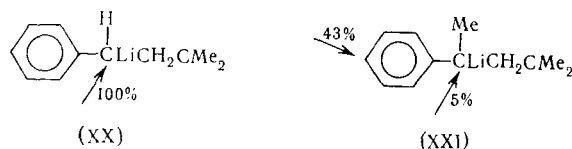
Влияние растворителя на двойственную реакционную способность

Нуклеофил	Электрофил	Растворитель	Отношение выхода продуктов замещения в ядре к α -продукту	Ссылки на литературу
	MeCOCl	Эфир ДМЭ	0,5 0,5	58
	ClCH ₂ OMe	Эфир ТГФ	0,6 0,35	36
		Эфир ДМЭ	0,14 0	37
	MeCHO	Эфир ТГФ	7 0,75	35, 75
	MeCHO	Эфир ДМЭ ТГФ ТМЭДА ГМТФ	4 1,3 0,7 0,4 0,2	32
	MeCH ₂ CHO	Эфир ТГФ	0,3 0	75
	Тер.-BuBr	n-Гептан Бензол Эфир ТГФ ДМЭ	3 2,7 0,07 0,01 0,01	77
	MeCOCl	Эфир ДМЭ	19 0,9	58
		Эфир ДМЭ	8 0	58
	DCI	Диоксан ДМЭ ДМФ	0,5 0,5 0,1	78
	DCI	Пентан Эфир ДМЭ	0 0,3 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 α -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 α -углеродным атомом, а несольватирующий растворитель действует противоположным образом — очевидна.

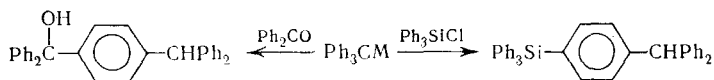
3. Пространственные факторы

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

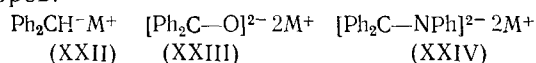


Двойственную реакционную способность проявляет металлоорганическое соединение (XXI), в котором атом углерода, связанный с металлом, является третичным. Точно такое же изменение реакционной способности наблюдается при переходе от дифенилметильных к трифенилметильным производным щелочных металлов. При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

Как уже сказано, производные тяжелых щелочных металлов в силу своего карбанионного характера, как правило, не проявляют двойственной реакционной способности. Однако при дейтерировании кумилкалия ³ образуются продукты атаки кольца, что объясняется, по-видимому, стерическими затруднениями у α -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 ⁸³ или трифенилхлорсиланом ⁴:



Несколько более сложен вопрос о соотношении электронных и стерических факторов в реакциях дианионов формулы $Ar_2\bar{C}-\bar{X}$, где $X=O$, или 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 аммиака^{85, 86}, диметаллические производные бензофенона (XXIII) взаимодействуют с указанными реагентами в тех же условиях^{86, 87}. При этом реакция алкилирования протекает не только с α -углеродным атомом, но и с атомами углерода кольца. При алкилировании этих двух соединений, а также соединения (XXIV), бромистым изопропилом реакция протекает во всех случаях, но соединение (XXII) алкилируется только по α -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 $Ar_2\bar{C}-\bar{X}$ осложняется двумя обстоятельствами. Во-первых, наряду с двойственным реагированием амбидентной арилметильной системы возможны реакции по второму анионному центру, например, O- или N-алкилирование. Эта реакция наблюдается при метилировании, но не происходит при использовании более сложных алкилов^{72, 88}. Во-вторых, продукты замещения в кольце могут образоваться не только в результате электрофильной атаки карбаниона, но и в результате реакций промежуточно образовавшегося анион-радикала $Ar_2\dot{C}-\bar{X}$. Образование подобных анион-радикалов в результате одноэлектронного переноса в реакциях дианионов допускается рядом авторов^{72, 89, 90}. Известно, что анион-радикалы арилметильного типа обладают выраженной способностью к реакциям по атомам углерода кольца (см. напр.^{91, 92}).

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 алкилирования³⁷. Более характерна и изучена реакция присоединения арилметильного аниона в связи $C=O$ — реакции с альдегидами, кетонами и производными кислот. Электрофильность углерода в этих соединениях растет в ряду: $CONR_2 < COOH < COOR < COR < CON < COCl$. В этом же ряду растет способность реагентов к образованию продуктов замещения фенильного кольца. В то время как для кислот и амидов 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 α -присоединения, то при реакции с трифторацетонитрилом образуется до 40%

орто-замещенного продукта ^{7, 8}. В работах ^{30, 75} 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 α -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 ³⁵.

Своеобразным примером может служить реакция дейтерирования кумилкалия ³. Дейтерирование кольца, протекающее в основном в пара-положении, зависит от полярности дейтерирующего агента. Если при взаимодействии с тяжелой водой происходит избирательное α -дейтерирование ($\frac{K_{\alpha}}{K_{\text{ядро}}} > 500$), 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 нуклеофила на двойственную реакционную способность. Как следует из схемы 1, присутствие избытка металлоорганического соединения должно благоприятствовать образованию продуктов реакции по α -углеродному атому, а избыток электрофила — способствовать замещению в кольцо. 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 * и соотношение реагентов	Выход, %			Ссылки на литературу
			α -	орто-	пара-	
PhCH ₂ MgCl	PhCHO	Прямой 1 : 1	90—84	0—2	—	84
		Обратный 1 : 1	43—40	20—60	—	93
PhCH ₂ MgCl	ClCH ₂ OMe	Прямой 1 : 1	43	17	10	37
		Обратный 1 : 1	36	9	11	
PhCH ₂ MgCl	MeCHO	Прямой 3 : 1	22	38 **	—	35
		Обратный 1 : 1	11—8	76—88 **	—	
α -C ₄ H ₄ SCH ₂ MgCl	(CH ₂) ₂ O	Прямой 1 : 1	45	53	2	58
		Обратный 1 : 1	25	72	3	
[Ph ₂ C—NPh] ²⁻ 2Li ⁺	<i>i</i> -PrCl	Прямой 1 : 1	46	45	9	72
		Обратный 1 : 2	34	57	9	

* Под прямым порядком добавления подразумевается добавление электрофила к нуклеофилу.

** Суммарный выход продукта орто- и орто- α -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 ⁷⁵.

тата. Однако наши знания о реакциях арилметилных 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 α -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. Breuer, *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. Burger, *Там же*, **72**, 5409 (1950).
9. И. П. Белецкая, В. А. Федоров, О. А. Реутов, *ЖОрХ*, **3**, 225 (1967).
10. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, А. Л. Курц, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, *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. М. 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. Traylor, *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 Nonmerallic Substances*, N. Y., 1954, стр. 1133.
21. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, *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. Несмеянов, 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. Boyer, *Там же*, **73**, 3237 (1951).
31. Ю. Г. Бундель, Н. Д. Антонова, О. А. Реутов, *ДАН*, **166**, 1103 (1966).
32. C. Bernardon, J. Bourdais, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 4711.
33. Э. Г. Перевалова, Ю. А. Устынюк, А. Н. Несмеянов, *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. Raaen, 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. Doran, E. B. Baker, G. A. Olah, J. Am. Chem. Soc., **88**, 1272 (1966); **91**, 1057 (1969).
47. R. Waack, L. D. McKeever, M. A. Doran, 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. Doran, 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. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 933.
56. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, О. А. Реутов, Там же, **1969**, 2316.
57. J. F. Eastham, D. Cannon, J. Org. Chem., **25**, 1504 (1960).
58. E. Campaigne, R. E. Johnson, J. Heterocycl. Chem., **5**, 235 (1968).
59. M. Moussegan, 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. Реутов, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 918.
62. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, Г. А. Гаврилова, Б. А. Арбузова, О. А. Реутов, 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. Parichamazad, A. Guillemonat, J. Traynard, C. r., **266C**, 717 (1968).
66. H. F. Ebel, B. O. Wagner, Chem. Ber., **104**, 307 (1971).
67. H. F. Ebel, B. O. Wagner, 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. Stefani, 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. Садаки, Я. Юя, J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. Sect., **73**, 1990 (1970); РЖХим, **1971**, 9Ж 183.
76. R. Waack, M. A. Doran, J. Phys. Chem., **67**, 148 (1963).
77. A. Reuvers, H. van Bekkum, B. Wepster, Tetrahedron, **26**, 2683 (1970).
78. Ю. Г. Бундель, В. И. Розенберг, И. Н. Крохина, О. А. Реутов, 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. Stehovec, 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 гетероцикл. соед., **1972**, 129.
91. G. O. Schenck, G. Matthias, 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).