

УДК 547.412

МЕДЬОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ  
И ОРГАНОКУПРАТЫ В СИНТЕЗЕ \**Ж. Ф. Норман*

Медьорганические соединения и органокупраты являются весьма активными реагентами в разнообразных синтезах: использование их во многих случаях имеет ряд преимуществ по сравнению с обычными металлоорганическими соединениями. Медьорганические соединения начали изучать главным образом в последние десятилетия, а органокупраты — в последние годы. Возможности их применения в препаративной химии пока еще определяются чисто эмпирически; механизмы реакций до сих пор изучались относительно мало.

В обзоре обсуждаются получение и реакции медьорганических соединений и органокупратов. Большое внимание уделено условиям, которые влияют на ход реакции. Показано, что выбор растворителя, добавление солей или комплексообразователей, а также природа компонентов реакции играют важную роль.

Библиография — 179 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	645
II. Органические соединения одновалентной меди, чистые или в присутствии солей	646
1. Алкилмедные соединения	646
2. Арилмедные соединения	651
3. Винилмедные соединения	656
4. Органоацетилениды меди	657
5. Циклопентадиенилмедь	663
III. Гомоорганоккупраты	664

## I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что за последние двадцать лет химия медьорганических соединений развивается очень интенсивно, подход к их использованию в синтезах все еще остается эмпирическим. Это связано с тем, что природа этих производных меняется в зависимости от способа получения; с другой стороны, активность их в большой степени зависит от типа используемого растворителя и координационных эффектов. В то время как двухвалентная медь является типичным переходным металлом, поведение одновалентной меди не является таким определенным.

Реакции чистых арил- или алкилмедных соединений почти не описаны, так как обычно эти соединения получают в присутствии солей или комплексообразователей. Целесообразно провести различие между нейтральными соединениями  $RCu$  и  $RCu$  — лиганд, с одной стороны, и органокупратами, — с другой.

Симметричные гомокупраты  $R_2CuLi$  и смешанные гомокупраты  $RR'CuLi$  известны с 1936 г., а на существование гетерокупратов  $RCuXLi$  обратили внимание лишь недавно. Поскольку реакции гетерокупратов часто трудно отличить от реакций чистых медьорганических соединений, в обзоре они будут рассмотрены вместе.

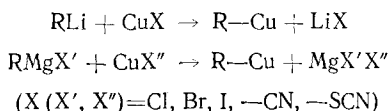
\* Synthesis, 1972, 63; перевод с англ. Л. К. Луневой под ред. И. Р. Гольдинга.

## II. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ОДНОВАЛЕНТНОЙ МЕДИ, ЧИСТЫЕ ИЛИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ

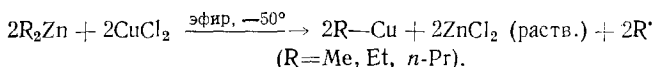
### 1. Алкилмедные соединения

#### а. Получение, стабильность и реакции распада

Алкильные производные меди в основном получают реакцией литий- или магнийорганических соединений с солями одновалентной меди<sup>1-6</sup>:



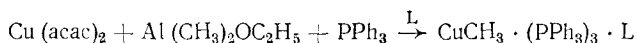
Гильман<sup>7</sup> изучил влияние солей на эту реакцию и показал, что при избытке алкиллития или алкилмагнийгалогенида нерастворимое производное  $\text{Cu}^{\text{I}}$  переходит в раствор. Даже тогда, когда в реакции используют стехиометрические количества реагентов, медьорганические соединения склонны образовывать комплексы с алкиллитием, алкилмагнийгалогенидом или с дигалогенидом магния<sup>8</sup>. Целесообразно использовать избыток  $\text{CuBr}$  или  $\text{CuI}$ , а затем промывать осадок эфиром или тетрагидрофураном (ТГФ) для удаления галоидных солей<sup>9, 10</sup>. Цинкорганические соединения количественно превращаются в медьорганические соединения<sup>11</sup>:



Алкильные производные меди представляют собой микрокристаллические порошки; они нерастворимы в эфире, чувствительны к гидролизу и окислению, термически нестабильны<sup>12</sup>. Метилмедь более стабильна, чем высшие гомологи.

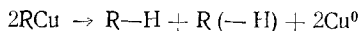
При добавлении третичных фосфинов алкилмедные соединения переходят в раствор. Их стабильность несколько повышается в присутствии трех эквивалентов триэтил- и три- (*n*-бутил)фосфина: так три- (*n*-бутил)-фосфиновые комплексы *n*-бутил- и метилмеди разлагаются при 0° в течение 4 часов<sup>13</sup>. Стабилизирующий эффект трифенилфосфина, диметилсульфоксида (ДМСО), диметилформамида (ДМФ) и 2,2'-бипиридила невелик: комплекс  $\text{CH}_3\text{Cu} \cdot \text{ДМФ}$  разлагается при температуре выше —20°, в то время как чистая метилмедь — выше —25°<sup>11</sup>.

Устойчивые комплексы метилмеди были синтезированы по реакции<sup>14</sup>:



Комплекс, полученный в толуоле ( $\text{L} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ), стабилен при температуре не выше 0°; в случае  $\text{L} = 1/2 \text{ Et}_2\text{O}$  комплекс не разлагался даже при комнатной температуре\*.

Распад алкилмедных соединений, как показали Гильман<sup>5</sup>, Коста<sup>15</sup>, Уайтсайде<sup>16</sup> и Боун<sup>17</sup>, приводит к образованию смеси (1:1) алканов и алкенов, практически не содержащей димерного продукта  $\text{R—R}$ :



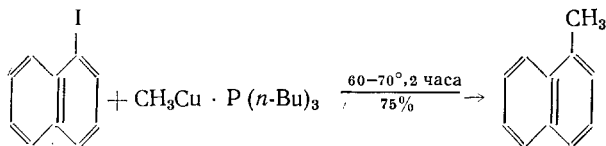
В случае первичных производных  $\text{R—CH}_2\text{—CH}_2\text{Cu}$ , например, типа соединения (I), реакция распада протекает не по свободно-радикальному механизму, а через промежуточное образование гидрида одновалентной

\* Здесь и далее петитом набраны дополнения, внесенные редактором перевода.



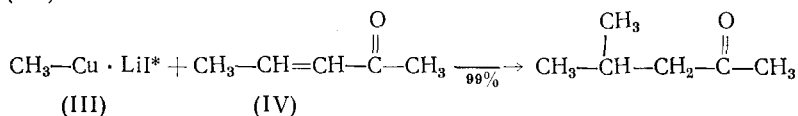


Трибутилфосфиновый комплекс метилмеди реагирует с  $\alpha$ -ноднаф-талином при нагревании <sup>32</sup>:

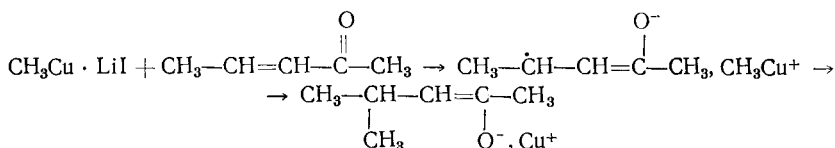


### в. Реакции 1,4-присоединения

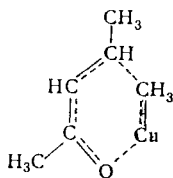
В общем случае алкилмедные соединения не реагируют с альдегидами, кетонами и сложными эфирами, но в присутствии солей метилмеди легко образует продукты 1,4-присоединения с  $\alpha,\beta$ -ненасыщенными кетонами (IV) <sup>9</sup>:



Одновременное образование по этой реакции *цис*- и *транс*-енолятов, по-видимому, происходит в результате процесса с переносом заряда:

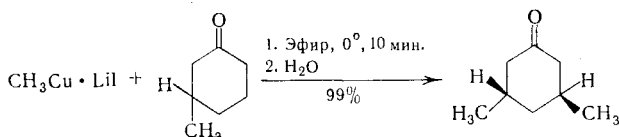


а не через циклическое переходное состояние <sup>13</sup>:



При изучении специфической роли иодистого лития и бромистого магния в аналогичной реакции метилирования 5-метил-3-оксоциклогексена было показано, что метилмедь в присутствии LiI, образовавшегося в процессе ее синтеза ( $\text{CH}_3\text{Li} + \text{CuI}$ ), очень активна. Чистая или очищенная метилмедь, к которой был добавлен LiI, не реагирует в этом случае из-за нерастворимости медьсодержащего реагента, так как растворимые комплексы метилмеди с третичными фосфинами или фосфитами становятся активными при добавлении иодистого лития<sup>9</sup>.

Очень высокая стереоселективность отмечена в следующей реакции:



Аналогично протекает и каталитическая реакция алкил- и фенилмагнийгалогенидов с циклогексен-3-онами (включая и окталон) в присутствии 1,2% комплекса иодистой меди с трибутилфосфином<sup>9, 10</sup>. Для объяснения столь высокой избирательности реакции следует принять, что

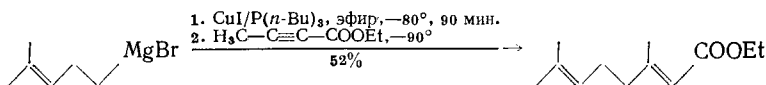
\* В присутствии третичного фосфина или без него.

промежуточное соединение меди реагирует в 1000 раз быстрее, чем органимагнийгалогенид. Эффект введения солей свидетельствует о том, что гетерокупрат  $RCuXMgX$  является наиболее вероятным атакующим агентом в этой реакции<sup>9</sup>.

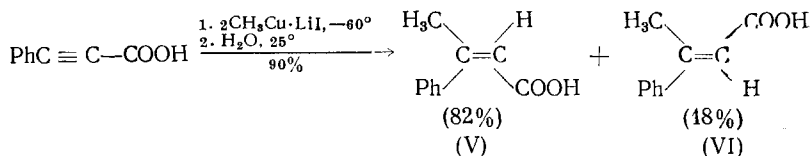
В результате же каталитической реакции литийорганических соединений с циклогексенонами в присутствии 1,2% комплекса иодистой меди с трибутилфосфином образуется только 9% 1,4-аддукта и 91% 1,2-аддукта, т. е. литийорганические соединения реагируют быстрее, чем интермедиат одновалентной меди.

О реакции 1,4-присоединения магнийорганических соединений к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным эфирам в присутствии солей меди сообщается в работе<sup>33</sup>.  $\alpha$ -Ацетиленовые эфиры также могут участвовать в реакциях 1,4-присоединения. При этом входящая группа вступает в *транс*-положение к сложной эфирной группе.

Обычно взаимодействием алкилмагнийбромида с избытком комплекса  $CuI \cdot P(n-Bu)_3$  в присутствии трибутилфосфина или пирролидина получают активный реагент, который далее конденсируют с соответствующим эфиром ацетиленкарбоновой кислоты<sup>34</sup>:

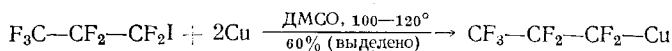


$\alpha$ -Ацетиленовые кислоты реагируют аналогично<sup>35</sup>:

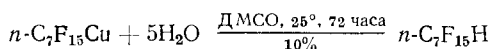


### г. Перфторалкильные соединения меди

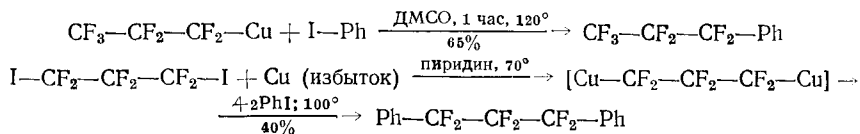
Перфторалкильные производные меди (ПФАМ) отличаются тем, что  $\sigma$ -связь  $C-Su$  в них упрочнена за счет стабилизирующего действия атомов фтора. Они могут быть получены прямым действием металла в диполярном апротонном растворителе<sup>36, 37</sup>:



ПФАМ чувствительны к кислороду, но гидролизуются очень медленно:

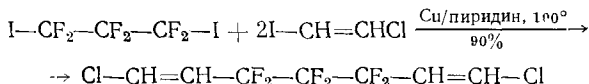


При гидролизе на воздухе эти соединения превращаются в карбоновые кислоты; для их термического разложения требуется более высокая температура, чем для нефторированных алкилмедных соединений. При этом преимущественно образуются 1Н-перфторалканы — вероятно, по свободно-радикальному механизму. Высокая термическая стабильность ПФАМ позволяет проводить их конденсацию с иодарилами.



В последнем случае медьорганическое соединение не может быть выделено; в системе  $R_F-I + Ag-I + Cu$  арилперфторалканы образуются с

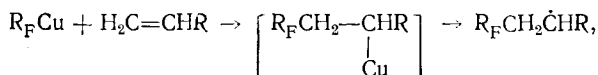
высоким выходом <sup>36, 37</sup>. Аналогичная реакция протекает в пиридине с винилиодидами и  $\omega$ -бромстиролом <sup>36</sup>:



Перфторгептилмедь взаимодействует в ДМСО с гептен-1 с образованием смеси 1-перфторгептилгептана и 1-перфторгептилгептена-2. В случае додецена-1 реакция протекает аналогично.

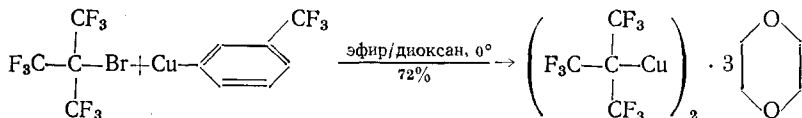
Конденсация перфторгептилмеди с бромистым аллилом приводит к образованию аномального продукта — 1-перфторгептилпропена-1 <sup>38</sup>.

По-видимому, промежуточно образующийся Cu-содержащий аддукт распадается не по радикальному пути, как предполагают авторы <sup>38</sup>.



а по ранее рассмотренной схеме Кочи <sup>18</sup>,

Перфтор-*трет.*-бутилмедь была получена реакцией обмена <sup>39</sup>:



## 2. Арилмедные соединения

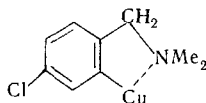
### а. Получение и стабильность

Впервые фенилмедь была получена в 1923 г. (из фенилмагнийгалогенида) Райхом <sup>40</sup>, который заметил, что часть вещества остается в растворе из-за комплексобразования с солями магния. Гильман <sup>6</sup> установил, что фенилмагниййодид и иодистую медь предпочтительнее использовать в этой реакции, чем соответствующие бромиды. Образование комплексов состава  $\text{AgCu} \cdot \text{MgB}_2$  и  $\text{AgCu} \cdot 2\text{MgB}_2$  затрудняет выделение чистой фенилмеди <sup>41, 42</sup>. Чистую фенилмедь можно получить из фениллития в присутствии избытка бромистой меди <sup>42</sup>. Тем же самым путем получены метоксифенильные производные меди <sup>43</sup>.

Арильные производные меди значительно превосходят по стабильности алкилмедные соединения (в инертной атмосфере фенилмедь разлагается при комнатной температуре в течение 36 часов <sup>6</sup> или (до данным <sup>42</sup>) нескольких дней с образованием бифенила и меди).

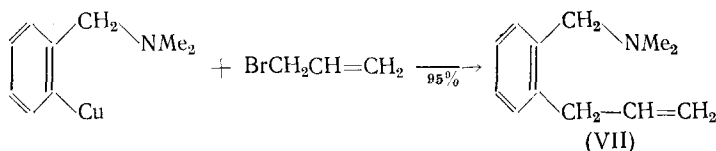
Реакцией  $\text{CuBr}$  или  $\text{CuBr}_2$  с  $\text{Ar}_2\text{Mg}$  в эфире и ТГФ получены устойчивые в инертной атмосфере комплексы (кластеры) состава  $\text{Cu}_4\text{MgAr}_6 \cdot \text{Et}_2\text{O}$  ( $\text{Ar}=\text{Ph}$ , *p*-толил) и  $\text{Cu}_4\text{MgAr}_6 \cdot 5\text{TГФ}$  ( $\text{Ar}$ -*p*-толил) <sup>44</sup>.

Арилмедные соединения очень чувствительны к действию воды и окислению. В то время как трибутил- и трифенилфосфин, а также 2,2'-бипиридил почти не оказывают на них стабилизирующего действия <sup>43, 45</sup>, наличие электронодонорных групп в ядре значительно повышает термическую устойчивость арилмедных соединений (до 100—200°), а также их устойчивость к окислению и гидролизу. Это явление можно объяснить образованием внутримолекулярного комплекса. Так, 5-хлор-2-диметиламинофенилмедь не изменяется на воздухе в течение 24 часов <sup>41</sup>.



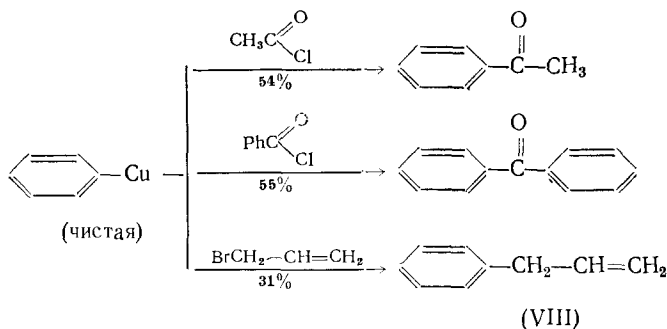
Повышенной стабильностью на воздухе обладают производные фенилмеди, содержащие в ядре заместители: *o*-CH<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub>, *o*-CH<sub>2</sub>OMe<sup>41</sup>; OMe (в положениях 2, 4 или 2, 4, 6), *o*-, *m*- и *p*-NMe<sub>2</sub>, *p*-PPh<sub>2</sub>, *o*-SO<sub>2</sub>NMe<sub>2</sub><sup>46</sup>; *m*- и *p*-CF<sub>3</sub><sup>39</sup>.

Стабильность этих соединений сочетается с высокой активностью в реакциях с 4-нитробензоилхлоридом (выход кетона 75%) и особенно с бромистым аллилом:

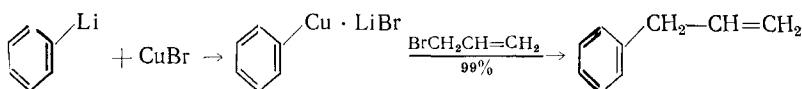


#### б. Реакции с хлорангидридами и галоидными производными

В отсутствие стабилизирующих групп активность фенилмеди выше, чем активность алкилмедных соединений. Гильман<sup>6</sup> показал, что чистая фенилмедь реагирует с ацетилхлоридом, бензоилхлоридом и бромистым аллилом, образуя соответствующие продукты фенилирования:



Выход продукта (VII) намного выше, чем (VIII), что подтверждает важность координации. Кроме того, решающее влияние на протекание реакции подобного типа оказывают соли<sup>24</sup>:



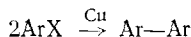
Фенил-, тиенил- и фурилмедь\* конденсируются с иодарилами в хинолине<sup>47-49</sup>.

\* а также пирролилмедь<sup>50</sup> (примеч. ред. перевода).



в. Реакции, протекающие через образование  
интермедиатов меди

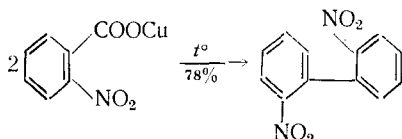
Участие арилмедных соединений в реакции Ульмана рассматривалось в работах <sup>3, 48, 51–55</sup>:



Хинолин стабилизирует арилмедный интермедиат, так же как и в случае декарбоксилирования бензойных кислот в присутствии комплекса закиси меди с хинолином <sup>56–58</sup>.

Бензоат  $\text{Cu}^{\text{II}}$  устойчив при нагревании в метилнафталине до  $200^\circ$ , но разлагается при добавлении 2,2'-бипиридила.

В некоторых случаях, однако, бензоаты  $\text{Cu}^{\text{I}}$  распадаются по схеме <sup>59</sup>:

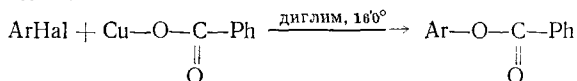


Основные растворители способствуют декарбоксилированию чистых  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -солей арилкарбоновых кислот; эффективность этих растворителей увеличивается в ряду: тетраглим < нитробензол < трибутиламин < хинолин <sup>60</sup>.

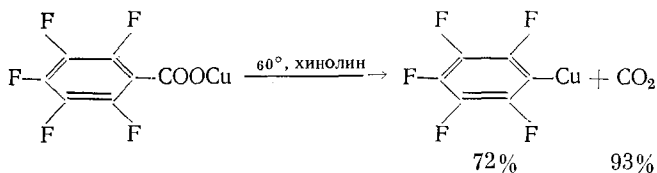
Электроноакцепторные группы (особенно в орто-положении) способствуют образованию биариллов.

Декарбоксилирование 9-флуоренкарбоновой кислоты в присутствии пентафторфенил-меди приводит к образованию флуорена и 9,9'-бифлуоренила <sup>61</sup>.

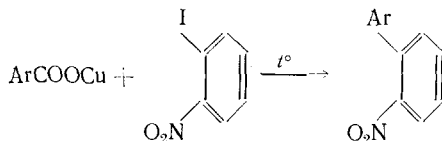
Промежуточное образование арилмедных соединений постулировано в реакциях арилирования 1,3-динитробензола и 1,3,5-тринитробензола нодариллами, проводимых в хинолине в присутствии закиси меди <sup>57</sup>, а также в реакции бензоатов одновалентной меди с галоидариллами <sup>62</sup>:



Стабильное промежуточное арилмедное соединение выделено и идентифицировано авторами работы <sup>60</sup>:

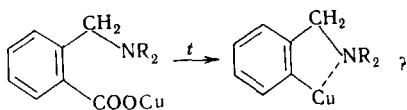


Как правило, для того чтобы «уловить» интермедиат с помощью нодарила <sup>56</sup>:



последний должен присутствовать с самого начала реакции, поскольку при температуре, необходимой для декарбоксилирования, быстро разрушается медьорганическое соединение. В этой связи большой интерес мо-

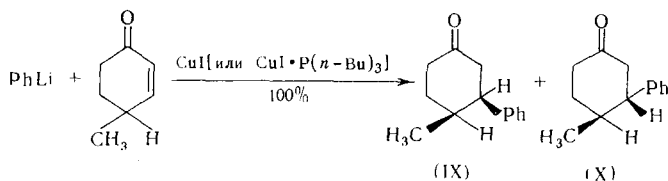
жет представить изучение поведения термически стабильных арилмедных производных хелатного типа:



### г. Реакции 1,4-присоединения

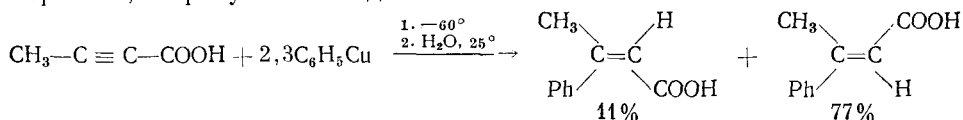
Фенилмедь не реагирует со сложными эфирами, нитрилами и кетонами (например, с кетоном Михлера); выход бензгидрола в реакции с бензальдегидом невысок (24%)<sup>6</sup>.

Фенилмедь в чистом виде или в виде комплекса с третичным фосфином не присоединяется к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам; в присутствии иодистого лития (образующегося в процессе ее синтеза) с высоким выходом получены продукты стереоселективного ( $X:IX \approx 24$ ) 1,4-присоединения:



Выход продуктов (IX) и (X) и избирательность реакции гораздо ниже в том случае, когда используется фенилмагнибромид в присутствии 10% CuI. При этом атакующим агентом, по-видимому, является растворимый гетерокупрат  $C_6H_5CuX-MgX$ <sup>63-65</sup>.

Реакции присоединения в случае  $\alpha$ -ацетиленовых кислот проводились, вероятно, в присутствии иодистого лития<sup>65</sup>.

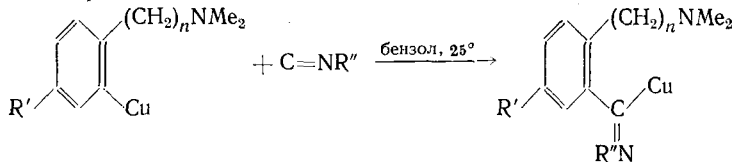


### Реакции трансметаллирования и внедрения

Арилмедные соединения были использованы в реакциях трансметаллирования для получения трудно доступных производных одновалентной меди. Фенилмедь взаимодействует в безводном эфире с фенолами с образованием ароксимедных соединений<sup>66</sup>.

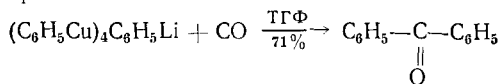
Карбоксилаты  $Cu^I$  — производные замещенных бензойных кислот — легко получаются в тетраглице при 0–25° обменной реакцией кислоты с раствором октамера *m*-(трифторметил)фенилмеди<sup>60</sup>.

Недавно показано<sup>67</sup>, что общей реакцией в ряду арилмедных соединений является внедрение изонитрила по связи C—Cu:



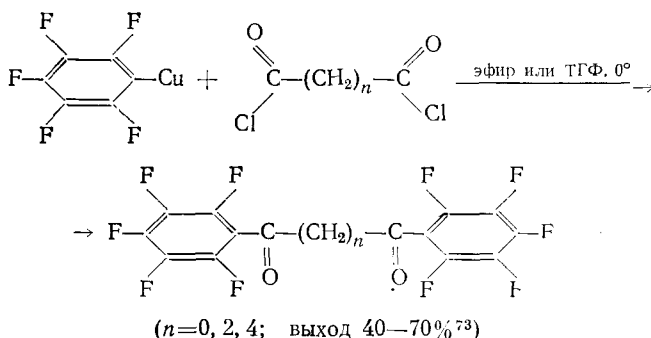
( $n=0$ ;  $1R'=H$ ;  $CH_3$ ;  $R''$ —циклогексил; *трет.*-Bu)

Внедрения CO по связи C—Cu в чистой фенилмеди не происходит; в присутствии фениллития реакция протекает по схеме<sup>4</sup>:

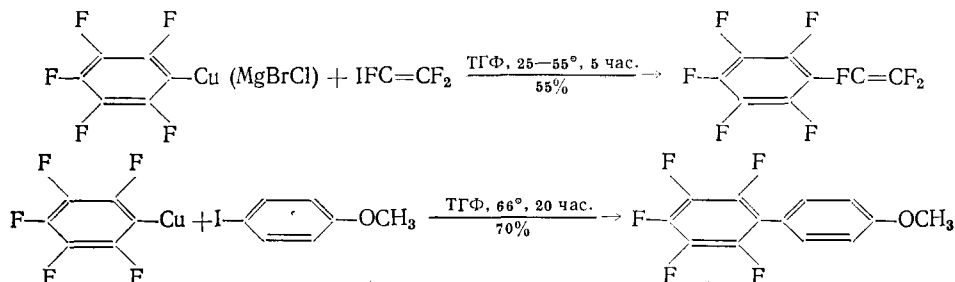


## д. Пергалогенарильные соединения меди

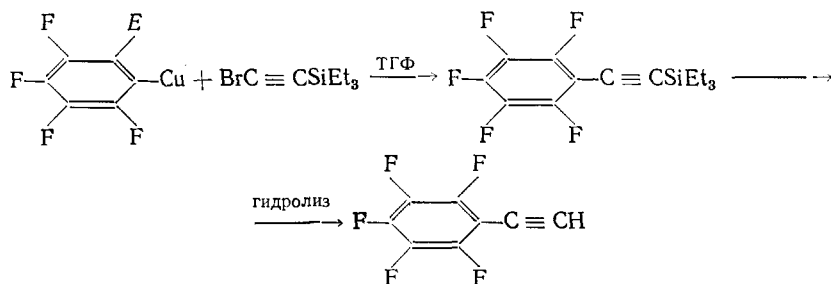
Пентафторфенилмедь (ПФФМ) может быть получена из соответствующих литий- и магнийорганических соединений, а также по реакциям литийдиметилкупрата с иодпентафторбензолом и пентафторбензолом<sup>39, 68–71</sup> \*. Это соединение было выделено; как и 4-фторфенилмедь<sup>39</sup>, оно растворимо в эфире. В отличие от арилмедных соединений, ПФФМ устойчива к нагреванию (не изменяется после десятидневного кипячения в ТГФ, разлагается выше 200°). В то же время ПФФМ чувствительна к влаге и кислороду воздуха. Хлорангидриды легко реагируют с ПФФМ<sup>39, 69, 71</sup>, давая соответствующие кетоны и дикетоны:



В растворе диметилацетамида (но не ТГФ) ПФФМ реагирует с  $\text{CO}_2$ ; выход перфторбензойной кислоты составляет 36%<sup>70</sup>. В чистом виде или в присутствии солей ПФФМ взаимодействует как с насыщенными галогенсодержащими соединениями, так и с винил-, аллил- и бензилгалогенидами<sup>70, 74</sup>:

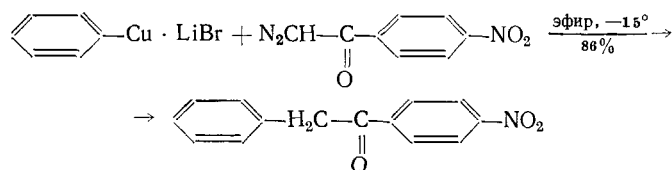


Недавно описана<sup>75</sup> интересная реакция ПФФМ, позволяющая получать монозамещенные перфторароматические ацетилены:

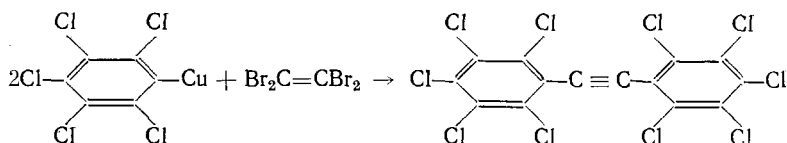


\* или пентафторфенилсеребра с  $\text{CuCl}^{72}$  (примеч. ред. перевода).

Реакцией ПФФМ с алкилдиазоацетатами получены алкилпентафторфенилацетаты<sup>39</sup>. Подобная реакция описана и для фенилмеди<sup>76</sup>:



Пентахлорфенилмедь — стабильное соединение, полученное аналогично ПФФМ<sup>71</sup>. Подобно 2,3,5,6-тетрахлорпиридилмеди и ПФФМ, пентахлорфенилмедь вступает в реакции присоединения-отщепления с полигалогеналканами и -алкенами, образуя соответствующие дифенилацетилены<sup>68</sup>:

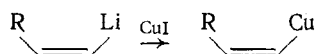


Получены также моно- и бис-медные производные перхлортиофена<sup>73</sup>.

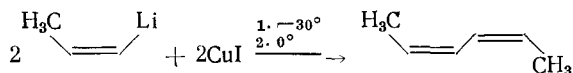
Перхлоргетарильные производные меди гладко реагируют с иодбензолом, бромистым аллилом и хлорангидридами<sup>77, 78</sup>. Синтез и свойства пентабромфенилмеди описаны в работе<sup>79</sup>.

### 3. Винилмедные соединения

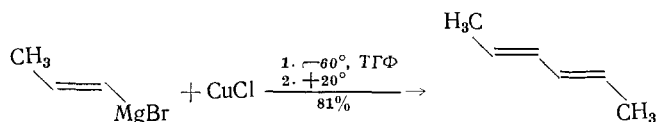
Соединения этого типа изучены хуже, чем рассмотренные в предыдущих разделах. Они получают взаимодействием виниллитиевых соединений с CuI в эфире; обмен Li—Cu протекает с сохранением конфигурации:



Устойчивые при  $-30^\circ$  винилмедные соединения быстро разлагаются при комнатной температуре (в присутствии трибутилфосфина или без него) с выделением металла и образованием диена высокой ( $>99\%$ ) стереической чистоты:

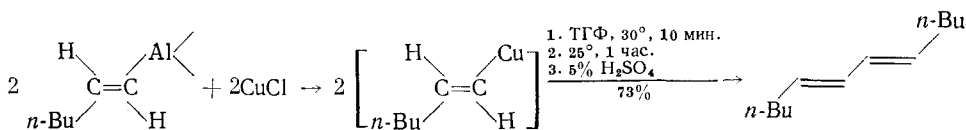


Эта в высшей степени стереоспецифическая реакция не может протекать по свободно-радикальному механизму, однако существование винильных радикалов,  $\pi$ -связанных с атомами меди в комплексы, не исключается<sup>80</sup>. Та же стереоспецифичность отмечена и для аналогичной реакции винилмагневых соединений с суспензией CuCl в ТГФ при  $-40 \div -60^\circ$ <sup>81</sup>:

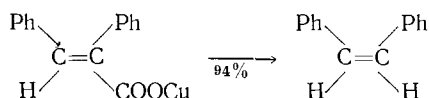


Существование промежуточного винилмедного соединения предполагается при стереоспецифическом превращении винилалюминиевого про-

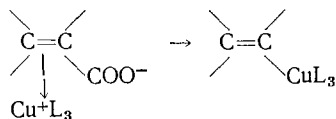
изводного в диен <sup>82</sup>:



Углеводороды, полученные при разложении  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных карбоксилатов  $\text{Cu}^{\text{I}}$  и  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , обладали высокой стерической чистотой; при этом влияние лигандов — 2,2'-бипиридила и хинолина — было определяющим:

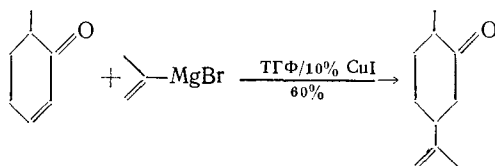


Предложенный для этой реакции механизм включает промежуточное образование  $\pi$ -комплекса, декарбоксилирование которого до винилмедного соединения облегчено за счет электроноакцепторного эффекта  $\text{Cu}^{\text{I}}$  и последующей стабилизации образующегося металлоорганического соединения 2,2'-бипиридом (L) <sup>59</sup>:



Тем не менее, образование диена не отмечено <sup>59</sup>, хотя использование апротонных растворителей, казалось бы, предопределяет именно такой ход реакции.

В каталитических условиях было проведено 1,4-присоединение винилмагниевого соединения к  $\alpha,\beta$ -ненасыщенным кетонам <sup>83</sup>:



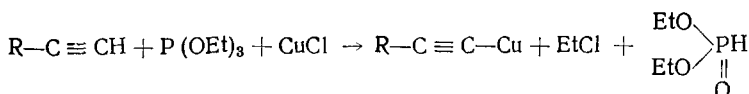
#### 4. Органоацетилениды меди

##### а. Получение и стабильность

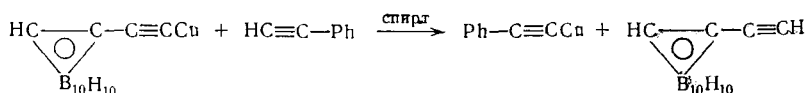
Органоацетилениды меди известны еще с прошлого века. Их использование долгое время ограничивалось аналитическим определением алкинов-1, хотя возможности этого класса соединений гораздо шире <sup>84</sup>. Значительно превосходя по стабильности алкил- и арилмедные соединения, органоацетилениды меди гидролизуются лишь минеральными кислотами или водными растворами цианидов щелочных металлов.

В отличие от ранее рассмотренных соединений, органоацетилениды меди получают при взаимодействии алкинов-1 с аммиачным раствором  $\text{CuCl}$  или с раствором  $\text{CuCl}$  в ДМСО, ДМФ, пиридине, N-метилпиперидине, смеси диалкиламин — спирт <sup>85</sup> или гексаметилфосфортриамиде <sup>86</sup>. Эти способы были использованы для синтеза разнообразных по структуре органоацетиленидов меди <sup>86, 87</sup>. Металлирование ацетиленов было про-

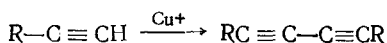
ведено с помощью триалкилфосфитов <sup>88</sup> \*:



Описана реакция трансметаллирования <sup>90</sup>:

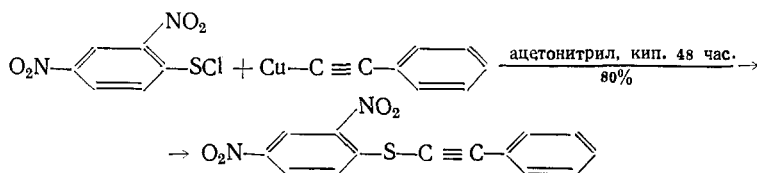


Многочисленные методы окислительной конденсации обобщены в монографиях <sup>90-94</sup>. Во всех случаях реакции этого типа проходят с участием окислителей и тем самым принципиально отличаются от чисто термической димеризации винил- и арилмедных соединений:



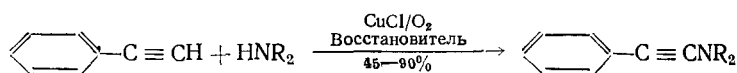
Недавно было показано <sup>95</sup>, что кристаллогидраты хлорной и уксуснокислой меди гладко окисляют органоацетилениды меди (а также серебра и золота) до соответствующих дизамещенных бутадинов в среде растворителей средней донорной силы (ТГФ, эфир, диоксан, спирт).

Хлор вызывает димеризацию органоацетиленидов меди, в то время как их взаимодействие с иодом в водной <sup>96</sup> или апротонной <sup>97, 98</sup> среде приводит к ω-иодэтинильным соединениям. Бром в зависимости от природы этинильного соединения вступает в реакции обоих типов <sup>84</sup>. Эта склонность органоацетиленидов меди к окислению проявляется при их взаимодействии с соединениями, легко подвергающимися гомолитическому распаду; так, N-бромсукцинимид <sup>99</sup>, арилдазониумхлориды,  $TiCl_3$ ,  $SnCl_4$  <sup>84</sup>,  $SOCl_2$  <sup>24</sup> окисляют фенилацетиленид меди в дифенилбутадиин. В противоположность этому, сульфенилхлориды реагируют в ацетонитриле с образованием ацетиленовых тиоэфиров <sup>99</sup>:



Органоацетилениды меди взаимодействуют с  $PCl_3$  <sup>97</sup>, образуя с хорошими выходами соответствующие три(арилэтинил)фосфины.

Недавно описана новая реакция окислительной конденсации <sup>100</sup>:



Однако промежуточное образование фенилацетилениды меди в этой реакции весьма проблематично.

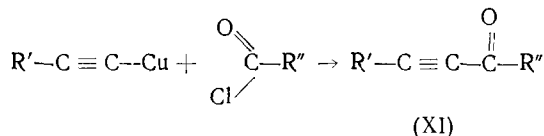
Прямое введение ацетиленовых заместителей в ароматическое или гетероароматическое ядро конденсацией терминальных ацетиленов с арил- или гетариллиодидами в присутствии металлической меди (или  $CuI$ ) и поташа в среде основных растворителей (пиридина, ДМФ, анизола) <sup>101-104</sup>, по-видимому, связано с использованием органоацетиленидов меди *in situ*.

\* В работе <sup>89</sup> эти данные опровергаются (примеч. ред. перевода).

Конденсация терминальных ацетиленов с хлористыми аллилами в ряде случаев гладко протекает в каталитических условиях (протонный растворитель; 2—10% соли  $\text{CuI}$ )<sup>105</sup>.

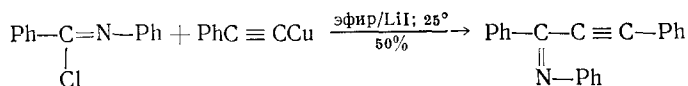
### б. Реакции с хлорангидридами

Хотя арилмедные соединения легко взаимодействуют с хлористым бензоилом, реакция



описана в общих чертах лишь недавно<sup>106</sup>. Для  $\text{R}'$ ,  $\text{R}''=\text{Ag}$  конденсация (выходы 40%) может быть проведена в бензоле в присутствии смеси пиридина и триэтиламина<sup>107</sup> при 70°. При  $\text{R}'=\text{Alk}$  или  $\text{Ag}$ ,  $\text{R}''=\text{Ag}$  подходящей средой для проведения реакции является бензонитрил. С различными выходами  $\alpha$ -этинилкетоны были получены и без использования растворителей<sup>99, 108</sup>. В присутствии галогенидов щелочных металлов, особенно  $\text{LiCl}$  и  $\text{LiI}$ ,  $\alpha$ -этинилкетоны гладко образуются в эфире при комнатной температуре; при этом  $\text{R}'$  и  $\text{R}''$  могут изменяться в широких пределах (табл. 2)<sup>24, 106</sup>.

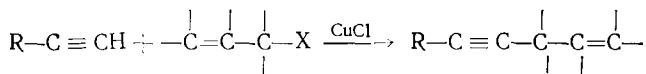
В этих мягких условиях легко получают  $\alpha$ -этинил,  $\alpha'$ -винил и  $\alpha, \alpha'$ -диэтинилкетоны. Иминохлориды реагируют с органоацетиленами меди с образованием  $\alpha$ -ацетиленовых шиффовых оснований<sup>24</sup>:



Диполярные апротонные растворители ускоряют рассмотренные реакции, но их следует прибавлять после смешения реагентов.

### в. Реакции с аллил- и пропаргилгалогенидами

Согласно Колонжу<sup>109, 110</sup> и Куртцу<sup>105</sup>, синтез енинов



проводят при контролируемой величине рН (7—9), чтобы избежать гидролиза галогенпроизводного. Умеренные выходы енинов значительно повышаются при использовании алкинолов и каталитических количеств солей  $\text{CuI}$ :

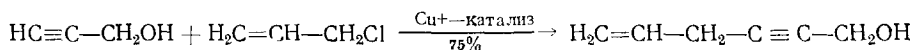
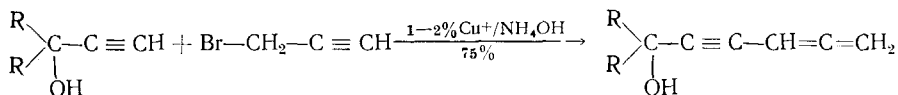


ТАБЛИЦА 2

Получение  $\alpha$ -этинилкетонов из органоацетиленов меди и хлорангидридов в присутствии галогенидов щелочных металлов

$\text{R}'-\text{C}\equiv\text{CCu}$	$\text{R}''-\text{COCl}$	Выход кетона (XI), %
$\text{R}'$	$\text{R}''$	
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	Me	81,5
Ph	Me	82,0
Ph	Ph	90,0
$n\text{-Bu}$	$n\text{-Bu}$	95,0
$n\text{-Bu}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$	80,0
Ph	$\text{PhC}\equiv\text{C}-$	50,0
Ph	$n\text{-BuC}\equiv\text{C}-$	40,0

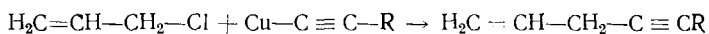
Севен<sup>111</sup> аналогичным образом конденсировал аллил- и пропаргилгалогениды и -тозилаты с алкинами-1 в присутствии 1–2% соли  $\text{Cu}^{\text{I}}$ :



Алкинолы легко вступают в реакцию этого типа вследствие хорошей растворимости собственной и  $\text{Cu}^{\text{I}}$ -производных; однако при этом следует учитывать и благоприятные возможности для образования промежуточного хелатного комплекса. Выделяющийся галогенводород связывается основанием, играющим дополнительно роль комплексообразователя. Многостороннее участие основания в процессе характерно для всех реакций органоацетиленидов меди, проводимых при комнатной или более низкой температуре<sup>86, 111, 112</sup>, выбор основания, однако, имеет решающее значение. В рассматриваемой реакции наиболее эффективным агентом является водный аммиак, растворяющий (в виде  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+\text{X}^-$ ) соли  $\text{Cu}^{\text{I}}$  и повышающий их активность по отношению к  $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ , связывающий  $\text{HBr}$  и, по-видимому, играющий в процессе специфическую роль, которую ни пиридин, ни триэтиламин выполнить не могут.

Цианид-ион образует слишком прочный комплекс с  $\text{Cu}^+$  и подавляет образование ацетиленида.

В апротонных растворителях хлористый аллил стехиометрически взаимодействует с органоацетиленидами меди:

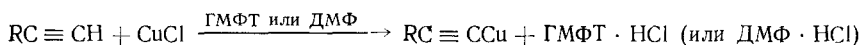


Такая конденсация проведена в кипящем ДМФ (выход продукта 40%)<sup>97</sup>. При  $\text{R}=\text{Ph}$  реакция легко проходит за несколько минут при 240° в нитробензоле (выход 83%)<sup>113</sup>. В присутствии некоторых лигандов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , и даже  $\text{CN}^-$ ) конденсацию удается провести при комнатной температуре<sup>108</sup>.

В нейтральной среде не наблюдается ни сольволиза хлористого аллила, ни прототропной перегруппировки конечного продукта. Эффективность растворителей увеличивается в ряду:  $\text{DMCO} < \text{ГМФТ} < \text{ДМФ}$ .

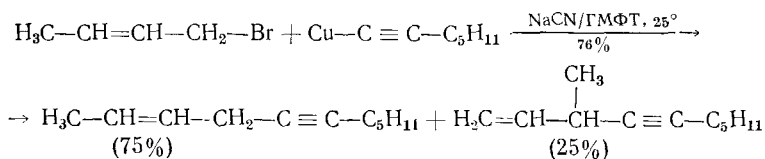
Предпочтительно использование галогенидов тех металлов, катион которых имеет малый ионный радиус и максимально сольватирован ( $\text{Li}^+$ ). При использовании в качестве растворителя бензонитрила добавки солей необязательны; реакция в этом случае проводится при 85°. Сильные комплексообразователи (третичные фосфины, тетраметилэтилендиамин, третичные амины) ингибируют реакцию.

Каталитические количества солей  $\text{Cu}^{\text{I}}$  затрудняют реакцию, так как образующийся по схеме:



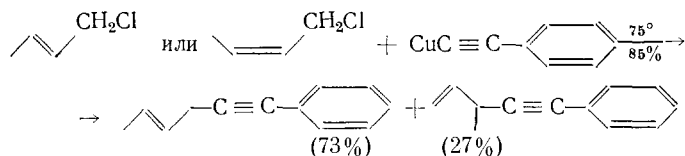
комплекс  $\text{HCl}$  — растворитель препятствует последующей конденсации ацетиленида, по крайней мере в тех случаях, когда реакцию проводят в отсутствие карбоната щелочного металла<sup>108</sup>.

Из высших гомологов аллилгалогенидов в процессе реакции частично образуются продукты аллильной перегруппировки:





Показано<sup>99</sup>, что *цис*- и *транс*-кротилхлориды взаимодействуют с органоацетиленидами меди с образованием смеси енинов одного и того же изомерного состава:

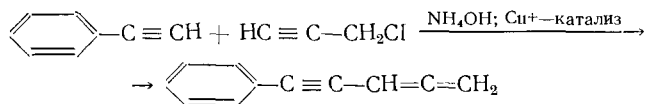


Выход енинов, низкий при проведении реакции в ДМФ при 126°, значительно повышается (до 85%), если реакцию проводят без растворителя при 75°.

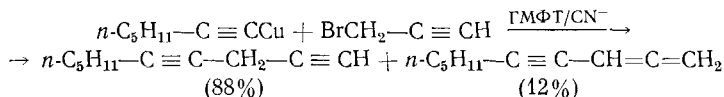
Бромистый бензил гладко конденсируется с фенилацетиленидом меди (выход продукта 90%) в N-метилпирролидоне при 245° (время реакции — 5 мин.)<sup>113</sup>.

В общем случае соединения типа  $\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{CCu}$  более реакционноспособны, чем соединения типа  $\text{Alk}-\text{C}\equiv\text{CCu}$ , хотя последние и более растворимы (например, в ГМФТ<sup>24</sup>).

Конденсация органоацетиленидов меди с бромистым пропаргилом одинаково успешно проходит в протонной и апротонной средах. В первом случае наблюдается образование только продукта алленовой перегруппировки<sup>111</sup>:



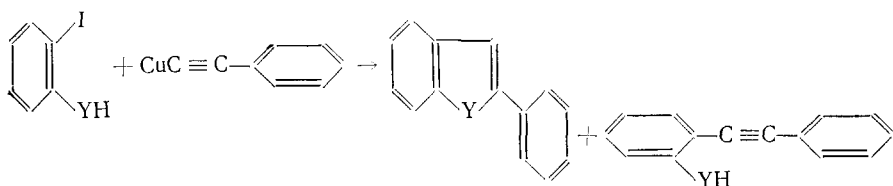
Во втором случае преобладает образование диина-1,4:



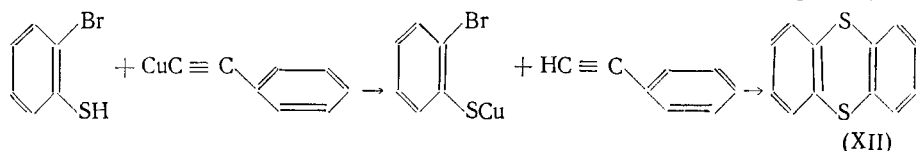
При использовании реактивов Иодича (ТГФ, каталитические количества  $\text{CuCl}$ ) основным продуктом реакции является диин<sup>114–119</sup>; примеси алленина невелики<sup>120</sup>. Предполагается<sup>116</sup>, что при этом промежуточно образуется купрат  $(\text{R}-\text{C}\equiv\text{C})_2\text{CuMgBr}$ .

#### г. Реакции с арил- и винилгалогенидами

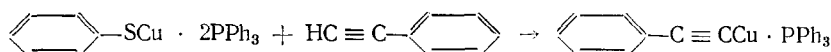
Благодаря повышенной термической стабильности органоацетилениды меди были введены в реакции, которые принципиально невозможны в ряду перфторалкильных соединений меди. В отличие от соединений, имеющих связь  $\text{Hal}-\text{C}(sp_2)$ , алкилгалогениды не реагируют с органоацетиленидами меди. Не исключено, что атомы меди вступают в *d*- $\pi$ -взаимодействие с винильными и (или) ароматическими системами. Реакции этого типа рассмотрены в обзорах<sup>1–4, 84, 91, 93</sup>. Их проводят при умеренном нагревании; роль растворителя, как и в предыдущем случае, малопонятна. Так, продуктом реакции<sup>121, 122</sup>:



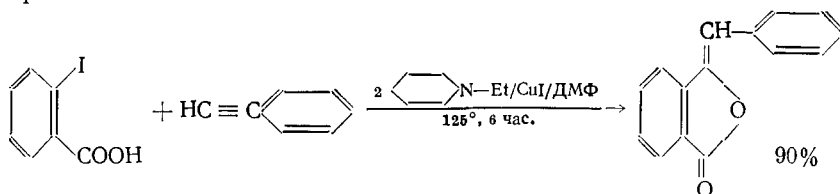
при  $Y=O$  является замещенный бензофуран вне зависимости от выбранного растворителя (ДМФ, пиридин, ледяная уксусная кислота) (выход — 85%). При  $Y=NH$  в пиридине образуется исключительно *o*-аминотолан (гомогенная среда), в то время как в ДМФ — 2-фенилиндол (гетерогенная среда). При  $Y=S$  выход бензотиофена составляет 90%, если реакция проводится при высоком разбавлении *o*-бромтиофенола; в противном случае имеет место трансметаллирование и образование тиантрена (XII):



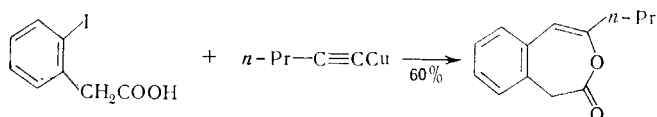
Однако в присутствии трифенилфосфина наблюдается обращение направления обмена <sup>123</sup>:



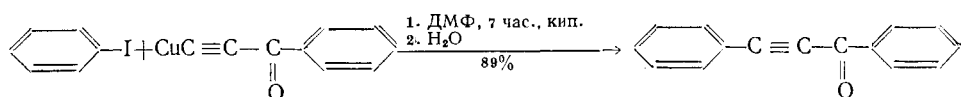
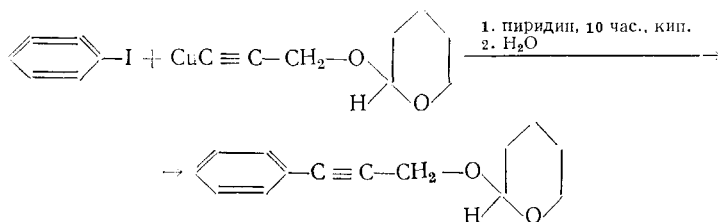
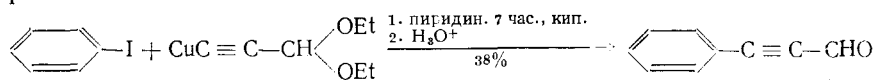
Фталиды могут быть получены на основе 2-иодбензойной кислоты уже при комнатной температуре, хотя для препаративных целей рекомендуется нагревание <sup>122</sup>:



В этом случае используется фенилацетиленид меди *in situ*; в каталитических условиях реакцию не проводили. При этом, как и ранее, циклизация не наблюдается, если реакцию проводят в гомогенной среде (пиридин) <sup>99, 121, 122</sup>. Эта реакция была распространена на синтез 5-, 6- и 7-звенных гетероциклов:

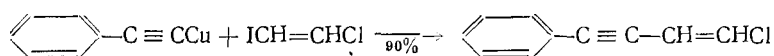


Тот же метод был использован для введения различных заместителей к тройной связи <sup>124–126</sup>:

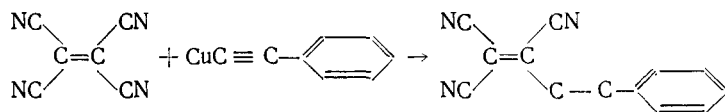


В тех же растворителях бром- и иодферроцены<sup>127, 128</sup>, а также 2-иодфурран и 2-иодтиофен<sup>125, 129, 130</sup> гладко взаимодействуют с органоацетиленами меди.

ω-Бромстирол и винилиодиды легко конденсируются с органоацетиленами меди при 40—100° в пиридине или ДМФ<sup>36, 131</sup>:

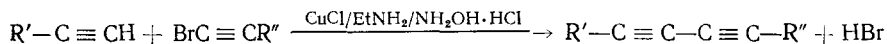


Реакция тетрабромэтилена<sup>36\*</sup> с фенилацетиленом меди приводит к *тетракис*-(фенилэтинил)этилену, в то время как в тетрацианэтилене замещается только одна CN-группа<sup>133</sup>:

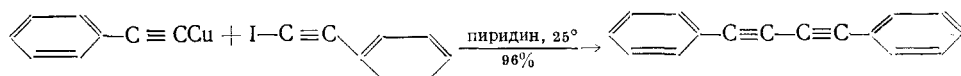


#### д. Реакции с 1-галогенацетиленами

Связи C—Hal в 1-галогенацетилене и пропаргилгалогенидах сильно различаются по полярности и поляризуемости. Тем не менее, 1-галогенацетилены, подобно пропаргилгалогенидам, легко конденсируются с органоацетиленами меди в протонной и апротонной средах. Широко используется конденсация 1-бромацетиленов по Кадью — Ходкевичу<sup>93, 134—136</sup>:



Эту реакцию, экзотермическую в водной среде, проводят в присутствии каталитических количеств солей Cu<sup>I</sup>; при этом использование первичных аминов предпочтительнее, чем вторичных или пиридина. В среде сухого пиридина органоацетилениды меди реагируют с 1-галогенацетиленами при комнатной температуре с выделением тепла<sup>137, 138</sup>:

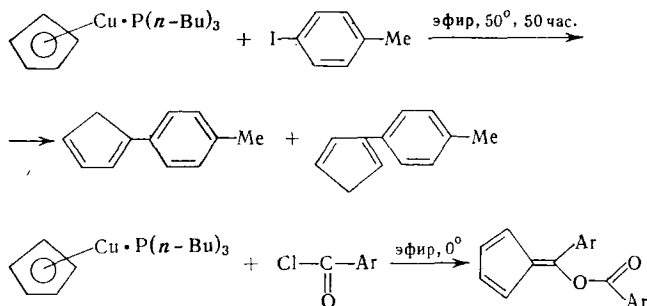


В ДМФ эта реакция приводит к смеси трех диенов<sup>138</sup>: R<sup>1</sup>—C≡C≡C—R<sup>1</sup>, R<sup>1</sup>—C≡C—C≡C—R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup>—C≡C—C≡C—R<sup>2</sup>.

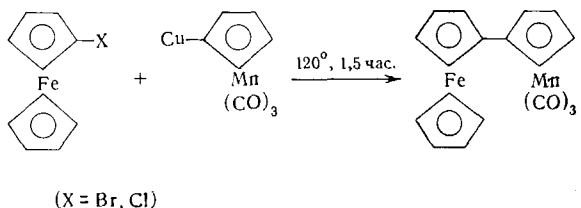
### 5. Циклопентадиенилмедь

Комплекс C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>Cu·P (n-Bu)<sub>3</sub> не содержит σ-связи C—Cu и относится к типу *пентаганто*-соединений<sup>139</sup>. Подобно циклопентадиенильным π-комплексам никеля, медный комплекс вступает в реакции конденсации<sup>140, 141</sup> так, как если бы это был σ-комплекс:

\* и тетраиодэтилена<sup>132</sup> (примеч. ред. перевода).



Взаимодействием цикlopentadiенилмарганецтрикарбонилборной кислоты с ацетатом меди (II) Несмеянов и сотр. получили цикlopentadiенилмарганецтрикарбонилмедь<sup>142</sup>. Это соединение было использовано<sup>143</sup> для синтеза металлоценовых производных смешанного типа:



\* \*  
\*

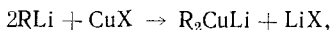
В протекании многочисленных реакций медьорганических соединений проявляются принципиальные различия. В ряде случаев совершенно необходимо использование апротонных растворителей (ДМФ, ГМФТ, ДМСО) или нейтральных комплексообразователей (третичных фосфинов, тиоэфиров, пиридина). В других случаях требуется участие в реакции медьорганического аниона или гетерокупрата (1,4-присоединение; аллилирование и ацилирование органоацетиленидов меди). Несомненно, механизмы этих реакций, пока еще мало изученные, весьма различны по своей природе.

### III. ГОМОКУПАТЫ

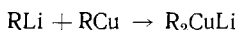
#### а. Получение и стабильность

Гильман<sup>6</sup> показал, что соединения типа  $\text{RCu}$  растворяются в избытке литийорганического реагента. Медьорганическим производным в растворе он приписал структуру купратов (например,  $\text{R}_2\text{CuLi}$ ). Такие комплексы, более стабильные, чем алкилмедные соединения, проявляют повышенную реакционную способность по отношению к галогидпроизводным. Гомокупаты могут быть использованы в эфире *in situ*<sup>6, 13, 32, 144-146</sup> при температуре не ниже  $-78^\circ$  и

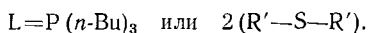
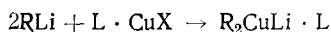
1) содержать галогенид лития:



2) не содержать никаких солей:



3) находиться в виде комплексов с донорными лигандами L:

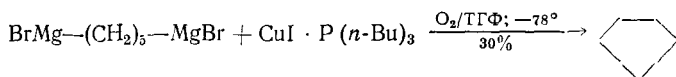
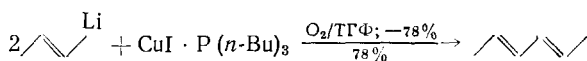
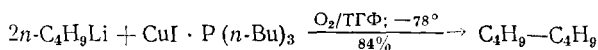


Приведенные формулы отражают лишь стехиометрию реакций; так, постулировано<sup>32</sup> существование комплекса состава  $\text{RCu} \cdot (\text{RLi})_3$ . Купраты, в которых  $\text{R} = \text{втор.-}$  или  $\text{трет.-}$ алкил, могут быть получены только по способу 3). Реакция 1) применима для  $\text{R} = \text{алкил}$ ,  $\text{фенил}$ ,  $\text{винил}$  или  $\text{аллил}$ . Магнийорганические реагенты менее употребительны, чем литийорганические:  $\text{RCu}$  или  $\text{RCu} \cdot \text{P}(\text{n-Bu})_3$  переходят в раствор только в присутствии 2 молей  $\text{RMgX}$ <sup>13</sup> на 1 моль медьорганического соединения.

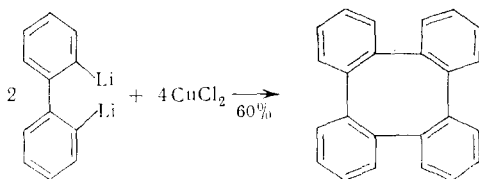
Трибутилфосфиновый комплекс литийдиметилкупрата не изменяется за 1,5 часа при 0°, в то время как соответствующее ди-*трет.*-бутильное соединение полностью разлагается за 20 мин. при той же температуре. Гомологи  $\text{R}_2\text{CuLi}$  менее стабильны, чем первый член этого ряда, но более реакционноспособны по отношению к галоидпроизводным<sup>145, 146</sup>.

### б. Реакции окислительной конденсации

Действие кислорода, солей  $\text{Cu}^{\text{II}}$  или нитробензола на гомокупраты в ТГФ вызывает окислительную конденсацию последних<sup>147</sup>; подобная реакция не имеет места в ряду соединений  $\text{RCu}$ :

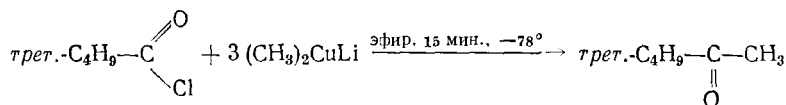


Купраты, полученные на основе 2,2'-дилитийбифенила, окисляются в *о*-терфенилен<sup>148</sup>:



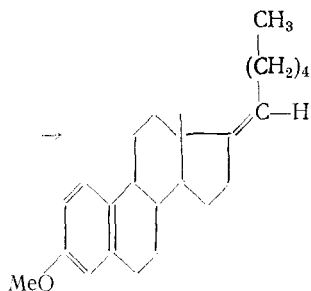
### в. Реакции с хлорангидридами

Как и в случае гетерокупратов  $\text{RCuLiI}$ , реакция литийдиалкил- и дифенилкупратов с хлорангидридами приводит к кетонам<sup>149, 150</sup>:



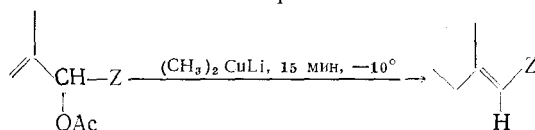
Выход кетонов достигает 60%, если исходные вещества берут в стехиометрическом соотношении; это означает, что в реакции участвуют обе метильные группы купрата<sup>149</sup>. Литийдиметилкупрат реагирует с хлоран-





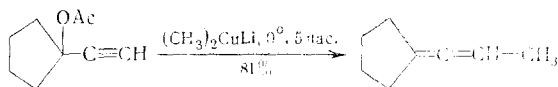
В отличие от гомокупратов трибутилфосфиновый комплекс метилмеди не реагирует с аллилацетатами.

Для большинства исследованных структур (кроме  $Z = \text{COOR}$ ) эта реакция отличается очень высокой стереоселективностью:



Рассмотренная реакция была использована в синтезе ювенильного гормона *Hyalophora cecropia*<sup>156</sup>.

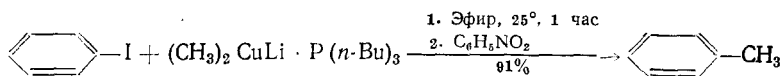
Пропаргиловые эфиры также вступают в реакции замещения с гомокупратами<sup>157, 158</sup>, хотя гетерокупрат  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CuLiI}$  в этом случае неактивен. Реакция не отличается стереоспецифичностью:



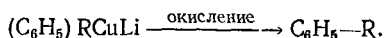
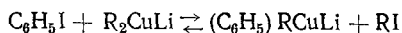
#### д. Реакция с арил- и алкенилгалогенидами

Симметричные купраты могут конденсироваться с галоидными производными даже при низкой температуре; целесообразно при этом использовать большой (пятикратный) избыток купрата<sup>145, 146</sup>.

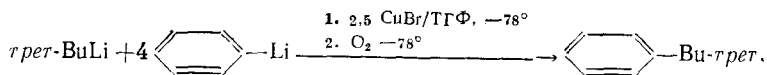
Проведена конденсация иодбензола и иоднафталина с разнообразными литийдиалкил- и диарилкупратами. При этом выход целевого продукта не зависел от присутствия солей ( $\text{Li}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{LiBr}$ ) и существенно (в гораздо большей степени, чем в случае алкил- и арилмедных соединений) увеличивался при добавлении третичного фосфина<sup>32</sup>:



Необходимость последующего окисления нитробензолом связана, по-видимому, с протеканием обменной реакции, лимитирующая роль которой более выражена в случае  $R = n\text{-Bu}$  или втор.- $\text{Bu}$ , чем  $R = \text{CH}_3$ :

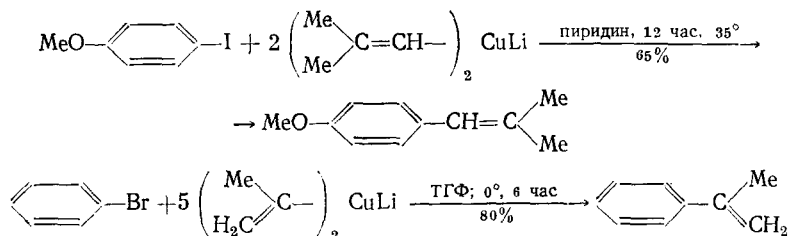


В некоторых случаях, когда соединения  $\text{R}_2\text{CuLi}$  нестабильны, целесообразно получать смешанные купраты  $\text{RAgCuLi}$  и окислять их<sup>32</sup>:

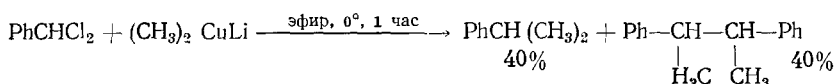


Следует отметить, что метиллитий взаимодействует с иодбензолом в тех же условиях, что и гомокупраты.

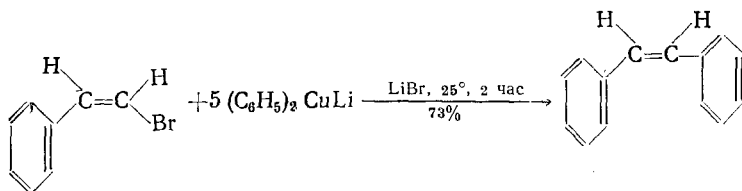
Проведена конденсация винилкупратов с 4-иод-1-метоксибензолом<sup>159</sup> и бромбензолом<sup>152</sup>:



Показано<sup>160</sup>, что активность бензилхлоридов в реакции с литийдиметилкупратом увеличивается в ряду  $\text{PhCH}_2\text{Cl} < \text{PhCHCl}_2 < \text{PhCCl}_3$ . Реакция протекает по схеме:

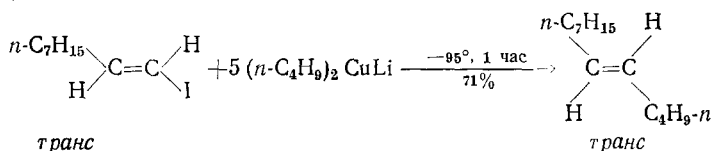


Литийдиметил-,<sup>144</sup> -диэтил-,<sup>145, 146</sup> и -дифенилкупраты<sup>32</sup> конденсируются с *цис*- или *транс*- $\omega$ -бромстиролом с сохранением конфигурации; участия окислителя в реакции не требуется:



Однако совершенно другие результаты были получены для стерически затрудненных купратов, когда преимущественно наблюдалось образование насыщенных продуктов типа<sup>161</sup>  $\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}$  ( $\text{R} = i\text{-Pr, трет.-Bu}$ ).

Сохранение конфигурации наблюдалось и в случае иодолефинов<sup>145, 146</sup>:

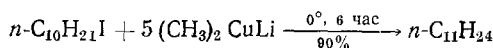


что было использовано для синтеза различных природных соединений (фульвоплюмьерина<sup>162</sup>, производных терпенового ряда<sup>146, 163, 164</sup>).

#### е. Реакции с алкил- и циклоалкилгалогенидами

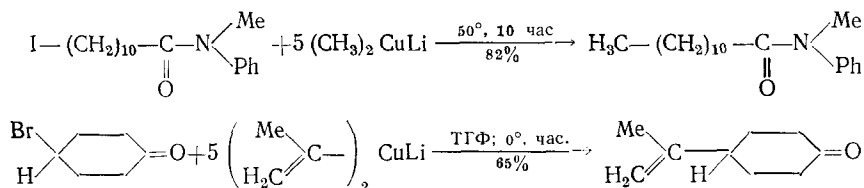
Гомокупраты активно взаимодействуют с алкил- и циклоалкилгалогенидами, тем самым резко отличаясь от инертных в этих реакциях «истинных» медьорганических соединений.

В случае гомокупратов алкил- и циклоалкилгалогениды более активны, чем арилгалогениды<sup>144</sup>:



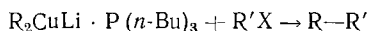


Гомокупраты малоактивны по отношению к карбонильной функции. Это дает возможность проводить реакции с карбонилсодержащими галогенидными производными без специальной защиты карбонила<sup>145, 146, 152, 153, 155</sup>.



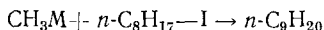
Аналогично реагируют эфиры  $\alpha$ -бромкарбоновых кислот и  $\alpha$ -бромкетоны<sup>152, 155</sup>. Использование более полярного растворителя, чем эфир (например, ТГФ), дает лучшие результаты, так как обмен металл — галоген в этом случае маловероятен. Влияние солей (например, LiI), как и уходящих групп, незначительно, что показано на примере реакции литийдипутилкаупрата с различными производными  $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTos}$ )<sup>32</sup>.

Диарилкупраты, в отличие от диалкилкаупратов, легко конденсируются со вторичными бромалкилами. Для получения продукта конденсации вторичного или третичного алкилов с первичным алкилом был предложен следующий способ:



( $\text{R}$  = втор.- или трет.-алкил,  $\text{R}'$  = первичный алкил).

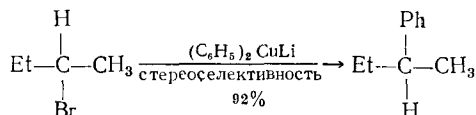
Нонан (продукт конденсации первичных алкилов) может быть получен и в условиях каталитической реакции по схеме:



Выход нонана зависит от типа металлоорганического соединения и времени реакции следующим образом:

$\text{CH}_3\text{M}$ (металлоорганическое соединение)	Время реакции, час.	Выход, %
$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$	3	100
$\text{CH}_3\text{Li}$	1	6
$\text{CH}_3\text{Li} + 5\% \text{CuI}$	1	64

Механизм этих реакций точно не установлен, однако, обращение конфигурации говорит в пользу  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизма:

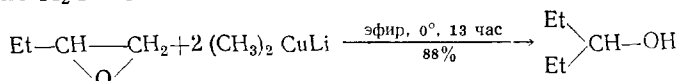


Правда, *цис*-4-бром-*трет*-бутилциклогексан реагирует с литийдиметилкупратом<sup>144</sup> нестереоселективно, а в некоторых случаях такая реакция замещения протекает с сохранением оптической конфигурации<sup>164</sup>.

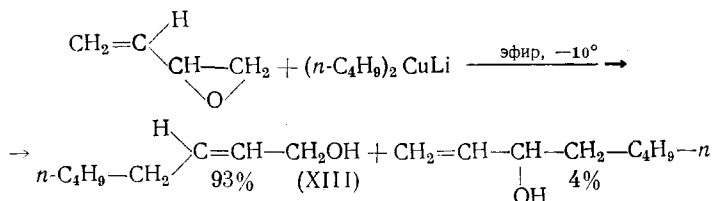
#### ж. Реакции с эпоксисоединениями

В сопоставимых условиях эпоксисоединения легко реагируют с гомокупратами, труднее — с литийорганическими соединениями и не вступают в реакцию с «истинными» медьорганическими соединениями. Продуктами взаимодействия с реактивами Гриньяра являются главным образом галогенгидрины<sup>165, 166</sup>.

Взаимодействие эпоксисоединений с гомокупратами проходит избирательно по  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$ -связи:



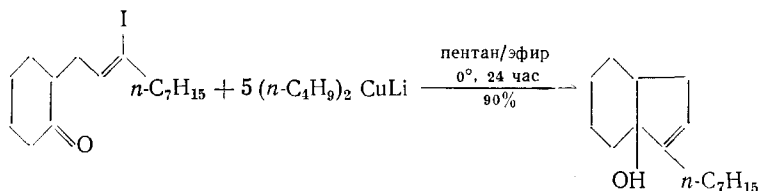
Винилэтиленоксид, как и изопропенилэтиленоксид, вступает в реакцию 1,4-присоединения<sup>167</sup>:



Цис- и транс-изомеры соединения (XIII) получаются в соотношении 14 : 86; стереоселективность реакции намного ниже в случае бутилмагний-бромид. С повышением температуры реакция протекает менее избирательно<sup>166</sup>.

### з. Взаимодействие с кетонами; реакции 1,4-присоединения

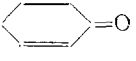
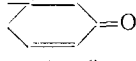
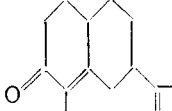
Низкая активность гомокупратов в реакциях с кетонами уже отмечалась ранее. Однако в условиях внутримолекулярной конденсации такая реакция протекает довольно легко<sup>168</sup>:



При этом использовалась слабополярная среда, благоприятствующая обмену металл — галоген. Образование циклов, содержащих более 5 звень-

ТАБЛИЦА 3

Реакции циклических  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов с реактивами Гриньяра  $\text{RMgX}$  в присутствии каталитических количеств солей  $\text{CuIal}$  (метод А) и с гомоорганоккупратами  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (метод В)

Кетон	R	Выход продукта 1,4-присоединения, %			
		метод А	ссылки на литературу	метод В	ссылки на литературу
	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	0 <sup>a</sup>	169	94 <sup>b</sup>	170
	$-\text{CH}-\text{CH}_2$	8	171	85 <sup>b</sup>	171
	$-\text{CH}_3$	10	172	77	172

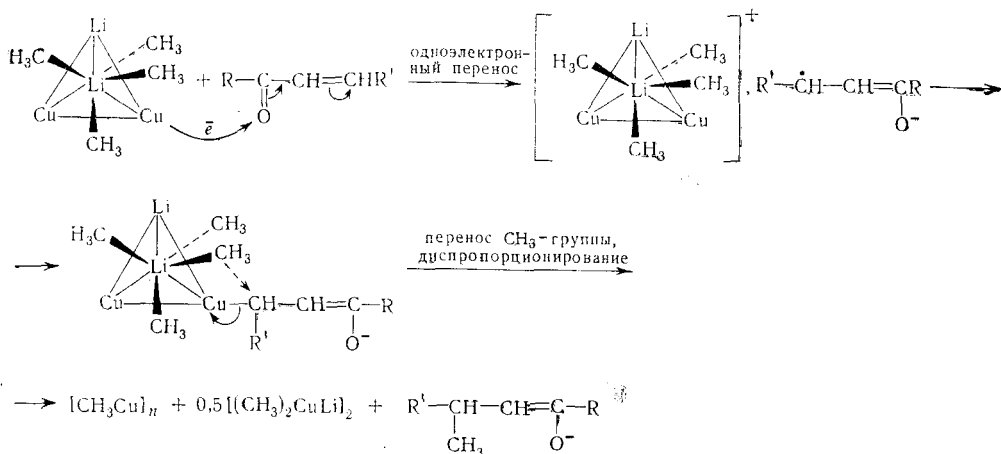
<sup>a</sup> Данные для реакции с метилалюминийхлоридом.

<sup>b</sup> В присутствии трибутилфосфина.

ев, затруднено. В случае литийдиметилкупрата продукты циклизации не были выделены.

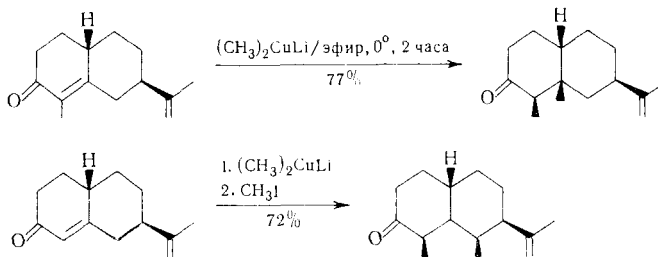
$\alpha$ ,  $\beta$ -Ненасыщенные кетоны легко вступают в реакции 1,4-присоединения с  $\text{RMgX}$  в присутствии каталитических количеств галогидных солей одновалентной меди (метод А) и с гомокупратами  $\text{R}_2\text{CuLi}$  (метод Б). Выходы продуктов 1,4-присоединения, полученных по этим методам, часто резко отличаются (табл. 3).

По-видимому, реакции 1,4-присоединения литийдиметилкупрата к  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенным карбонильным соединениям протекают по тому же механизму с переносом заряда<sup>173</sup>, что и в случае гетерокупратов<sup>13</sup>:



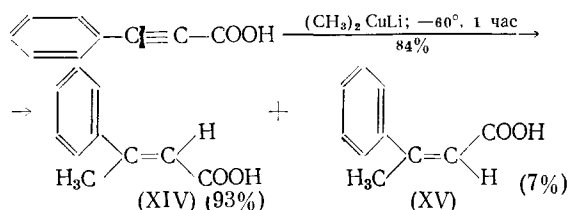
Показано<sup>13</sup>, что при метилировании 4-оксопентена-2 комплекс  $\text{CH}_3\text{Cu} \cdot \text{P}(n\text{-Bu})_3$  и гомокупрат  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  (в чистом виде или в присутствии соли лития) близки по активности: реакция 1,4-присоединения протекает быстро и количественно.

Реакция метилирования циклических кетонов в этих условиях отличается высокой селективностью не только на стадии 1,4-присоединения, но и на стадии «улавливания» промежуточного енолята<sup>174</sup>:

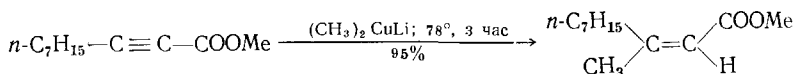


В случае гомокупратов селективность этой реакции значительно выше, чем при использовании алкилмагниггалогенидов с каталитическими количествами галогенида одновалентной меди. Изомерные составы  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кислот (XIV и XV), получающихся при взаимодействии  $\alpha$ -ацетиленовых кислот с литийдиметилкупратом и гетерокупратом  $\text{CH}_3\text{CuLiI}$ , прямо противоположны, что, по-видимому, связано с различ-

ной природой промежуточного алленолята<sup>35</sup>:



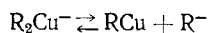
Эфиры  $\alpha$ -ацетиленовых кислот метилируются стереоселективно (*цис*-присоединение)<sup>175</sup>:



Аналогичная реакция в случае литийдивинил- и диаллилкупратов приводит к образованию стереически чистых 1,3- и 1,4-диенов<sup>176</sup>.

Селективность этой реакции, использованной для синтеза ювенильного гормона<sup>177</sup>, выше в ТГФ, чем в эфире, и повышается при применении нейтрального комплексообразователя. Промежуточный алленолят легко превращается в винилиодид под действием иода, но трудно «улавливается» с помощью иодистого метила<sup>34</sup>.

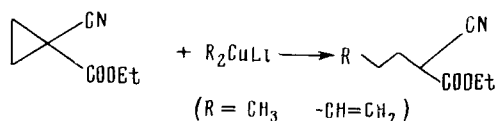
Фенилирование (по реакции 1,4-присоединения)  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных кетонов литийдифенилкупратом отличается высокой стереоселективностью<sup>64, 65</sup>, как и аналогично проводимое винилирование полициклических соединений<sup>174</sup>. Аллилирование протекает гораздо труднее<sup>170</sup>: литийдиаллилкупрат вступает в реакцию 1,4-присоединения с циклогексен-3-оном, а с более стерически затрудненными 3-оксо-1,5,5-триметилциклогексеном не реагирует. Присоединить группу  $\text{R—C}\equiv\text{C—}$  таким путем не удастся. В отличие от предыдущих реагентов, для перевода  $\text{R—C}\equiv\text{CCu}$  в раствор требуется взять в реакцию не один, а два эквивалента  $\text{R—C}\equiv\text{C—Li}$ ; это позволяет предположить, что полученный аддукт имеет состав<sup>170</sup>  $(\text{R—C}\equiv\text{C—})_3\text{CuLi}_2$ . Такое соединение было выделено при проведении реакции в жидком аммиаке<sup>178</sup>. С циклогексеноном этот купрат не конденсируется. Инертность аллил- и этинилкупратов можно объяснить неблагоприятным влиянием группы R, превращающейся в стабильный анион  $\text{R}^-$ <sup>170</sup>:



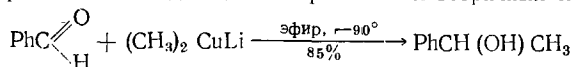
Этильную группу не удастся ввести и с помощью смешанных купратов типа  $\text{RC}\equiv\text{CCu}(\text{CH}_3)\text{Li}$ <sup>24</sup>.

#### Другие реакции присоединения

Описана реакция гомосопряженного присоединения гомоорганокупратов к 1,1-дизамещенным циклопропанам<sup>179</sup>:



Найдены условия, в которых литийдиалкилкупраты гладко присоединяются к ароматическим и алифатическим альдегидам с образованием вторичных спиртов<sup>153</sup>:



\* \*

\*

Гомоорганоккупраты являются прекрасными реагентами, использование которых часто более предпочтительно, чем литийорганических соединений, особенно в реакциях нуклеофильного замещения галоидных производных. Литийдиметилкупрат отличается по химическим свойствам от высших гомологов, которые являются более основными. В ряду ацетиленовых соединений необходимо использовать смешанные купраты. Различие в активности между насыщенными и ненасыщенными медьорганическими соединениями становится гораздо менее заметным, когда используются гомоккупраты. В то же время влияние солей и природы растворителей на активность гомоккупратов невелико.

## ЛИТЕРАТУРА \*

1. G. Bähr, P. Burba, Herstellung und Umwandlung von Organokupfer-Verbindungen, in Houben-Weyl, Methoden der Organische Chemie, 4th Edit., E. Müller, Editor, t. XIII/1, Сrp. 727, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
2. G. E. Coates, Organometallic Compounds, 2nd Edit., Methuen and Co., London, 1968.
3. R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, Quart. Rev., **19**, 95 (1965).
- 4.\* T. Saegusa, T. Tsuda, Y. Ito, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **72**, 1627 (1968).
5. H. Gilman, R. G. Jones, L. A. Woods, J. Org. Chem., **17**, 1630 (1952).
6. H. Gilman, J. M. Straley, Rec. trav. chim., **55**, 821 (1936).
7. H. Gilman, E. Kirby, Там же, **48**, 155 (1929).
8. G. Costa, G. De Alti, L. Stephani, G. Boscanto, Ann. chim. (Roma), **52**, 289 (1969).
9. H. O. House, W. F. Fischer, J. Org. Chem., **33**, 949 (1968).
10. J. A. Marshall, N. H. Andersen, Там же, **31**, 667 (1966).
11. K. H. Thiele, J. Köhler, J. Organomet. Chem., **12**, 225 (1968).
12. G. M. Whitesides, E. R. Stedronsky, C. P. Casey, J. San Filippo, J. Am. Chem. Soc., **92**, 1426 (1970).
13. H. O. House, W. L. Respass, G. M. Whitesides, J. Org. Chem., **31**, 3128 (1966).
- 14.\* A. Yamamoto, A. Miyashita, T. Yamamoto, S. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Japan, **45**, 1583 (1972).
15. Gosta, G. Pellizer, F. Rubesa, J. Inorg. Nucl. Chem., **26**, 961 (1964).
16. G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. San Filippo, E. J. Panek, Trans. New York Acad. Sci., **29**, 572 (1967).
17. C. E. Bawn, F. J. Whitby, J. Chem. Soc., **1960**, 3926.
18. K. Wada, M. Tamura, J. Kochi, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6656 (1970).
- 19.\* G. M. Whitesides, E. J. Panek, E. R. Stedronsky, Там же, **94**, 232 (1972).
20. T. Kauffman, G. Beissner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott, H. Schrecken, Angew. Chem., **80**, 117 (1968).
21. T. Kauffmann, D. Kuhlmann, W. Sahm, H. Schrecken, Там же, **80**, 566 (1968).
22. T. Kauffmann, G. Beissner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler, M. Schönfelder, Там же, **80**, 565 (1968).
23. T. Kauffman, M. Schönfelder, J. Legler, Lieb. Ann. Chem., **731**, 37 (1970).
24. J. F. Normant, M. Bourgain (неопубликованные данные).
25. M. S. Kharash, W. H. Urry, J. Am. Chem. Soc., **66**, 368 (1944).
26. W. B. Smith, J. Org. Chem., **26**, 4206 (1961).
27. W. C. Percival, R. B. Wagner, N. C. Cook, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3731 (1953).
- 28.\* J. A. MacPhee, J. E. Dubois, Tetrahedron Letters, **1972**, 467.
29. J. E. Dubois, M. Boussu, Там же, **1970**, 2523.
- 30.\* M. Tamura, J. K. Kochi, J. Organomet. Chem., **42**, 205 (1972).
- 31.\* J. Kuwajima, J. Doi, Tetrahedron Letters, **1972**, 487 (1972).
32. G. M. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filippo, R. W. Bashe, H. O. House, J. Am. Chem. Soc., **91**, 4871 (1969).
33. S. Jacobsen, A. Jart, T. Kindt-Larsen, I. G. K. Andersen, J. Munch-Petersen, Acta chem. Scand., **17**, 2423 (1963).

\* Ссылки, отмеченные звездочкой, добавлены редактором перевода.

34. J. B. Siddal, M. Biskup, J. H. Fried, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1853 (1969).
35. J. Klein, R. M. Turkel, Там же, **91**, 6186 (1969).
36. J. Burdon, P. L. Coe, C. R. Marsh, J. C. Tatlow, Chem. Commun., **1967**, 1259.
37. V. C. MacLoughlin, J. Thrower, Tetrahedron, **25**, 5921 (1969).
- 38.\* P. L. Coe, N. E. Milner, J. Organomet. Chem., **39**, 395 (1972).
39. A. Cairncross, W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., **90**, 2186 (1968).
40. R. Reich, C. r., **177**, 322 (1923).
41. G. Van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, Chem. Commun., **1970**, 1107.
42. G. Costa, A. Camus, N. Marsich, L. Gatti, J. Organomet. Chem., **5**, 568 (1966).
43. A. Camus, N. Marsich, Там же, **14**, 441 (1968).
- 44.\* L. M. Seitz, R. Madl, Там же, **34**, 415 (1972).
45. G. Costa, A. Camus, N. Marsich, L. Gatti, Там же, **8**, 339 (1967).
- 46.\* G. Van Koten, A. J. Leusink, J. G. Noltes, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **7**, 227, (1971).
47. M. Nilsson, O. Wennerström, Tetrahedron Letters, **1968**, 3307.
48. M. Nilsson, Там же, **1966**, 679.
49. M. Nilsson, O. Wennerström, Acta chem. Scand., **24**, 482 (1970).
- 50.\* N. Gjörs, S. Gronowitz, Там же, **25**, 2596 (1971).
51. A. H. Lewin, T. Cohen, Tetrahedron Letters, **1965**, 4531.
52. C. Björklund, M. Nilsson, Там же, **1966**, 675.
53. W. Weidmüller, цит. по<sup>1</sup>, стр. 747.
54. P. E. Fanta, Chem. Rev., **64**, 613 (1964).
55. M. Nilsson, Acta chem. Scand., **12**, 537 (1952).
56. M. Nilsson, Там же, **20**, 423 (1966).
57. C. Björklund, M. Nilsson, Там же, **22**, 2585 (1968).
- 58.\* J. Chodowska-Palicka, M. Nilsson, Там же, **24**, 3353 (1970).
59. T. Cohen, R. A. Shambach, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3189 (1970).
60. A. Cairncross, J. R. Roland, R. M. Henderson, W. A. Sheppard, Там же, **92**, 3187 (1970).
- 61.\* B. M. Trost, P. L. Kinson, J. Org. Chem., **37**, 1273 (1972).
- 62.\* T. Cohen, A. H. Lewin, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4521 (1966).
63. N. T. Luong Thi, H. Riviere, Tetrahedron Letters, **1970**, 1579.
64. N. T. Luong Thi, H. Riviere, C. r. (C), **267**, 776 (1968).
65. N. T. Luong Thi, H. Riviere, Tetrahedron Letters, **1970**, 1583.
- 66.\* T. Kawaki, H. Hashimoto, Bull. Chem. Soc. Japan., **45**, 1499 (1972).
- 67.\* G. Van Koten, J. C. Noltes, Chem. Commun., **1972**, 59.
68. A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, J. Organomet. Chem., **12**, P 24 (1968).
69. A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, Там же, **12**, P 44 (1968).
70. R. J. De Pasquale, C. Tamborski, J. Org. Chem., **34**, 1736 (1969).
71. A. E. Jukes, S. S. Dua, H. Gilman, J. Organomet. Chem., **21**, 241 (1970).
- 72.\* K. K. Sun, W. T. Miller, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6985 (1970).
73. S. S. Dua, A. E. Jukes, H. Gilman, Organomet. in Chem. Synth., **1**, 87 (1970).
74. C. Tamborski, E. J. Soloski, R. J. De Pasquale, J. Organomet. Chem., **15**, 494 (1968).
- 75.\* F. Waugh, D. R. M. Walton, Там же, **39**, 275 (1972).
76. T. Sato, S. Watanabe, Chem. Commun., **1969**, 515.
- 77.\* M. R. Smith, M. Gilman, J. Organomet. Chem., **42**, 1 (1972).
- 78.\* S. S. Dua, A. E. Jukes, H. Gilman, Org. Preparations and Proc., **1**, 187 (1969).
79. C. F. Smith, G. Moore, C. Tamborski, J. Organomet. Chem., **42**, 257 (1972).
80. G. M. Whitesides, C. P. Casey, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4541 (1966).
81. T. Kauffmann, W. Sahn, Angew. Chem., **79**, 101 (1967).
82. G. Zweifel, R. L. Miller, J. Am. Chem. Soc., **92**, 6678 (1970).
83. O. P. Vig, O. P. Chugh, K. Matta, J. Indian Chem. Soc., **45**, 748 (1968).
84. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Усп. химии, **37**, 1750 (1968).
85. M. Gaudemar, C. r., **258**, 4803 (1964).
86. M. Bourgain, J. F. Normant, Bull. soc. chim. France, **1969**, 2477.
87. И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, В. С. Мыльников, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 2062.
88. М. Ф. Шостаковский, Л. А. Полякова, Л. В. Васильева, А. И. Поляков, ЖОХ, **2**, 1899 (1966).
- 89.\* И. Ф. Луценко, Е. А. Казанкова, И. Г. Малыгина, ЖОХ, **39**, 2253 (1969).
- 90.\* Л. И. Захаркин, В. Н. Калинин, И. Р. Гольдинг, А. М. Сладков, А. В. Гребенников, Там же, **41**, 823 (1971).
91. T. F. Rutledge, Acetylenic Compounds, Reinhold Publishing Corp., N. Y., 1968, p. 84.
92. Г. Эггinton, В. Маккрае, Усп. орг. хим., т. 4, «Мир», М., 1966, стр. 239.

93. H. G. Viehe, Chemistry of Acetylenes, Marcel Dekker, N. Y., 1969, p. 597.
- 94.\* И. Л. Котляровский, М. С. Шварцберг, Л. Б. Фишер, Реакции ацетиленовых соединений, «Наука», Сиб. отд., Новосибирск, 1967.
- 95.\* А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, ДАН **200**, 132 (1971).
96. R. Lespiau, Ann. Chim. (Paris), [7], **11**, 273 (1897).
97. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, В. В. Коршак, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2213.
98. А. М. Сладков, Л. Ю. Ухин, Г. Н. Горшкова, М. А. Чубарова, А. Т. Махсумов, В. И. Касаточкин, ЖОрХ, **1**, 415 (1965).
99. C. E. Castro, R. Halvin, V. K. Honward, A. Malte, S. Mojé, J. Am. Chem. Soc., **91**, 6464 (1969).
100. L. I. Peterson, Tetrahedron Letters, **1968**, 5357.
- 101.\* М. С. Шварцберг, А. А. Мороз, Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 1582.
- 102.\* М. С. Шварцберг, А. Н. Кожевникова, Там же, **1971**, 1833.
- 103.\* М. С. Шварцберг, И. Л. Котляревский, А. Н. Кожевникова, В. Н. Андриевский, Там же, **1970**, 1144.
- 104.\* М. С. Шварцберг, А. А. Мороз, И. Л. Котляревский, Там же, **1972**, 981.
105. P. Kurtz, Lieb, Ann. Chem., **658**, 6 (1962).
106. J. F. Normant, M. Bourgain, Tetrahedron Letters, **1970**, 2659.
107. А. М. Сладков, И. Р. Гольдинг, ЖОрХ, **3**, 1338 (1967).
108. J. F. Normant, M. Bourgain, A. M. Rone, C. r. (C), **270**, 354 (1970).
109. J. Colonge, R. Falcotet, Bull. soc. chim. France, **1957**, 1166.
110. J. Colonge, R. Falcotet, Там же, **1964**, 525.
111. A. Sevin, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, Tetrahedron Letters, **1965**, 1953.
112. C. S. L. Baker, P. D. Landor, S. R. Landor, J. Chem. Soc., **1965**, 4659.
113. K. Gump, S. Mojé, C. E. Castro, J. Am. Chem. Soc., **89**, 6770 (1967).
114. J. M. Osbond, J. C. Wickens, Chem. a. Ind., **1959**, 1288.
115. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, J. Am. Chem. Soc., **78**, 163, 167 (1956).
116. W. J. Gensler, A. P. Mahadevan, Там же, **77**, 3076 (1955).
117. J. M. Osbond, P. G. Philpott, J. C. Wickens, J. Chem. Soc., **1961**, 2779.
118. W. Stoffel, Lieb. Ann. Chem., **673**, 26 (1964).
119. H. J. Pabon, D. Van der Steen, D. A. Van Dorp, Rec. trav. chim., **84**, 1319 (1965).
120. H. Taniguchi, I. M. Mathai, S. I. Miller, Tetrahedron, **22**, 867 (1966).
121. R. D. Stephens, C. E. Castro, J. Org. Chem., **28**, 3313 (1963).
122. C. E. Castro, E. J. Gaughan, D. C. Owsley, J. Am. Chem. Soc., **88**, 4071 (1966).
123. W. T. Reichle, Inorg. Nucl. Chem. Letters, **1969**, 981.
124. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, J. A. Taylor, J. Chem. Soc., (C), **1967**, 578.
125. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, J. Chem. Soc. (C), **1969**, 2173.
126. М. С. Шварцберг, А. Н. Кожевникова, И. Л. Котляревский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 466.
127. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, В. Н. Дрозд, ДАН, **154**, 158 (1964).
128. M. D. Rausch, A. Siegel, L. P. Kleman, J. Org. Chem., **31**, 2703 (1966).
129. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, G. T. Phillips, Chem. a. Ind., **1964**, 2101.
130. R. E. Atkinson, R. F. Curtis, D. M. Jones, J. A. Taylor, Chem. Commun., **1967**, 718.
- 131.\* Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, В. Н. Горшков, ЖОрХ, **4**, 25 (1968).
- 132.\* J. Burdon, P. L. Сое, C. R. Marsh, J. C. Tatlow, J. C. S. Perkin, I, **1972**, 723.
133. Л. Ю. Ухин, А. М. Сладков, Ж. И. Орлова, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 705.
134. W. Chodkiewicz, Ann. Chim. (Paris), [13], **2**, 819 (1957).
135. W. Chodkiewicz, C. r., **245**, 322 (1957).
136. См. <sup>91</sup>, стр. 256.
137. R. F. Curtis, J. A. Taylor, Tetrahedron Letters, **1968**, 2919.
138. Л. Ю. Ухин, Кандид. диссерт., МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1968.
139. F. A. Cotton, J. Takats, J. Am. Chem. Soc., **92**, 2353 (1970).
140. M. Nilsson, R. Wahren, O. Wennerström, Tetrahedron Letters, **1970**, 4583.
- 141.\* R. Lundin, C. Moberg, R. Wahren, Acta, chem. Scand., **26**, 2045 (1972).
- 142.\* А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, ДАН, **202**, 362 (1972).
- 143.\* А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Н. Н. Седова, Л. С. Клименко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 735.
144. E. J. Corey, G. H. Posner, J. Am. Chem. Soc., **89**, 3911 (1967).
145. E. J. Corey, G. H. Posner, Там же, **90**, 5615 (1968).

146. E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, G. H. Posner, Там же, **89**, 4245 (1967).
147. G. M. Whitesides, J. San Filippo, C. P. Casey, E. J. Panek, Там же, **89**, 5302 (1967).
148. G. Wittig, G. Klar, Lieb. Ann. Chem., **704**, 91 (1967).
149. C. Jallabert, N. T. Luong Thi, H. Riviere, Bull. soc. chim. France, **1970**, 797.
150. G. H. Posner, C. E. Whitten, Tetrahedron Letters, **1970**, 4647.
151. O. P. Vig, J. C. Kapur, S. D. Sharma, J. Indian Chem. Soc., **45**, 734 (1968).
152. O. P. Vig, J. C. Kapur, S. D. Sharma, Там же, **45**, 1026 (1968).
- 153.\* G. H. Posner, C. E. Whitten, P. E. McFarland, J. Am. Chem. Soc., **94**, 5106 (1972).
- 154.\* P. Caubère, B. Gorny, J. Organomet. Chem., **37**, 401 (1972).
155. P. Rona, L. Tökes, J. Tremble, P. Crabbe, Chem. Commun., **1969**, 43.
156. R. J. Anderson, C. A. Henrick, J. B. Siddal, J. Am. Chem. Soc., **92**, 735 (1970); **94**, 5379 (1972).
157. P. Rona, P. Crabbe, Там же, **90**, 4733 (1968).
158. P. Rona, P. Crabbe, Там же, **91**, 3289 (1969).
159. M. Nilsson, R. Wahren, J. Organomet. Chem., **16**, 515 (1969).
- 160.\* G. H. Posner, D. J. Brunelle, Tetrahedron Letters, **1972**, 293.
161. A. T. Worm, J. H. Brewster, J. Org. Chem., **35**, 1715 (1970).
162. C. Büchi, J. A. Carlson, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5336 (1968).
163. O. P. Vig, J. C. Kapur, S. D. Sharma, J. Indian Chem. Soc., **46**, 167 (1969).
164. J. Levisalles (частное сообщение).
165. R. W. Herr, D. M. Wieland, C. R. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **92**, 3813 (1970).
166. R. W. Herr, C. R. Johnson, Там же, **92**, 4979 (1970).
167. R. J. Anderson, Там же, **92**, 4978 (1970).
168. E. J. Corey, I. Kuwajima, Там же, **92**, 395 (1970).
169. L. Mandell, J. Brodmann, J. Org. Chem., **31**, 591 (1966).
170. H. O. House, W. F. Fischer, Там же, **34**, 3615 (1969).
171. J. Hooz, R. B. Layton, Canad. J. Chem., **48**, 1626 (1970).
172. E. Piers, J. K. Keziere, Там же, **47**, 137 (1969).
- 173.\* H. O. House, M. J. Umen, J. Am. Chem. Soc., **94**, 5495 (1972).
174. H. Roebke, Dissertation, Northwestern University, Evanston, 1969; Diss. Abstr. Int. [B], **30**, 3104 (1970).
175. E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, J. Am. Chem. Soc., **91**, 1851 (1969).
- 176.\* E. J. Corey, C. U. Kim, P. H. K. Chen, M. Takeda, Там же, **94**, 4395 (1972).
177. E. J. Corey, J. A. Katzenellenbogen, N. W. Gilman, S. A. Roman, B. W. Erickson, Там же, **90**, 5618 (1968).
178. R. Nast, W. Pfab, Chem. Ber., **89**, 415 (1956).
- 179.\* E. J. Corey, P. L. Fuchs, J. Am. Chem. Soc., **94**, 4014 (1972).

Лаборатория элементоорганической химии,  
Париж, Франция