

УДК 547.1'13 : 547.22

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГАЛОГЕНИДАМИ

И. П. Белецкая, Г. А. Артамкина, О. А. Рейтова

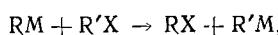
Рассмотрены возможные механизмы реакций металлоорганических производных с органическими галогенидами, включая как реакцию обмена металла — галоген, так и реакцию рекомбинации (реакция Вюрца). Особое внимание уделено анализу состава продуктов и стереохимии реакций, и результатам, полученным с применением физико-химических методов.
Библиография — 156 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

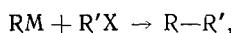
I. Введение	661
II. Реакции с магнийорганическими соединениями	662
III. Реакции с натрий- и литийорганическими соединениями	667
IV. Стереохимия реакций обмена и Вюрца	673
V. Возможные механизмы реакций обмена	677
VI. Возможные механизмы реакций Вюрца	678
VII. Реакции других металлоорганических соединений с галоидными алкилами	680
VIII. Реакции органических производных переходных металлов с алкилгалогенидами	684
IX. Реакции биметаллоорганических соединений с галоидными алкилами	686
X. Стереохимия реакций биметаллоорганических соединений с галоидными алкилами	688
XI. Взаимодействие металлоорганических соединений с ониевыми солями	690

I. ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие металлоорганических соединений RM с галоидными алкилами R'X — сложная реакция, которая может происходить как обменный процесс, известный для производных Na, Li, Mg, Ba,



или как рекомбинация (в случае RLi или RNa — хорошо известная реакция Вюрца):



сопровождающая образованием RR, R'R', RH, R'H и R(—H) и R'(-H).

До настоящего времени дискутируется вопрос о ее механизме и обсуждается возможность гетеролитического и радикального путей.

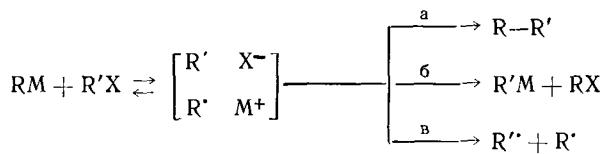
В последние годы наметилась тенденция рассматривать многие реакции, ранее относимые к классическим процессам нуклеофильного или электрофильного замещения, в терминах окислительно-восстановительного взаимодействия. В рамках такой концепции взаимодействие донора (нуклеофила) и акцептора (электрофила) происходит в результате переноса электрона (*single electron transfer*, механизм SET) и приводит к образованию радикалов или ион-радикалов. Безусловно, объективной причиной для развития такой концепции (а также увлечения ею) послужило появление физико-химических методов, позволивших зарегистрировать образование ион-радикальных и радикальных частиц

прямым или косвенным образом (к последним методам относится химическая поляризация ядер (ХПЯ).

Естественно, что внимание сторонников этой концепции привлекли прежде всего металлоорганические соединения, которые благодаря высокой способности к окислению могут выступать в качестве доноров электрона по отношению ко многим органическим и неорганическим акцепторам. Первые попытки рассмотрения некоторых реакций металлоорганических производных с карбонильными соединениями и галоидными алкилами с позиций радикального механизма относятся еще к началу столетия. Основанием для этого обычно служил состав наблюдаемых продуктов или возникновение окраски реакционной смеси, хотя образование «аномальных» продуктов в ряде случаев можно было объяснить и в рамках гетеролитического механизма. Однако почти никогда не рассматривалась возможность одновременного осуществления реакции по нескольким направлениям, хотя часто возникал вопрос о том, что при изменении природы атома металла, структуры реагентов и условий проведения реакции (прежде всего, температуры и растворителя) может происходить изменение ионного механизма на радикальный.

В настоящее время делаются попытки унифицировать оба механизма в рамках представлений об одноэлектронном переносе (SET), в результате которого может происходить, в зависимости от природы реагентов и условий реакции, как рекомбинация радикалов с образованием RR' (классическая реакция Вюрца), так и образование продуктов, возникающих из вышедших из клетки радикалов R^\cdot и R''^\cdot .

С позиций механизма SET общую схему реакции $RM + R'X$ можно представить следующим образом:



В настоящем обзоре мы попытались проанализировать все обсуждаемые в литературе механизмы как реакции обмена, так и реакции Вюрца, не пытаясь охватить всего существующего материала и всех синтетических аспектов этих реакций. При этом выявилось, что простой механизм SET не может объяснить всех наблюдаемых особенностей реакции $R'X$ с RM и, прежде всего, стереохимических данных, так как известны реакции металлоорганических соединений с оптически активными галоидными алкилами, которые приводят не только к рацемизации, но и к обращению в случае реакции Вюрца, и к рацемизации с частичным или полным сохранением конфигурации в случае обмена металл — галоген.

II. РЕАКЦИИ С МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

По-видимому, впервые систематическое изучение реакций магнийорганических соединений с галоидными алкилами было предпринято в 1913 г. Шпэтом¹, который в противовес ионному механизму Абегга² предложил для нее радикальный механизм. Во многих случаях основным продуктом реакции были не смешанные углеводороды RR' (продукты реакции Вюрца), а углеводороды R_2 , R'_2 , $R(-H)$, RH и т. д., которые ранее рассматривались как побочные продукты реакции. Интересно отметить, что углеводород RR' образовался с большим выходом, когда в реакцию вводили галогенпроизводные аллильного, бензильного типов

или с третичным радикалом $R^{\cdot-4}$. Такой же эффект, как будет показано ниже, наблюдается и в соответствующих реакциях натрий- и литий-органических производных, где выходы углеводородов RR' достигают 70—98%⁵⁻⁹. Эти результаты трудно объяснить с позиций радикального механизма, так как несомненно выход радикала из клетки должен повышаться с увеличением его стабильности. Действительно при $R=Ph_3C$ в реакциях всегда наблюдается образование большого количества трифенилметильного радикала или перекиси тритила¹⁰⁻¹⁴. Например, выход тетрафенилметана в реакции Ph_3CCl с $PhMgBr$ составлял обычно 0,5—5%¹⁰, и только специально подбирая условия (температуру, растворитель, порядок прибавления реагентов), удалось повысить выход до 12%*. Замена фенилмагнийбромида на соответствующий иодид привела к образованию только трифенилметильного радикала и дифенила (не обнаружено даже следов Ph_4C)¹¹. Выход тетрафенилметана в реакции $PhMgBr$ с эфирами трифенилкарбинола Ph_3COR ($R=Me, Et, Ph$) достигал 10—12% для первых двух радикалов и составлял более 20% в реакции с фениловым эфиром при 150°. Последняя реакция протекала наиболее легко, но снижение температуры до ~35° привело к образованию только перекиси трифенилметила¹⁰. Однако следует заметить, что даже с трифенилметилгалогенидами получаются исключительно высокие выходы продуктов реакции Вюрца, если в реакцию вводятся бензильные или метильные) реагенты Гриньяра^{1, 2, 15, 16}.

В некоторых ранних работах при действии $RMgX$ на $R'X$ наблюдали только образование R'_2 . Так, по данным¹⁷, в реакции фенилмагний-бромида с β -хлорметилнафталином единственным обнаруженным продуктом явился симметричный ди(β -нафтил)этан. Аналогичный результат был получен Фьюзоном¹⁸, который из реакции метилмагнийбромида с орто-цианбензилбромидом выделил соответствующий дibenзил (o - $CNC_6H_4CH_2)_2$. На основании этого автор предположил, что реагент Гриньара способствует радикальному превращению $R'X$.

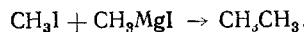
Все ранние работы страдали одним недостатком — отсутствием полного анализа продуктов, и, прежде всего, потерей летучих углеводородов. По-видимому, впервые этот недостаток был преодолен Фьюзоном¹⁹, который подробно проанализировал продукты реакции $MeMgI$ с бензилгалогенидами ($Hal=Cl, Br, I$) и показал, что кроме этилбензола и дibenзила, которые были обнаружены и другими авторами¹⁻⁴, в реакциях образуется этан, причем в эквимолекулярных количествах с дibenзилом. Отметим, что выход этилбензола значительно уменьшался в ряду $PhCH_2Cl > PhCH_2Br > PhCH_2I$ (~ в 2,5 раза при переходе от хлорида к иодиду); при этом количества этана и дibenзила увеличивались, хотя и не так значительно (~ на 20%). Эти результаты можно объяснить как с позиций механизма SET, т. е. изменением легкости восстановления связи C—Hal в этом ряду, так и протеканием двух последовательных реакций — обмена и реакции Вюрца, поскольку возможность осуществления обменных процессов также возрастает при переходе от хлорида к иодиду. Сам автор, однако, считал, что обменная реакция не имеет отношения к образованию этана, поскольку для случая хлористого бензила он показал, что в продуктах реакции отсутствует хлористый метил



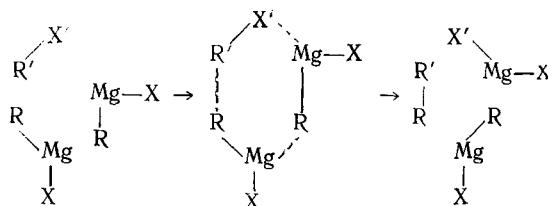
и, кроме того, в реакции иодистого метила с CH_3MgI этан образуется

* Гильман¹⁵ обнаружил в этой реакции образование 47,7% *n*-фенилтрифенилметана (который не был обнаружен другими авторами), что несомненно подтверждает присутствие Ph^{\cdot} в системе.

с выходом только 21%:



Возможность радикального механизма была рассмотрена в работе Гилмана²⁰, обнаружившего, что реакция бензидрилмагнийбромида с диметилсульфатом приводит почти к количественному образованию тетрафенилэтана. Однако в книге, посвященной химии магнийорганических соединений²¹, Хараш, отмечая возможность радикального пути реакции Вюрца, высказывает мнение, что этот путь, по-видимому, реализуется редко. Аргументом при этом служило отсутствие статистического распределения углеводородов в продуктах реакции RR' , R_2 , R_2' , или соответствующих продуктах диспропорционирования RH , $\text{R}(-\text{H})$, $\text{R}'\text{H}$, $\text{R}'(-\text{H})$. Отметим, что с точки зрения механизма SET этот аргумент выглядит неубедительно, поскольку отношение между выходом продуктов рекомбинации и выходом радикалов из клетки может варьировать в широких пределах в зависимости от стабильности радикалов и условий реакции. В качестве второго аргумента Хараш приводит тот факт, что в действительно радикальных процессах, которыми считались реакции $\text{R}'\text{X} + \text{RMgX}$ в присутствии солей переходных металлов, образуются совершенно другие продукты. И наконец, основной аргумент — достаточно высокие выходы углеводородов RR' , наблюдаемые при $\text{R} = \text{PhCH}_2$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, CH_3OCH_2 и т. д., то есть в тех реакциях, где должны были бы образовываться достаточно устойчивые радикалы*. Хараш предположил, что нет единого механизма, объясняющего все наблюдаемые случаи реакций; наиболее общим он считал тримолекулярный «пуш-пульный» механизм.



Точку зрения, согласно которой в зависимости от структуры реагентов и условий реакции может происходить изменение ее механизма, подвергли сомнению Гоух и Диксон²², исследовавшие кинетику реакции бромистого аллила с рядом магнийорганических соединений. По своей реакционной способности RMgX располагались в следующий ряд:

RMgX	PhMgBr	n-BuMgCl	втор-BuMgCl	трет-BuMgCl
$K_{\text{отн. 25}^\circ}$	1	2,71	22,6	107

По мнению авторов, наблюдаемый порядок изменения реакционной способности, а также применимость уравнения Тафта с $\rho = -1.9$, образование 2,2,3,3-тетраметилбутана в реакции с *трет*-BuMgCl и сигнал ЭПР, обнаруженный в реакции с *н*-BuMgCl (хотя выход *н*-BuCH₂—CH=CH₂ составлял 90%), свидетельствуют о механизме SET.



* Отметим, что для всех перечисленных радикалов, так же как для CH_3 , характерно отсутствие β -атома водорода.

Заключение о радикальном механизме реакции фенилмагнийиодида с иодбензолом основывалось на наблюдении метки в продуктах реакции при использовании в качестве растворителя дейтеробензола (в смеси с эфиром)²³.

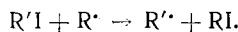
Как доказательство механизма SET, авторы²⁴ рассматривают состав продуктов, образующихся при взаимодействии фенилмагнийбромида и бензилмагнийхлорида с рядом арилалкильных хлоридов, поскольку по данным Гилмана¹⁵ в этих системах не происходят обменные процессы.

Выходы в %						
R'X	RMgX	RR'	R'R'	RR	RH	
PhCH ₂ Cl	PhMgBr	56	6	4	12	
(Ph) ₂ CHCl	»	60	6	6	10	
Ph ₃ CCl	»	46	5	4	10	
Ph ₃ CCl	PhCH ₂ MgCl	55	5	15	—	

С радикальным характером реакции согласуется и наблюдаемый ряд реакционной способности Ph₃CCl > Ph₂CHCl > PhCH₂Cl, PhCH₂MgX > PhMgX, который совпадает с увеличением стабильности радикалов R и R'. Подобный механизм для реакции фенилмагнийбромида с трифенилбротметаном предложен и в работе¹⁵⁶ на основании анализа состава продуктов. При проведении реакции в диэтиловом эфире в реакционной смеси обнаружены: трифенилкарбинол, трифенилметан, дифенил, этилбензол, α -фенилэтиловый спирт, а в присутствии кислорода — перекись трифенилметила.

Наконец, в последние годы получено подтверждение того, что даже в реакциях алкилмагнийгалогенидов с «простыми» галоидными алкилами образуются алкильные радикалы. Об этом свидетельствуют полученные данные по ХПЯ продуктов реакции. Так, Уорд с сотр.²⁵ наблюдали ХПЯ в продуктах реакции трет-бромистого бутила с трет-бутилмагнийхлоридом и *n*-иодистого бутила с *n*-бутилмагнийхлоридом в ТГФ. Первая реакция приводит к образованию изобутилена (6%), изобутана (39%) и тетраметилбутана (6%), причем поляризованными оказались винильные протоны изобутилена и бутена-1 и метильные протоны изобутана, что предполагает образование трет-бутильного и *n*-бутильного радикалов*.

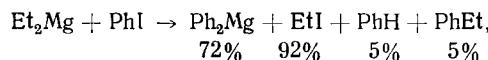
Аналогичным образом наблюдалась ХПЯ в продуктах реакции диэтилмагния с иодистым этилом и иодистым изопропилом в ТГФ²⁶. В основном образовывались продукты диспропорционирования радикалов R и R' — этан, этилен, пропан, пропилен и только небольшие количества продуктов рекомбинации. Поляризованными оказывались также исходные иодиды, что, по мнению авторов, связано с эстафетной передачей радикала в цепном процессе.



Авторы считают, что обменные процессы вряд ли могут быть ответ-

* Недавно вышедшая работа Уорда с сотр.¹⁵⁵ заставляет думать, что даже небольшие примеси переходных металлов, содержащиеся в магнии, могут существенно изменить характер реакции RMgX с R'X и стимулировать развитие радикального направления реакции. Авторы показали, что скорость реакции изо-PrMgBr с изо-PrBr, приводящей к пропану и пропилену, резко увеличивается при добавлении брома, причем этот эффект больше в случае использования магния меньшей степени чистоты (99,9 вместо 99,998%); одновременно наблюдается значительная поляризация в продуктах реакции. Предполагается, что катализ осуществляется окисленной формой металла, например, за счет галогена, содержащегося в R'X. Отметим, что в таком варианте мы имеем дело не с реакцией Ворца, а с реакцией Хараша. Однако пока не ясно, насколько такие примеси могут искажить рассмотренные выше результаты.

ственны за наблюдалась поляризацию галогенида, так как в случае реакций изо-РІ с Et_2Mg реакция обмена привела бы к образованию заметного количества иодистого этила, чего в условиях ЯМР-эксперимента не наблюдалось. Однако реакция диэтилмагния с иодбензолом в основном происходила как обменный процесс:



Выход этилбензола во времени возрастал за счет конденсации Ph_2Mg с EtI .

Соображения относительно механизма, включающего SET, для реакции с участием ArHal (реакция Вюрца — Фиттига), были высказаны авторами²⁷ на основании регистрации методом ЭПР анион-радикалов в реакции фенилмагнийбромида и фениллития с нитрозамещенными галогенбензолами.

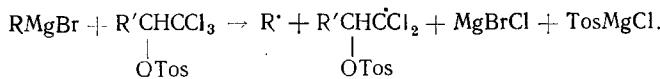
Если рассматривать результаты реакции с позиций механизма SET, то очевидно, что соотношение между продуктами рекомбинации радикалов и продуктами, возникающими в результате их выхода из клетки, должно несомненно зависеть от структуры радикала, а также стабильности отдельных компонентов ион-радикальной пары. С таких позиций можно проанализировать, например, реакцию 1-адамантилбромида с рядом магнийорганических соединений RMgX ²⁸. В случае, когда $\text{R}=\text{Me}$, реакцию Вюрца удалось осуществить с выходом 83%, но выход резко падал для $\text{R}=\text{PhCH}_2$ и становился равным нулю при R-трет-Ви, где с выходом 84% образовался адамантан. Однако существует альтернативное объяснение, которого придерживаются и авторы²⁸, что с изменением радикала в RMgX изменяется механизм реакции.

Интересно, что в реакции 7,7-дигромноркарана с метилмагнийбромидом в ТГФ с хорошим выходом получен монохромноркаран²⁹, что позволяет в подобных системах использовать RMgX в качестве восстановителя в препаративных целях.

Здесь же уместно рассмотреть реакцию магнийорганических соединений RMgBr ($\text{R}=\text{Ph}$, PhCH_2 , $n\text{-Bu}$) с трихлорметилкарбонилтозилатами $\text{R}'-\overset{\text{O}}{\underset{\text{Tos}}{\text{CH}}} \text{CCl}_3$ ($\text{R}'=\text{Alk}$ или Ar) в эфире, для которой предложен свободно-

Оtos

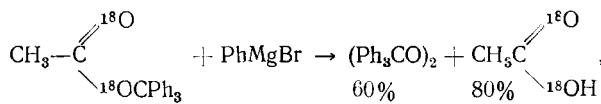
радикальный механизм³⁰. В реакции образуется смесь продуктов, состав которой для каждого конкретного случая зависит от природы RMgBr и тозилата. Например, при $\text{R}=\text{R}'=\text{Ph}$ продуктами являются β,β' -дихлорстиrol (78%), бензол (64%), стирол (42%), α -фенилдиэтиловый эфир (13%). В случае бензилмагнийбромида соответствующий эфир не обнаружен, однако дибензил образуется с количественным выходом. Авторы считают первой стадией реакции перенос электрона:



Все наблюдаемые продукты объяснены дальнейшими превращениями этих радикалов (в том числе их взаимодействием с эфиrom). Кажется не менее вероятным образование в первоначальном акте реакции радикала $\text{R}'\overset{\text{O}}{\underset{\text{Tos}}{\text{CH}}} \text{CCl}_3$, превращения которого (наряду с $\text{R}'\cdot$), естественно, должны привести к такому же составу продуктов.

Механизм, включающий стадию переноса электрона, предложен и для необычно протекающей реакции фенилмагнийбромида с тритилацетатом в эфире³¹. Использование ацетата, меченного ^{18}O , показало, что

вся метка переходит в уксусную кислоту



т. е. реакция происходит с разрывом связи $\text{O}-\text{CPh}_3$. Кроме перекиси тритила и уксусной кислоты, в продуктах реакции обнаружены ацетофенон (14%), бензофенон (12%), трифенилметан (23%), дифенил (23%), трифенилкарбинол ($\sim 5\%$).

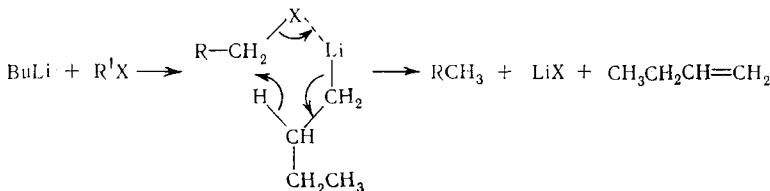
III. РЕАКЦИИ С НАТРИЙ- И ЛИТИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Приблизительно тот же путь развития представлений о механизме прошла классическая реакция Вюрца RNa или RLi с $\text{R}'\text{X}$. В 1927 г. Марвелл, Хагер и Коффман³², исследуя взаимодействие бутиллития с разнообразными галогенпроизводными, показали, что выход RR' в зависимости от природы $\text{R}'\text{X}$ изменяется в очень широких пределах. Во многих случаях наряду с RR' были выделены углеводороды типа $\text{R}'\text{R}'$. Так, в реакции с α -бромстиролом наряду с 1-фенилгексеном-1 получен *транс*, *транс*-1,4-дифенилбутадиен-1,3. Авторы полагали, что он образуется из радикала $\text{PhCH}=\text{CH}_2$, а не в результате процессов обмена и последующей рекомбинации. Этот вывод основан на том, что практически со всеми $\text{R}'\text{X}$ реакция сопровождалась появлением окраски (особенно сильной в случае α -бромстирола и трифенилхлорметана), которая исчезала к концу реакции. При взаимодействии с Ph_3CCl наряду с 1,1,1-трифенилпентаном получена перекись тритила. Неожиданный результат, который трудно объяснить различиями в структуре $\text{R}'\text{X}$, был получен в реакции бутиллития с изомерными бромтолуолами. Для $n\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ продукт реакции Вюрца получен с 76%-ным выходом, однако *мета*- и *ортого*-изомеры дали практически количественный выход толуола.

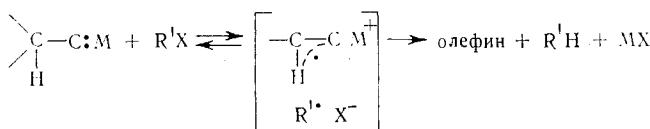
Отметим, что в ранних работах по изучению реакции Вюрца, так же как в работах, опубликованных значительно позже цитируемой, неоднократно наряду с продуктом рекомбинации RR' наблюдали образование продуктов диспропорционирования RH , $\text{R}'\text{H}$, $\text{R}(-\text{H})$, $\text{R}'(-\text{H})$ и (или) симметричных углеводородов R_2' и R_2 , однако возможность радикального пути в них или не обсуждалась или исключалась, часто априорно. Например, Мортон с сотр.³³ указывали, что все продукты рекомбинации и диспропорционирования в реакциях $\text{R}'\text{X}$ с RNa можно объяснить, не прибегая к предположению о существовании радикалов (хотя полностью возможность свободно-радикального пути они не исключали). Кстати, основанием для заключения о том, что углеводороды RH и $\text{R}(-\text{H})$ образуются не в результате диспропорционирования радикалов, послужил им тот факт, что в исследованных реакциях выход RH , как правило, значительно превышал выход $\text{R}(-\text{H})$. Многие другие авторы также придерживаются мнения об ионной природе механизма реакции Вюрца (см., например,^{7, 34-38}). Существенным аргументом при этом служат стереохимические данные, рассматриваемые ниже.

Отстаивая ионный механизм реакции, Истхэм и Гибсон³⁹ показали, что образование алкана RH и алкена $\text{R}(-\text{H})$ еще не доказывает существования радикала R' , т. е. является результатом не его диспропорционирования, а гидридного восстановления $\text{R}'\text{X}$ β -водородом молекулы RM . В изученной ими реакции бутиллития с 2-бромоктаном в гексане образуются октан (66%) и додекан (32%), а с бромциклогексаном — циклогексан (56%), бутилциклогексан (32%) и циклогексен (5%). В этих условиях до алканов восстанавливались и другие галогенпро-

изводные — 1- и 2-хлороктаны, 1-хлоризопентан, 4-хлоргептан, фтор- и хлорциклогексаны. Используя бутиллитий, меченный в β -положении тритием, авторы получили тритированный циклогексан, что дало им возможность предположить механизм восстановления галогенпроизводных β -гидридным атомом бутиллития:

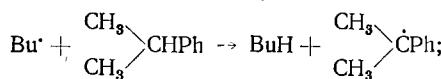


Однако, с нашей точки зрения, гидридное перемещение также может происходить как постадийный процесс, включающий стадию переноса электрона:



Это заключение основано на наблюдении ХПЯ метинового протона трифенилметана в реакции Ph_3CX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4$) с норм- или втородибутилртутью, а также триэтилсиланом. В таком случае полученные результаты не исключают механизма SET. Такой механизм, как нам кажется, может быть привлечен для объяснения легкости восстановления с помощью гидридов металлов связи $\text{C}-\text{Hal}$ с галогеном в голове моста⁴¹. Отметим, что авторы⁴¹ предполагают, что реакция осуществляется в результате катионоидного отрыва галогена и протонирования растворителем образующегося карбаниона.

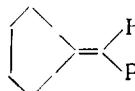
Некоторые доказательства образования радикалов в реакции Вюрца получены Брайс-Смитом⁴². В качестве ловушки бутильных радикалов, образующихся в реакции бутильных производных лития и натрия с бутилгалогенидами, он использовал кумол:

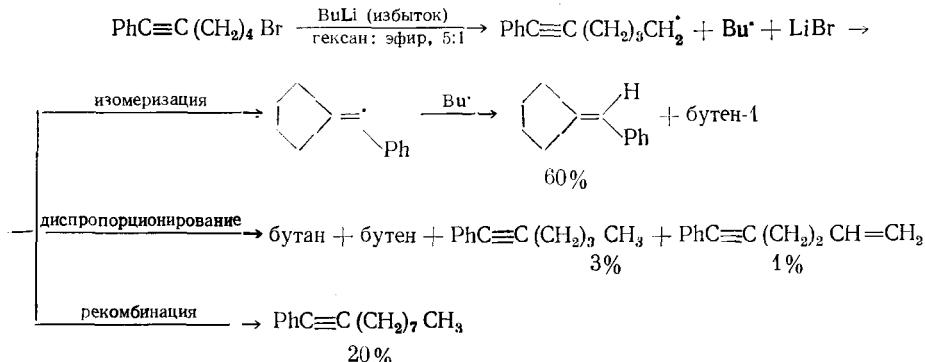


образующийся радикал при этом димеризуется в 2,3-диметил-2,3-дифенилбутан.

Перенос электрона в качестве первой стадии реакции Вюрца рассматривается в работе⁹. Авторы показали, что 2-бромоктан с аллиллитием в Et_2O или ТГФ (0°) образует с выходом 87—95% соответствующий углеводород RR' , лишь в следовых количествах октан и октен и 7,8-диметилтетрадекан. Добавка кумола не оказывает влияния на реакцию. Однако взаимодействие этого же бромида с этил- или *n*-пропиллитием (0 или 35°) приводит к образованию смеси углеводородов $\text{R}'\text{H}$, $\text{R}'(-\text{H})$, RR' , $\text{R}'\text{R}'$ в соотношении $(0,6-0,9):(0,6-0,9):1,0:(0,5-0,6)$. При добавлении кумола образуется $\sim 8\%$ дикумила. Наблюдаемые продукты, по мнению авторов⁹, образуются путем рекомбинации или диспропорционирования радикалов R' и R'' , возникающих в первичном акте реакции.

Иногда вопрос о возможности радикального механизма приобретает особый интерес, как например в случае реакции $\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)\text{Br}$ с

BuLi, приводящей к продукту циклизации  ^{43, 44}. Десси и сотр.⁴³ предполагали, что продукт образуется в результате анионной циклизации соответствующего литийорганического соединения $\text{PhC}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{Li}$, возникающего в ходе обменной реакции. Уорд⁴⁴ приводит убедительные данные в пользу радикального характера циклизации:



Аналогичные результаты получены с этил- и трет-бутиллитием.

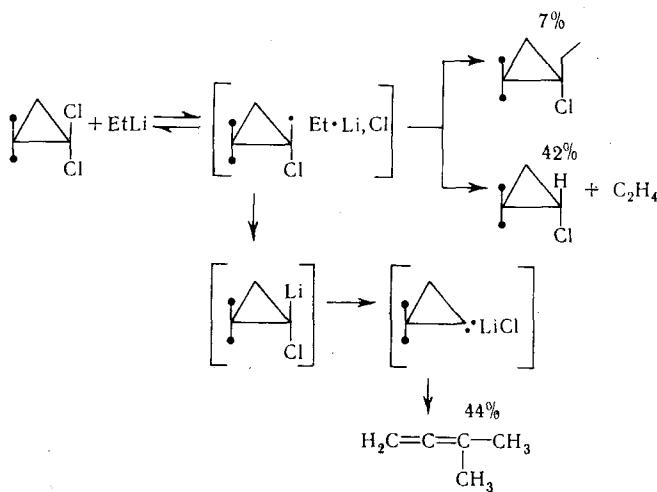
Непосредственное наблюдение радикалов методом ЭПР в реакции EtLi с трифенилхлорметаном осуществлено Шиловым и др.⁴⁵. Концентрация трифенилметильных радикалов превышала равновесную, что, несомненно, свидетельствовало о механизме SET. Из этильного радикала образовывались этан и этилен; однако отсутствие дейтерия в этане при проведении реакции в дейтерированном растворителе заставило авторов предположить, что этот радикал не существует в виде кинетически независимой частицы, а образует комплекс с EtLi, в котором и происходит диспропорционирование. Уорд⁴⁶ связывает процесс комплексообразования с агрегатным состоянием литийорганических соединений в растворе.

Доказательство образования радикалов в первичном акте реакции в случае простых галоидных алкилов получены Дьячковским и Шиловым⁴⁷ при изучении реакции этиллития с иодистым этилом, продуктами которой были этан, этилен и бутан, причем этилен, по мнению авторов, образуется при диспропорционировании радикала R^\bullet в клетке. Относительный выход этана уменьшался при проведении реакции в декалине с добавками антрацена, а также в бензоле и толуоле, которые, как известно, способны взаимодействовать с алкильными радикалами. Еще больше относительный выход этана падает при добавлении к декалину α -метилстирола (\sim в 10 раз по сравнению с выходом C_2H_6 в чистом декалине). При проведении опытов в дейтерированных растворителях обнаружен монодейтероэтан: в C_6D_6 —2,3%, в C_6D_{12} —3, в $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ —5,6%.

Радикальный механизм может быть также рассмотрен для обменной реакции RLi с $\text{R}'\text{X}$. Известно, что обменная реакция PhI с RLi , где R — алкилы, циклоалкилы, алкенилы, арилы, была использована Эппелквистом⁴⁸ для оценки относительной стабильности различных RLi (т. е. стабильности карбанионов), и данные по положению равновесия в этих системах послужили одним из методов определения величин pK_a для CH-кислот⁴⁹. Высказывалось предположение, что реакция является электрофильным процессом. Согласно Виттигу⁵⁰, основным аргументом служила легкость осуществления этой реакции с бромпроизводными

бициклических соединений, содержащих бром в голове моста, например, в случае бромтриптицена, где затруднены или даже невозможны реакции S_N2 и S_N1 . По мнению Виттинга, электрофильной атаке предшествует нуклеофильная атака R^- на бром, который при этом расширяет свою электронную оболочку до децета. Представлений о гетеролитическом характере обменных процессов придерживаются и другие авторы⁵¹. Однако легкость обмена в таких системах не противоречит и радикальному механизму, включающему SET.

Доказательства радикального характера обменной реакции были получены с помощью изучения ХПЯ^{52–57}. Так, Уорд и Лодлер⁵² наблюдали поляризацию протонов в бутене-1 и изобутилене, образующихся в реакции n -бутиллития и трет-бутиллития с бромистым бутилом в гексане. Образующийся октан, вероятно, также поляризован, но наблюдение затруднено наложением сигналов растворителя и реагентов. В почти «чистой» реакции обмена этиллития с иодбензолом⁵³ поляризованы метиленовые протоны в образующемся с 80%-ным выходом иодистом этила. Аналогичные результаты получены при изучении реакции иодистого этила с этиллитием (бензол, 40°), где наблюдалась поляризация метильных и метиленовых протонов иодистого этила, образующегося в ходе обмена⁵³. В реакции n -BuLi с втор-иодистым бутилом были поляризованы оба иодида (втор-BuI и n -BuI) в силу обратимости реакции. Подобная же ситуация наблюдалась в обратной реакции обмена — втор-бутиллития с n -иодистым бутилом⁵³, а также в реакции n -бутиллития с n -иодистым бутилом и иодистым изопропилом, где поляризованными оказались винильные протоны пропена и бутена-1⁵⁴. Отметим, что ни в одной реакции не наблюдалась поляризация протонов в молекуле литийорганического соединения, что согласуется с данными Шилова и др.⁴⁵ по отсутствию этильных радикалов в реакции этиллития с трифенилхлорметаном. Положительная ХПЯ наблюдалась в продуктах реакции этиллития с 1,1-дихлор-2,2-диметилциклопропаном⁵⁸, в 3-метил-



бутадиене-1,2 и 1-хлор-2,2-диметилпропане. Известно несколько случаев наблюдения ХПЯ в продуктах собственно реакции Вюрца (RR'), например в реакции этиллития с α,α' -дихлортолуолом⁵⁹. Этот пример интересен тем, что на нем была продемонстрирована зависимость наблюдаемой поляризации α -хлор- α -фенилпропана от приложенного магнитного поля. В реакции иодистого метила с натрием в ДМЭ (диметоксисэтан) образо-

вался поляризованный этан, что дало авторам⁶⁰ возможность рассматривать реакцию CH_3I с CH_3Na как радикальную; однако обнаружить поляризацию циклобутана в аналогичной реакции 1,4-диiodбутана с натрием не удалось.

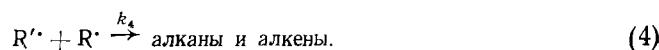
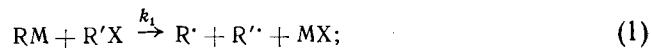
Наблюдали ХПЯ ^{19}F в продуктах реакции *n*-бутиллития с *n*-фторбензилхлоридом^{56, 57} и с пентафторбензилхлоридом⁵⁷; продуктами реакций в обоих случаях были соответствующие симметричные дифенилэтаны и фенилпентаны (соотношение продуктов $\text{R}'_2 : \text{RR}' = 1 : 5$ для первой реакции и $1 : 6$ для второй, как следует из спектров ЯМР), причем для обоих продуктов наблюдалась интенсивная поляризация⁵⁶. В реакции BuLi с *n*- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$ обнаружен *n*-нитробензильный радикал⁵⁷.

Не совсем понятный результат был получен в работе Уорда⁴⁶, который показал, что в реакции обмена в системе *трет*- BuLi —*n*- BuI при -70° поляризация не возникает, а при повышении температуры в продуктах рекомбинации и диспропорционирования наблюдается ХПЯ. Однако в системе EtLi —*изо*- PrI при 40° поляризованы оба иодида, EtI и *изо*- PrI , что несомненно связано с обменным процессом, который Уорд в соответствии со схемой Рассела (см. ниже) изображает как взаимодействие R^* и $\text{R}'\text{I}$.

Наблюдение поляризации практически всех продуктов, образующихся при взаимодействии RLi с $\text{R}'\text{X}$ (обмен металл—галоген, «нормальная» реакция Вюрца, образование продуктов диспропорционирования радикалов), позволяет все эти процессы описать в терминах механизма SET.

Общее значение такому механизму придает Расселл⁶¹, которому удалось показать, что одноэлектронный перенос может осуществляться в реакции Вюрца (и обмена) даже в том случае, когда выход RR' достаточно высок. Исследуя реакцию RLi с $\text{R}'\text{X}$ методом ЭПР с применением проточной системы, позволяющей проводить детектирование через $\sim 0,03$ сек после смешения реагентов, Расселл получил непосредственное доказательство первичного образования радикалов. В реакциях *n*-бутиллития с $\text{R}'\text{I}$ ($\text{R}'=\text{Et}$, *n*- Pr , *n*- Bu , *n*- Oct , *трет*- Bu , были обнаружены только радикалы R'^* , которые возникают раньше, чем происходит обмен металл—галоген, т. е. из молекулы иодида. Однако для некоторых бромидов и PhCH_2Cl в спектре зарегистрирован только сигнал *n*-бутильного радикала, а в реакции *втор*- BuLi с EtBr и *n*- BuLi с CH_3I обнаружены оба возможные радикала.

По мнению Расселла, наблюдаемые результаты лучше всего согласуются со следующей схемой:



От соотношения скоростей стадий (2) и (3) зависит, какой радикал будет наблюдаться в спектре. Скорости же, естественно, определяются природой радикалов R^* , R'^* и аниона X^- . В случае иодидов ($\text{R}=\text{Bu}$, $\text{R}'=\text{Et}$, Pr) скорость стадии (2) превышает скорость (3) и наблюдались радикалы R'^* . При $\text{X}=\text{Br}$, Cl скорость этой стадии уменьшается и

наблюдается либо только R^{\cdot} либо смесь R^{\cdot} и R'^{\cdot} * ($k_2 \approx k_3$). В случае аллилбромида в спектре проявляются только аллильные радикалы. Расселл указал, что реакции (2) и (3) представляют собой возможный механизм обмена $M - Hal$. Однако автор не исключает возможности некоторой доли гетеролитического процесса в подобных реакциях.

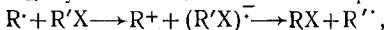
Из приведенных примеров видно, что состав образующихся продуктов зависит от природы R , R' , X и M . В существенной мере результат реакции определяется природой растворителя. В уже упомянутой работе Истхэма и Гибсона³⁹ показано, что в неполярной среде — гексане — бутиллитий реагирует с $R'X$ по механизму гидридного восстановления, однако уже в эфире идет обычная реакция Вюрца. Изменение направления реакции в зависимости от природы растворителя иллюстрирует работа⁶³ по изучению реакции бутиллития с хлористым бензилом. В гексане и эфире авторы наблюдали образование *n*-алкилбензола и дibenзила, а в ТГФ — *транс*-стильбена (20%). Существенно больший выход продукта димеризации RR' в реакции Вюрца наблюдался в бензоле по сравнению с эфиром⁶⁴.

Однако обычно увеличение полярности растворителя приводит к увеличению выхода продукта реакции Вюрца. Так, в недавно опубликованной работе⁶⁵ показано, что в смеси гексан : ТГФ = 1 : 5 реакция *n*-бутил- и *n*-октиллития даже с арилгалогенидами дает хорошие выходы углеводородов RR' .

Традиционно принято считать, что увеличение полярности связи $C - M$ под действием растворителя облегчает гетеролитический процесс, о чем свидетельствует увеличение выхода RR' , и что под влиянием растворителя радикальный механизм может измениться на гетеролитический^{45, 66–68}. Так, авторы работы⁶⁶ детально изучили реакцию бутилмагнийиодида с $R'X$ в кумоле или высших парафиновых углеводородах и показали, что во всех случаях образуются углеводороды RH , $R'H$, $R(-H)$, $R'(-H)$, а в кумоле кроме того наблюдается образование значительных количеств дикумила. При переходе к ДМЭ картина резко меняется. В среде ДМЭ легко вступают в «нормальную» реакцию Вюрца простейшие $RMgX$ и $R'X$, для которых даже в эфире эта реакция не характерна. Авторы считают, что при переходе от углеводородных растворителей к ДМЭ механизм реакции магнийорганических соединений с $R'X$ изменяется от радикального к гетеролитическому.

Здесь же следует отметить, что обменная реакция $R'X + RM \rightarrow R'M + RX$, хорошо известная для более реакционноспособных литийорганических соединений, в ряду магнийорганических соединений в целом считается нехарактерной и протекает лишь при очень большой разности в электроотрицательностях радикалов R и R' ²¹. Однако в среде сильно сольватирующих растворителей такой обмен радикалами имеет место и для простейших алкил- или арилмагнийгалогенидов и галоидных алкилов⁶⁷. Например, для реакции *n*- $C_5H_{11}MgBr$ с CH_3I степень обмена изменяется от 5,7% (1 час, 0°, эфир) до 38% в ДМЭ. Поскольку легкость обмена облегчается с увеличением сольватирующей способности растворителя, авторы рассматривают эту реакцию, как гетеролитическую. Однако нельзя исключить предположение, что под влиянием растворителя изменяется не только ионность связи $C - M$, но и способность металлоорганического соединения выступать в качестве донора.

* Вопрос о механизме реакции $R^{\cdot} + R'X$ также можно рассматривать с различных точек зрения: как реакцию S_n2 у атома галогена или как реакцию восстановления



которая, естественно, легче протекает в случае иодидов. Полученные данные согласуются с результатами Эванса и Шварца⁶², показавших, что Me отрывается от MeI в $7 \cdot 10^3$ раз быстрее, чем от $MeBr$. То же самое относится и к реакции $R^{\cdot} + RLi$.

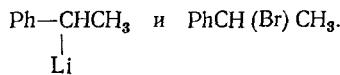
электрона. С точки зрения унифицированного механизма SET, влияние растворителя на состав продуктов (но не на скорость реакции) должно проявляться не в результате изменения характера разрыва связи C—M, а за счет изменения природы «клетки», заключающей образующуюся ионрадикальную пару. К сожалению, пока ничего не известно о природе этой клетки и о ее влиянии на стабильность ион-радикальной пары.

Итак, в последние годы, особенно после появления данных по ХПЯ и работы Рассела⁶¹ по обнаружению радикалов в реакции простых галогенных алкилов с алкиллитием, наметилась тенденция рассматривать и реакцию обмена и реакцию Вюрца с позиций радикального механизма. Однако, как нам кажется, вывод о едином механизме всех процессов с включением стадии SET может оказаться поспешным. К этому заключению приводит, прежде всего, анализ стереохимических данных.

IV. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ ОБМЕНА И ВЮРЦА

Прежде всего остановимся на результатах, полученных при изучении стереохимии реакции обмена. К сожалению, стереохимия таких процессов, происходящих у тетраэдрического ненапряженного атома углерода, практически не изучена. По-видимому, единственным известным стехиометрическим результатом для реакций такого рода является частичное сохранение конфигурации, полученное Летзингером для системы *втор*-бутиллитий — оптически активный 2-иодоктан⁶². Лишь при проведении этой реакции при -70° (смесь петролейный эфир — эфир) автору⁶³ удалось получить оптически активный 2-литийоктан, однако при повышении температуры до 0° он терял оптическую активность (кислота после карбонизации получалась полностью рацемической).

Не исключено, что именно рацемизацией металлоорганических соединений, образующихся в результате обмена M—Hal, объясняется образование рацемических продуктов RR' в реакциях R'Hal с простыми алкильными производными металлов (см. ниже), особенно если учесть, что реакции часто проводятся при довольно высоких температурах (0° и выше). Например, Виттиг⁷⁰ в реакции оптически активного α -бромэтилбензола с фениллитием в эфире получил практически неактивный 2,3-дифенилбутан, образование которого он объясняет обменной реакцией бромида с PhLi и последующей реакцией Вюрца между



Таким образом, в принципе реакция обмена может происходить с сохранением конфигурации. Возможность сохранения конфигурации в реакциях обмена M—Hal подтверждается и тем фактом, что обмен легко происходит между 1-бромтриптиценом и бутиллитием (с образованием 1-литийтриптицина)⁵⁰, т. е. в системе, где сохранение конфигурации предопределется строением R'X и где невозможны процессы типа $S_{N}2$, протекающие с обращением конфигурации.

Более стабильными являются литийорганические производные винильного и циклопропильного рядов, поэтому естественно, что в этих случаях стереохимия обмена M—Hal изучена подробнее. Ни в одном случае выделения и отнесения конфигурации литийорганических соединений не проводили, а о стереохимическом протекании реакции судили по конфигурации продуктов их превращения, например, после проведения карбонизации, обмена Li—H, расщепления HgCl₂, I₂ или Br₂ и т. д. (предполагается, что все эти реакции принадлежат к реакциям типа $S_{E}2$ и протекают с сохранением конфигурации). Такое изучение показало,

ТАБЛИЦА 1
Стереохимические результаты реакции $RLi + R'X$

RLi	$R'X$	Стереохимический результат	Ссылки на литературу
втор-BuLi	2I-C ₈ H ₁₇	20% сохранения, 80% рацемизации	69
н-BuLi	цис- и транс-n-ClC ₆ H ₄	сохранение	72
»	цис- и транс-PhCH=С(Br)Ph	сохранение	73, 74
»	цис- и транс-	сохранение	75
		сохранение	75
		сохранение	76
	CH ₃ I	90% сохранения	71
	PhBr	85% сохранения	71

ТАБЛИЦА 2
Стереохимические результаты реакции $RNa + R'X$

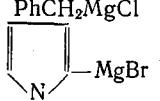
RNa	$R'X$	Выход RR' , %	Стереохимический результат	Ссылки на литературу
C ₂ H ₅ Na	2-BrC ₈ H ₁₇	25	97% рацемизации	35
н-C ₄ H ₉ Na		35	полная рацемизация	36
2-NaC ₈ H ₁₇		—	»	37
втор-C ₄ H ₉ Na		—	»	37
C ₂ H ₅ Na	2-ClC ₈ H ₁₇	—	обращение, 20% рацемизации	77
2-NaC ₈ H ₁₇	»	—	частичное обращение, точных отнесений конфигурации нет	37
Ph ₂ CHNa	PhCH(Cl)CH ₃	—	нет точных отнесений, но рацемизация незначительна	78
PhCH ₂ Na	втор-C ₄ H ₉ Br	65—69	74% обращения, 26% рацемизации	5
»	2-BrC ₈ H ₁₇	80	70% обращения, 30% рацемизации	5
CH ₂ =CHCH ₂ Na	»	83	79—81% обращения, 13—21% рацемизации	6
»	PhCH(Cl)CH ₃	—	обращение (точных отнесений нет)	79
NaCH(COOEt) ₂	2-BrC ₈ H ₁₇	—	обращение	34

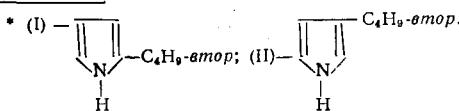
ТАБЛИЦА 3
Стереохимические результаты реакций $RLi + R'X$ и $R_2CuLi + R'X$

RLi или R_2CuLi	$R'X$	Выход RR' , %	Стереохимический результат	Ссылки на литературу
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	37	98% рацемизация	80
PhLi	$2\text{-BrC}_8\text{H}_{17}$	30	рацемизация	9
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Li}$	»	30	рацемизация	9
PhCH_2Li	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	58	100% обращения	7
»	$2\text{-BrC}_8\text{H}_{17}$	85	»	7
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$	»	68	108% обращения	
»	»	87—95	обращение	9
»	$2\text{-ClC}_8\text{H}_{17}$	59	92% обращения	7
»	$\text{PhCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	34—39	29—38% * обращения	7
Ph_2CHLi	$2\text{-ClC}_8\text{H}_{17}$	48	100% обращения	7
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Li}$	$2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	60	93% обращения	8
»	$2\text{-IC}_8\text{H}_{17}$		90% обращения	
PhCH_2Li	»		90—93% обращения	8
»	$2\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$		90—93% обращения	
Ph_2CuLi	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$		84—92% обращения	81
»	<i>цис</i> - и <i>транс</i> -бромстиролы	98	сохранение	81
$(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$	<i>транс</i> -бромстирол	81	сохранение	82
»	<i>цис</i> -бромстирол	»	сохранение	
»	<i>цис</i> -1-бром-4-трит-бутилциклогексан	45% <i>транс</i> - 41% <i>цис</i> -	нестереоспецифична	82

* Авторы считают, что низкий процент обращения может быть связан с металлизированием углеводорода RR' и рацемизацией карбаниона.

ТАБЛИЦА 4
Стереохимические результаты реакции $RMgX + R'X$

$RMgX$	$R'X$	Выход	Стереохимический результат	Ссылки на литературу
CH_3MgI	$\text{PhCH}(\text{Cl})\text{C}_2\text{H}_5$	—	рацемизация	83
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{MgBr}$	$2\text{-BrC}_8\text{H}_{17}$	78	79—87% обращения, 13—21% рацемизация	6
»	$\text{PhCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	—	небольшой процент обращения, точных отнесений нет	79
$\text{PhCH}(\text{MgCl})\text{CH}_3$	$\text{PhCH}(\text{Cl})\text{CH}_3$	—	рацемизация	84
PhCH_2MgCl	$2\text{-BrC}_8\text{H}_{17}$	17	91% рацемизации	6
	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	30% (I)* 12% (II)	100% обращения	85

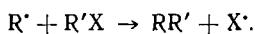


что все изученные реакции происходят с сохранением конфигурации (табл. 1); это свидетельствует против участия свободных радикалов в реакциях обмена. В пользу этого заключения свидетельствует и сохранение конфигурации в реакции обмена *цис*- и *транс*-изомеров циклогексильных производных лития с иодистым метилом и бромбензолом⁷¹.

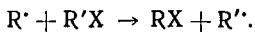
Рассмотрим теперь стереохимические данные, известные для реакций Вюрца с участием натрий-, литий- и магнийорганических соединений. Полученные данные приведены в табл. 2—4. Основные стереохимические

результаты табл. 2—4 можно суммировать следующим образом. Реакции натрий- и литийорганических производных бензильного и аллильного типов с $R'X$ протекают с преимущественным, а иногда и полным обращением конфигурации. Однако в случае соответствующих магнийорганических соединений значительно увеличивается процент рацемизации. Результатом же взаимодействия простых алкильных производных натрия и лития с RX' является рацемизация. Исключение составляет, по-видимому, только реакция дифенилкупратов лития с втор-бромистым бутилом, которая происходит на 84—92% с обращением конфигурации*⁸¹.

Из общих соображений можно ожидать, что стереохимическим результатом радикальных реакций будет являться рацемизация, возможно с частичным сохранением конфигурации. При этом сохранение конфигурации может быть обусловлено рекомбинацией радикалов в клетке или наличием некоторого барьера инверсии. И только в случае наиболее стабильных радикалов, обладающих достаточным барьером инверсии, можно ожидать преимущественного сохранения конфигурации. По-видимому, именно этим объясняется наблюдаемое сохранение конфигурации в реакции бромпроизводных винильного ряда с диметил- или дифенилкупратами лития^{81, 82}. Естественно, что обращение конфигурации не может быть истолковано с точки зрения радикального механизма. Для этого следовало бы предположить, существование реакций S_N2 , результатами которых являлось бы обращение конфигурации и которые включали бы атаку R' на атом углерода



Между тем известно⁷⁹, что такие процессы, как правило, происходят у концевых атомов ($\text{Hal}, M(\text{I})$):



Именно такой стереохимический результат реакций RNa с $R'X$ заставил авторов³⁴ еще в 1958 г. заключить, что «почти нет сомнения в ионном механизме реакции».

Другой стереохимический результат — рацемизацию, наблюдавшуюся для многих реакций RLi или RNa с $R'X$ довольно просто истолковать с позиций радикального механизма. Однако в этом случае возможно и альтернативное объяснение, связанное с наличием обменных процессов $M — Hal$. Можно предположить, что с простыми алкильными соединениями лития и натрия обменные процессы происходят легче, чем в случае бензильных или аллильных производных, а именно с этим связано получение рацемических продуктов RR' (рацемизуются RLi или RNa , образующиеся в результате обмена, см. выше). С другой стороны, если считать, что обменные процессы происходят по радикальному механизму, то очевидно, что они должны сопровождаться «потерями», связанными с превращениями радикалов, вышедших из клетки. Действительно, выходы RR' крайне малы в реакциях $R'X$ с простыми алкильными производными лития и натрия, в то время как в случае аллильных и бензильных производных приближаются к количественным. Однако пока сделать какие-либо выводы чрезвычайно сложно, так как увеличение реакционной способности RM , так же как и $R'X$ (например, при переходе от хлоридов к иодидам), должно увеличить скорость обоих процессов (хотя, возможно, в различной степени).

* Разумеется, если механизм реакции Ph_2CuLi и простых RLi и RNa с $R'X$ одинаков.

С другой стороны, с позиций ионного механизма S_N2 трудно объяснить данные, полученные для реакции Вюрца с участием $RMgX$. Как известно, для магнийорганических соединений обменные процессы менее характерны, чем для литий- или натрийорганических соединений^{21, 67}. Тем не менее, стереохимическим результатом реакций с аллил- или бензилмагнийгалогенидами часто является преимущественная рацемизация даже в реакциях с такими $R'X$, которые не способны реагировать по механизму S_N1 , однако выходы RR' именно в этих реакциях наиболее высоки. Следует отметить, что данные по стереохимии реакции Вюрца с участием $RMgX$ ограничены всего несколькими примерами (см. табл. 4).

Из изложенного материала видно, что в рамках одного механизма невозможно описать реакцию Вюрца и реакцию обмена $M - Hal$, тем более, что изменение природы M , R , R' , Hal может изменять механизм процесса. Рассмотрим возможные механизмы реакции обмена и Вюрца в свете имеющихся данных (особенно стереохимических) для этих процессов.

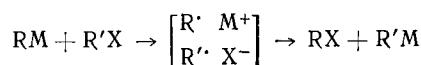
V. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ ОБМЕНА

1. Механизм, предложенный Виттигом для объяснения легкого обмена галогена, находящегося в голове моста⁵⁰, который включает нуклеофильную атаку на галоген (катионидный отрыв галогена) и который можно рассматривать как механизм электрофильного замещения у атома углерода в $R'X$:



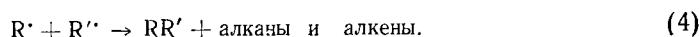
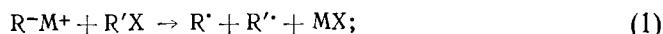
Стереохимическим результатом такого процесса должно быть сохранение конфигурации. Этот механизм часто, особенно в реакциях биметаллоорганических соединений с $R'X$, привлекается для объяснения сохранения конфигурации в реакциях обмена. Однако процессы обмена, как правило, сопровождаются образованием алканов и алkenов, которые невозможно объяснить в рамках такого механизма (если, конечно, процессы обмена и образования этих углеводородов имеют общую скорость-лимитирующую стадию).

2. Перенос электрона с образованием ион-радикальной пары, в которой может происходить перераспределение радикалов:



С позиций этого механизма легко объяснить образование алканов (RH , а также R_2 и R_2') и алkenов за счет выхода радикалов R^\cdot и R''^\cdot из клетки. Если представить, что процесс перераспределения радикалов осуществляется в клетке, то тем самым можно объяснить наблюдаемое сохранение конфигурации. Однако вследствие инверсии радикалов в клетке даже в этом случае процесс может происходить с частичной или даже преимущественной рацемизацией.

3. Радикальный цепной механизм, предложенный Расселлом⁶¹:



Эта схема, по-видимому, пока является лучшей для объяснения процесса обмена (стадии (2) и (3)). В рамках этого механизма понятно образование различных углеводородов, однако стереохимическим результатом реакций (2) и (3) должна быть рацемизация. В отдельных случаях, вероятно, можно ожидать и сохранения конфигурации, например, для радикалов винильного и циклопропильного ряда, обладающих большими барьерами инверсии. Безусловно, свободно-радикальный механизм кажется особенно привлекательным для реакции обмена, которая по своей сути является окислительно-восстановительной. Однако в рамках этого механизма невозможно объяснить результаты ставшей классической (и пока единственной) работы Летзингера, показавшей принципиальную возможность сохранения стереохимической конфигурации в реакциях обмена у sp^3 -гибридизованного ненапряженного атома углерода⁶⁹. С другой стороны, обнаружение ХПЯ в галоидных алкилах наряду с наблюдением поляризации алканов и алкенов свидетельствует о том, что эти продукты образуются по механизму, включающему стадию SET или цепной радикальный процесс. Остается единственная возможность — предположить, что в действительности реализуется комбинация механизмов (1) и (2) или (2) и (3). Существует лишь одна работа, которая заставляет усомниться в механизме SET для реакции обмена радикалами (галоген — металл). Это работа Уорда с сотр.⁴⁶, известная по тезисам доклада на конференции в Бельгии в 1971 г., в которой авторы не обнаружили ХПЯ в реакции *трет*-BuLi с *н*-BuI при -70° , когда был зафиксирован обмен, но наблюдали ХПЯ в продуктах диспропорционирования, образующихся при повышении температуры (т. е. в продуктах, которые возникают в условиях реакции Вюрца).

VI. ВОЗМОЖНЫЕ МЕХАНИЗМЫ РЕАКЦИИ ВЮРЦА

1. Гетеролитический механизм типа S_N2^* :



Стереохимическим результатом такого процесса является обращение конфигурации. Этот механизм неоднократно привлекался при рассмотрении реакций бензильных и аллильных производных лития и натрия, поскольку именно в этих случаях наблюдалось преимущественное обращение конфигурации. С обращением конфигурации происходят и реакции диметил- и дифенилкупратов лития с $R'X$ ^{81, 82}, что обусловлено, по-видимому, их большей нуклеофильностью по отношению к атому углерода.

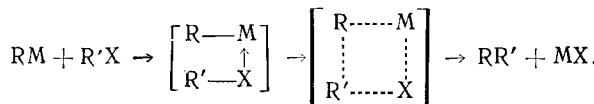
Этот механизм, вероятно, может быть справедлив и для реакции простых алкильных производных натрия и лития с $R'X$, которые протекают с рацемизацией, если предположить, что рацемизация является не следствием самой реакции Вюрца, а результатом потери конфигурации металлоорганическим соединением RM в ходе обменного процесса. Это предположение тем более вероятно, что именно простые алкильные соединения лития и натрия в силу своей основности должны быть наиболее склонны к реакциям обмена, что подтверждается образованием

* Отнесение этой реакции к процессам типа S_N2 является чисто условным. С таким же успехом ее можно рассматривать как реакцию типа S_E2 . В данном случае это связано с тем, что изучение стереохимии реакции (которому и уделяется основное внимание в этом разделе) проведено на оптических или геометрических изомерах $R'X$. То же самое относится и к механизмам типов S_Ni и S_Ei .

R_2 и R'_2 наряду с RR' в этих реакциях в отличие от реакций бензильных и аллильных производных натрия и лития, где RR' образуются иногда с выходами, близкими к количественным. Однако в рамках этого механизма необъяснимым остается стереохимический результат — рацемизация — в реакциях оптически активных $R'X$ с $RMgX$ (даже аллильного и бензильного типов), для которых обменные процессы не характерны, поскольку реакции проводились в углеводородных средах или смесях углеводород — эфир, где обменные процессы практически отсутствуют. К сожалению, для реакций Вюрца с участием $RMgX$ полученные стереохимические данные весьма ограничены.

Изменение природы $R'X$ может привести к изменению механизма S_N2 на S_N1 , который включает атаку RM на карбониевый центр карбкатиона R'^+ или соответствующей ионной пары R'^+X^- . Стереохимическим результатом такой реакции должна быть рацемизация, сопровождаемая в случае участия ионной пары обращением конфигурации. Следует отметить, однако, что эти реакции обычно проводятся в эфирных растворителях или смесях эфир — углеводород, которые вряд ли способствуют ионизации молекулы $R'X$ и реализации механизма S_N1 . Напротив, увеличение донорной способности растворителя (например, при переходе от эфира к ДМЭ или глиям) способствует ионизации молекулы металлоорганического соединения.

2. Механизм типа S_Ni :



Этот механизм пробовали рассматривать для реакции Вюрца RNa с $R'X$; легко видеть, что он не объясняет образования наблюдавшихся продуктов и стереохимии, однако он может реализоваться в случае реакций ковалентных металлоорганических соединений, например, ртутьноорганических соединений (о реакции $RHgX$ или R_2Hg с $R'X$ см. ниже). Стереохимическим результатом такой реакции является сохранение конфигурации. Однако, если органической группе R в молекуле RM соответствует достаточно стабильный карбанион, то лимитирующей стадией такого процесса может стать ионизация связи RM под влиянием нуклеофильной координации, т. е. истинным механизмом будет механизм типа S_E1 . Стереохимическим результатом в этом случае может быть рацемизация, хотя не исключено частичное сохранение конфигурации.

Наконец, не исключено, что оба процесса могут включать перенос электрона в качестве отдельной стадии, которая в случае ионизационного механизма не является скоростью-определяющей. Наличие SET в этом случае объясняло бы образование радикалов в реакции Ag_2Hg с Ph_3CX^{87} и ХПЯ в продукте Ph_3CCH_2Ag при взаимодействии $(AgCH_2)_2Hg$ с Ph_3CX^{88} . Стереохимическими результатами таких реакций должны быть сохранение конфигурации или рацемизация, однако такие данные в литературе пока отсутствуют.

3. Перенос электрона, как и в случае реакции обмена. При рекомбинации радикалов в клетке при этом можно ожидать сохранения конфигурации, но трудно предположить, чтобы такая рекомбинация происходила только в клетке, особенно если речь идет о достаточно стабильных радикалах типа аллильного или бензильного. С другой стороны, в рамках этого механизма невозможно объяснить наблюдаемое именно в реакциях с участием RM бензильного или аллильного типов обращение конфигурации. Возможная альтернатива, связанная с переносом элект-

рона при ориентированной атаке в комплексе $[MR^{\delta+} \dots R^{\delta+}X]^*$, пока лишена каких-либо оснований.

4. Радикальный цепной механизм, в котором продукт реакции Вюрца образуется при рекомбинации радикалов R' и R'' . Естественно, что для обычных радикалов стереохимическим результатом должна быть рацемизация. Анализ возможных путей реакции показывает, что для объяснения обращения конфигурации в реакции Вюрца следует предположить отсутствие радикальных стадий.

На первый взгляд в пользу гетеролитического механизма и реакции Вюрца и реакции обмена свидетельствует и тот факт, что обе реакции значительно ускоряются в сильно сольватирующих средах, причем именно в этих случаях уменьшается выход углеводородов RH , $R(-H)$ и т. д. и, наоборот, их количество резко возрастает в углеводородных средах, где практически отсутствуют продукты собственно реакции Вюрца. Эти результаты можно истолковать и по-другому. Увеличение донорной способности растворителя приводит к увеличению основности (и нуклеофильности) молекулы RM и, вероятно, к облегчению процесса переноса электрона. С другой стороны, эти растворители могут увеличивать за счет сольватации устойчивость ион-радикальной пары, благодаря чему радикалы обладают меньшей возможностью выхода из клетки.

Итак, наблюдаемые закономерности в реакции Вюрца также нельзя объяснить в рамках единого механизма. Для объяснения обращения конфигурации требуется привлечение гетеролитического пути, а для объяснения наблюдения радикалов (данные Расселла⁶¹) и ХПЯ в продуктах рекомбинации — радикального. Вопрос же о соотношении этих путей в каждом конкретном случае представляет самостоятельную задачу.

VII. РЕАКЦИИ ДРУГИХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

В реакции типа реакции Вюрца между ртутьноорганическими соединениями Ag_2Hg и тритильтромидом или перхлоратом было показано образование тритильных радикалов⁸⁷. Соотношение между продуктом реакции Вюрца $ArCPh_3$ и перекисью тритила сильно зависело от природы растворителя и заместителя в бензольном кольце Ag_2Hg (табл. 5).

ТАБЛИЦА 5

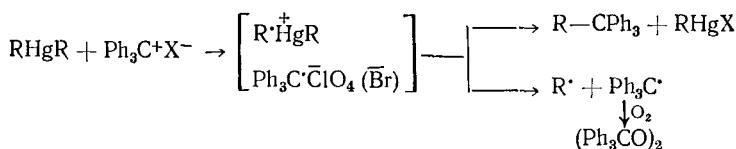
Выходы продуктов в реакции Ag_2Hg с Ph_3CX

<i>n</i> -X	Растворитель	$(Ph_3CO_2)_2$, %	$n-XC_6H_4CPh_3$, %	<i>n</i> -X	Растворитель	$(Ph_3CO)_2$, %	$n-XC_6H_4CPh_3$, %
H	бензол	15	85	CH ₃ O	DХЭ	90	10
H	DХЭ	60	40	Cl	"	20	80

В этом случае также можно предположить протекание двух параллельных процессов (радикального и гетеролитического), один из которых может доминировать. Однако учитывая, что изменение в скоростях реакции при изменении природы X описывается уравнением Брауна — Ока-

* Недавно образование радикалов было показано в типичной реакции типа S_N2 , идущей с обращением конфигурации. Это дало авторам основание предположить, что переходное состояние является «гибридом» обычного переходного состояния реакций S_N2 и радикальной пары⁸⁹. При этом предположении, действительно, получается, что перенос электрона должен происходить с «тыла». Однако авторы не учли, что синхронный механизм S_N2 не может привести к образованию различных продуктов (радикалов и продукта нуклеофильного замещения) из одного и того же переходного состояния.

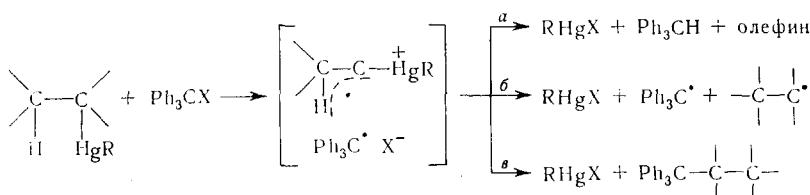
мого (σ^+), более вероятным кажется предположение о едином механизме, скорость-определяющая стадия которого заключается в переносе электрона.



Тогда наблюдаемые закономерности можно попытаться объяснить свойствами первоначально образующегося катион-радикала, устойчивость которого должна падать в ряду $\text{CH}_3\text{O}^+ > \text{H}^+ > \text{Cl}^-$: чем более устойчива эта частица, тем большую «свободу» и возможность выхода из клетки приобретает ее партнер по ион-радикальной паре — трифенилметил. С другой стороны, скорость реакции увеличивается в ряду $\text{DXE} < \text{CH}_3\text{CN} < <$ бензол, в этом же ряду растет выход перекиси трифенилметила. Возможно, что в π -донорных растворителях ион-радикальная пара более устойчива, и это обусловливает большую степень рекомбинации радикалов в клетке; в случае DXE радикалы имеют большую возможность выхода из нее (во всех растворителях в отсутствие кислорода методом ЭПР зафиксировано образование Ph_3C^+ , однако в бензole выход радикала был мал).

Прямыми доказательством справедливости предложенного механизма служит обнаружение ХПЯ в RCPh_3 в реакции тритилбромида с бензилмеркурибромидами $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{HgBr}$ ($\text{X} = \text{H}, \text{CH}_3$) и дибензилртутью в DXE и хлористом метилене⁸⁸.

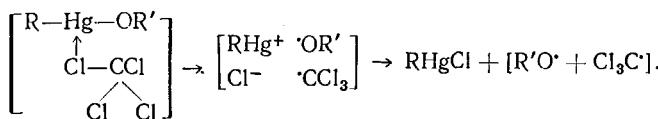
Известно, что для алкильных производных ртути, имеющих гидридо-подвижный β -водород, преобладающим направлением реакции с тритилгалогенидами и перхлоратами является не образование продукта реакции Вюрца, а гидридное перемещение, приводящее к трифенилметану^{90–92}. Однако можно было предположить, что элементарные акты этих двух внешне различных процессов имеют одну природу. Действительно, в реакциях ди(μ -бутил)- и ди(втор-бутил)ртути с Ph_3CX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{ClO}_4^-$) в DXE обнаружена значительная положительная поляризация метиновых протонов трифенилметана⁹³. На этом основании для механизма рассматриваемых реакций предложена следующая схема, включающая стадию одноэлектронного переноса со связи C—Hg на Ph_3CX :



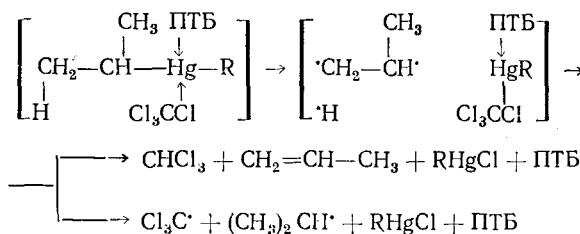
В этой схеме трифенилметан (путь *a*) является продуктом отрыва трифенилметильным радикалом β -атома водорода, а не продуктом гидридного перемещения в его традиционном понимании. Конкурирующими направлениями реакции при этом являются путь *b* — рекомбинация радикалов в клетке и путь *c* — выход радикалов из клетки, который становится основным при использовании в качестве электрофила три(*n*-нитрофенил)метилбромида (по-видимому, вследствие чрезвычайной устойчивости и малой склонности к рекомбинации соответствующего радикала).

Возможно, механизм SET в случае реакций ртутьоорганических соединений с $R'X$ не носит общего характера, а реализуется только в конкретном случае реакции с тритиогалогенидами, что обусловлено легкостью восстановления Ph_3CX с образованием устойчивого трифенилметильного радикала. Это предположение кажется тем более справедливым, что в общем случае взаимодействие ртутьоорганических соединений с галоидными алкилами происходит крайне трудно и с весьма низкими выходами RR' *.

Механизм, включающий стадию SET, предложен также для реакций алкоголятов ртути $RHgOR'$ с полигалогенметанами и для реакций диалкил- и диарилртутьных соединений с CCl_4 в присутствии перекиси ди-*трет*-бутила (ПТБ)⁹⁴. Как правило, ртутьоорганические соединения R_2Hg реагируют с CCl_4 или $CHCl_3$ в жестких условиях (нагревание до температуры распада R_2Hg), процесс носит свободно-радикальный характер. Замена группы R на алкооксильную приводит к тому, что реакция протекает в более мягких условиях:



В этом же направлении действует и ПТБ, добавка которой в реакцию алкильных или фенильных производных ртути значительно повышает скорость реакции (оптимальным вариантом является соотношение $R_2Hg : ПТБ = 1 : 1$); сама же ПТБ в ходе реакции расходуется не более, чем на 5%. По мнению авторов⁹⁴, катализическая роль ПТБ сводится к образованию комплекса с R_2Hg , в результате чего настолько поляризуется связь $Hg-C$, что R_2Hg становится реакционноспособным по отношению к CCl_4 . При взаимодействии CCl_4 с Alk_2Hg в присутствии эквимолярных количеств ПТБ в реакционной смеси обнаружены значительные количества хлороформа и пропилена (вернее, 1,1,1,3-тетрахлорбутана, образующегося из него после присоединения CCl_4). Авторы объясняют образование этих продуктов процессом межмолекулярного гидридного перемещения, который, по их мнению, также осуществляется через стадию переноса электрона.



Однако приводимые авторами⁹⁴ данные не доказывают, что такой путь реакции является единственным.

Образование рацемических продуктов в реакции фенил- или α -нафтилкадмийхлоридов с эфирами α -бромпропионовой кислоты и обнару-

* Эта ситуация аналогична создавшейся в процессах S_N2 , где обычные реакции S_N2 происходят с обращением конфигурации и не могут моделироваться реакцией Ph_3CBr с $t-BuO^--(PhO^-)$, приводящей только к радикалам⁹⁵.

жение интенсивного сигнала в спектре ЭПР при сливании реагентов дало возможность предположить, что эти реакции протекают по радикальному механизму⁹⁶.

Недавно ХПЯ (как эмиссия, так и положительная поляризация) обнаружена в продуктах реакции тетраэтилсвинца с гексахлорцикlopентадиеном и гексахлорацетоном (растворители) при 140°⁹⁷:



Анализ знаков поляризации указывает на возникновение ХПЯ в синглетной радикальной паре ($\text{R}'\cdot\text{Et}$), однако авторы не считают перенос электрона единственным возможным механизмом реакции. Подобные спектры наблюдали в обоих растворителях также для реакций с $\text{Et}_2\text{Pb(OAc)}_2$ и Et_3PbOAc .

В последние годы довольно интенсивно изучаются разнообразные реакции с участием медьорганических соединений, в том числе и реакции RCu с органическими галогенпроизводными⁹⁸. Некоторые из этих реакций оказались полезными в синтетическом отношении; например, для синтеза соответствующих углеводородов широко используется реакция ацетиленидов меди с разнообразными галогенпроизводными — ацетиленовыми, винильными, ароматическими и т. д. В ряде случаев в реакцию с $\text{R}'\text{X}$ вводили термически стабильные арилмедные соединения. Вполне возможно, что некоторые из этих реакций протекают по радикальному механизму, однако этот вопрос в литературе не обсуждался. Между тем, во многих реакциях, например, при взаимодействии арилмедных соединений с ароматическими галогенидами⁹⁹, получается смесь углеводородов, образование которой легко объяснить с позиций радикального механизма. Однако сделать однозначный вывод не представляется возможным, поскольку не исключено, что образование такой смеси продуктов связано с наличием обменных процессов $\text{Hal}-\text{Cu}$, существование которых было показано во многих случаях.

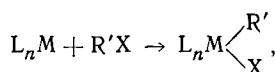
Несколько большее внимание с точки зрения изучения механизма было уделено реакции диалкил- или диарилкупратов лития (или магния), которые являются термически более стабильными, с галогенпроизводными^{81, 82}. Использование купратов позволяет получить высокие выходы углеводородов RR' в реакции с первичными и даже вторичными RHal или ROToS (70—100%).

Как уже отмечалось выше, реакция дифенил- и диметилкупратов лития с втор-бромистым бутилом происходит с преимущественным (84—92%) обращением конфигурации, что свидетельствует о ее осуществлении по механизму S_N2 ⁸¹. Подобным образом, обращение конфигурации (100%) наблюдается в реакции дифенилкупруата лития с (+)-*s*-2-бутилтозилатом или -мезилатом в эфире¹⁰⁰. Однако реакции купратов с галоидпроизводными винильного ряда с образованием RR' происходят с сохранением геометрической конфигурации, что явно свидетельствует против механизма S_N2 . По мнению авторов⁸¹, этот механизм также мало подходит для объяснения легкости протекания реакции дифенилкупруата лития с ароматическими галогенидами (обращает на себя внимание, что описываемая реакция может рассматриваться как 'вариант реакции Ульмана, для которой предлагался как окисительно-восстановительный, так и гетеролитический¹⁰¹ механизмы. Несомненно, что так же как в реакциях магний- и литийорганических соединений, в ряду различных купратов в зависимости от их природы и природы $\text{R}'\text{X}$ может происходить изменение механизма или меняться доля радикального или гетеролитического путей реакции.

VIII. РЕАКЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С АЛКИЛГАЛОГЕНИДАМИ

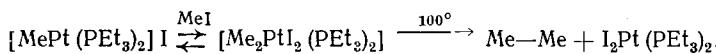
Способность некоторых комплексов переходных металлов к реакциям окислительного присоединения (к числу которых относится и реакция с $R'X$) лежит в основе их катализитического действия во многих процессах — таких, как гомогенное гидрирование ненасыщенных соединений, окисление алканов и т. д., а также в реакциях, происходящих с разрывом и последующим образованием углерод-углеродных связей.

Взаимодействие комплексов переходных металлов с галоидными алкилами является одним из наиболее интересных методов образования σ -связи углерод — металл ^{102, 103}. Реакция может происходить как окислительное присоединение, при котором окислительное состояние металла, а также его координационное число изменяется на две единицы (двуэлектронное окисление):

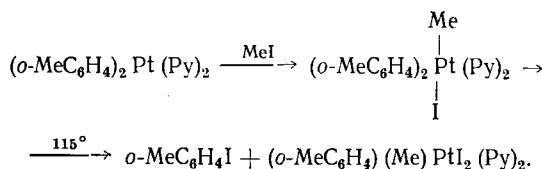


где L — лиганд. При наличии достаточно стабильной уходящей группы в алкилирующем агенте ($\text{CH}_3\overset{+}{\text{SbF}}_6$, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{F}$) может происходить присоединение только одного фрагмента R' молекулы $R'X$ ^{104, 105} с образованием алкилметалл-катиона, например, $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)\text{Me}]^+$.

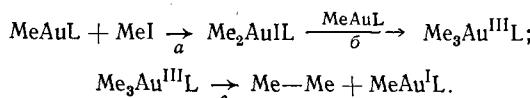
Естественно, что мы ограничим свое рассмотрение реакциями, в которых принимают участие комплексы органических производных металлов. Число таких реакций невелико. Продукты присоединения галоидных алкилов были выделены для производных платины (II) ¹⁰⁶; при нагревании комплекс разлагался с элиминированием этана:



Предполагается, что через подобный интермедиат происходит обмен σ -толильной группы на метил в реакции ¹⁰⁷:



Изучена стереохимия присоединения MeI и CF_3I к платиновым комплексам, например, к *цис*- $\text{Pt}(\text{Me}_2)\text{L}_2$ ¹⁰⁸. Окислительное присоединение иодистого метила к трифенилфосфиновому комплексу метилзолота (I) приводит через Me_2AuIL и последующий обмен алкилгалоген с MeAuL к комплексу триметилзолота ^{109, 110}, который подвергается восстановительному элиминированию с образованием этана:

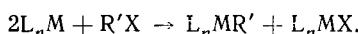


Таким образом комплекс MeAuL выполняет роль катализатора в процессе сдвоивания алкильных групп ¹¹¹. Обнаружено существенное различие в реакционной способности комплексов по отношению к процессам окислительных присоединений (a) и алкильного обмена (b) в зависимости от природы лиганда. В отличие от $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$, комплекс

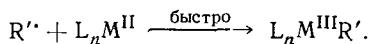
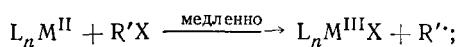
$\text{Me}_3\text{AuPMe}_3$ значительно более стабилен, поэтому он, не подвергаясь элиминированию, медленно вступает в реакцию обмена метил — иод с $\text{IAu}(\text{PMe}_3)$ или CH_3I .

Как следует из приведенной схемы, для реакции окислительного присоединения принимается полярный механизм. Однако недавно на примере реакции неорганического комплекса ирида(І) ^{112–114} обсуждена возможность радикального пути реакции. На основании ингибирующего действия радикальных «ловушек» и потери конфигурации α -углеродного центра в реакции $\text{IrCl}(\text{CO})\text{L}_2$ с оптически активным этиловым эфиром α -бромпропионовой кислоты предполагается свободно-радикальный цепной механизм процесса ¹¹⁴.

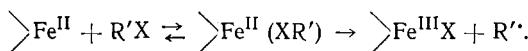
Существует другой, одноэлектронный механизм окисления комплексов переходных металлов галоидными алкилами:



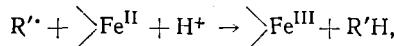
В этом случае реакция, несомненно, происходит по свободно-радикальному механизму.



Примером могут служить реакции окисления галоидными алкилами $\text{Fe}(\text{II})$ в $\text{Fe}(\text{III})$ в порфиринах ¹¹⁵ и гемоглобине ¹¹⁶:

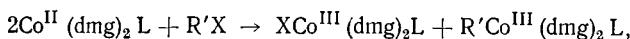


Судьба радикала зависит от его природы; для алкильных, бензильных и пропаргильных радикалов наблюдается рекомбинация с образованием R'_2 . Возможно дальнейшее восстановление радикала с образованием алканов



которые образуются почти количественно, когда в качестве галоидных алкилов используются броммалонитрил и бромдиэтилмалонат ¹¹⁶.

По аналогичному механизму происходят реакции галоидных алкилов с комплексами кобальта ^{117, 118} и хрома ¹¹⁹, приводящие к получению органических производных этих металлов. Вообще говоря, эти реакции представляют собой восстановление галоидных алкилов солями металлов (а не металлоорганическими соединениями), и поэтому выходят за рамки обзора. Отметим только, что к числу таких реакций относится алкилирование кобалоксимов ^{120–122}:



dmg — диметилглиоксимат; $\text{L} = \text{Py}$, PPh_3 и т. д., а также важные в биохимическом отношении реакции $\text{R}'\text{X}$ с витамином B_{12s} (комплекс $\text{Co}(\text{I})$) ^{123, 124}.

Авторы ^{122, 123}, однако, считают, что в отличие от реакций $\text{Co}(\text{CN})_{5-6}^{3-117}$ и кобалоксимов ¹²⁰, реакции $\text{R}'\text{X}$ с витамином B_{12s} осуществляются как классическое нуклеофильное замещение и не включают перенос электрона; основанием для этого служат данные по влиянию на ход реакции природы R' . Интересно отметить, что согласно данным этих работ, витамин B_{12s} является самым сильным из известных нуклеофилов (супернуклеофил ¹²³).

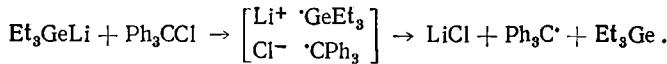
Стереохимический результат реакции, полученный при алкилировании *цис*- и *транс*-1,4-дигалогенциклогексанами кобалоксимов ($\text{Co}(\text{I})$) — полная инверсия у углеродного центра — также дает основание рассматривать этот процесс как бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2^{125} .

IX. РЕАКЦИИ БИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ* С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

Целесообразно коротко рассмотреть также данные, полученные для реакций биметаллоорганических производных с галоидными алкилами, поскольку в этом случае можно заметить ту же тенденцию в развитии представлений о механизме реакций и те же трудности при установлении механизма, которые возникают при анализе результатов изучения реакций RM с $\text{R}'\text{X}$. Следует отметить, что реакция $(\text{R}_{n-1}\mathcal{E})_m\text{M}$ с галогенпроизводными является одним из методов получения σ -связи С — переходный металл.

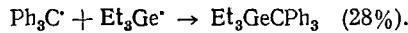
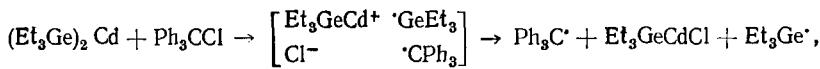
Десси с сотр.¹²⁶ исследовали реакционную способность целого ряда соединений типа $\text{R}_{n-1}\mathcal{E}-\text{Bu}_4\text{N}^+$ (где \mathcal{E} — различные металлы и металлоиды IV и V групп, а также переходные металлы, например, Fe, Cr, W, Mn и т. д.) по отношению к галоидным алкилам (MeI , EtBr , iizo-PrBr) в ДМЭ, $\text{R}_{n-1}\mathcal{E}^-$ получены электрохимическим восстановлением соответствующих производных, чаще всего соединений типа $(\text{R}_{n-1}\mathcal{E})_2$. Поскольку в продуктах реакции не были обнаружены какие-либо углеводороды типа RH , $\text{R}(-\text{H})$ (или соединения типа $(\text{R}_{n-1}\mathcal{E})_2$), которые могли бы свидетельствовать о ее радикальном механизме, авторы рассматривали реакцию, как процесс типа S_N2 , а полученные значения k_2 — как меру нуклеофильности соответствующих анионов $\text{R}_{n-1}\mathcal{E}^-$. Однако в реакции триметилсилилатрия с хлористым бензилом выход дibenзила («побочного» продукта) достигал 47%, а в реакциях Me_3SiNa с бутилгалогенидами образовывалось довольно большое количество бутана, выход которого резко возрастал при переходе от хлорида к бромиду и иодиду¹²⁷. Эти результаты, по мнению авторов¹²⁸, предполагают возможность перенеса электрона с образованием радикалов.

При взаимодействии триэтилгермиллития с трифенилхлорметаном в бензоле наблюдалось образование тритильного радикала (13%), выход которого возрастал до 33% при добавлении в реакционную смесь эфира. Другими продуктами реакции были триэтил(трифенилметил)герман (63%) и гексаэтилдигерман. Полученные результаты авторы объяснили с позиций механизма, включающего перенос электрона от триэтилгермиллития к тритилюхлориду^{127, 128}:

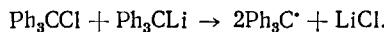
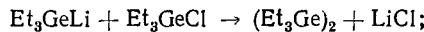
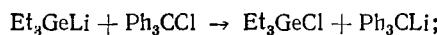
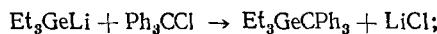


По-видимому, такой же механизм реализуется и в реакции *бис*-(триэтилгермил)кадмия с тритилюхлоридом в толуоле^{127, 129}. Реакция в этом случае является многостадийным процессом. Первая, экзотермическая стадия характеризуется образованием тритильного радикала (по данным ЭПР). На второй стадии, завершающейся при 20° за несколько суток, происходит выделение металлического кадмия. Экзотермическая стадия, по мнению авторов, включает перенос электрона от $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Cd}$ к Ph_3CCl :

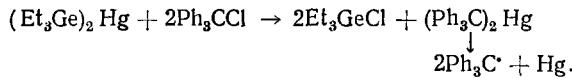
* Как биметаллоорганические производные, мы условно рассматривали любые соединения типа $(\text{R}_{n-1}\mathcal{E})_m\text{M}^+$, где n — валентность элемента \mathcal{E} , который может быть как металлом, так и металлоидом, m — валентность металла M .



Доводом в пользу возможности механизма SET в этих реакциях авторы¹²⁷⁻¹²⁹ считают тот факт, что перечисленные биметаллоорганические производные легко восстанавливают такие соединения, как нафталин (Me_3SiNa), тетрацианэтилен, орто- и пара-хлоранилы, т. е. соединения, являющиеся типичными акцепторами электрона. Не исключается и возможность осуществления процессов типа S_N2 , усложняемых обменными процессами. Например, продукты, наблюдавшиеся в реакции Et_3GeLi с тритилюхлоридом, с равным успехом можно объяснить следующей схемой:



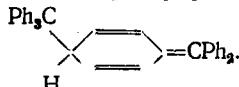
В случае аналогичного производного ртути $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ авторы, однако, отдают предпочтение гетеролитическому четырехцентровому механизму, предполагая, что в реакции промежуточно образуется неустойчивая бис(трифенилметил)ртуть:



Действительно, продуктами реакции являются ртуть (93%), триэтилхлоргерман (68%) и гексафенилэтан* (91%). Гексаэтилдигерман и триэтил(трифенилметил)герман в этом случае в реакционной смеси не удалось обнаружить¹²⁹. Такой же четырехцентровой механизм предложен и для реакции $(\text{Et}_3\text{Ge})_2\text{Hg}$ с простыми алкил- или арилгалогенидами¹²⁷⁻¹³¹, и для реакции $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Hg}$ с арилгалогенидами¹³³. Авторы последней работы считают, что практически все продукты можно объяснить в рамках механизма S_Ni ; если и имеется радикальный путь реакции, то доля его очень мала. По радикальному механизму, вероятно, протекает реакция трифенилстанилнатрия с 1-бромадамантаном в жидком аммиаке¹³⁴.

Механизм, включающий стадию SET, предложен для реакции натрий- и калийдибутилбора с галоидными алкилами (MeI , $n\text{-HeptI}$, PhCH_2Br , PhCOCH_2Br). Во всех случаях наблюдалось образование смеси RH , R_2 , Bu_3B ; при этом выход продукта собственно реакции Вюрца был исчезающе мал (<1%)¹³⁵.

* По-видимому, имеется ввиду димер трифенилметила¹³², имеющий структуру



Х. СТЕРЕОХИМИЯ РЕАКЦИЙ БИМЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ГАЛОИДНЫМИ АЛКИЛАМИ

Имеется несколько работ по изучению стереохимии реакций биметаллоорганических производных элементов IV группы с галоидными алкилами (табл. 6).

Так, Дженсен и Дэвис¹³⁶ в реакции $\text{Ph}_3\text{ЭM}$ ($\text{Э}=\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) с оптически активными *втор*-бутилгалогенидами ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) наблюда-

ТАБЛИЦА 6

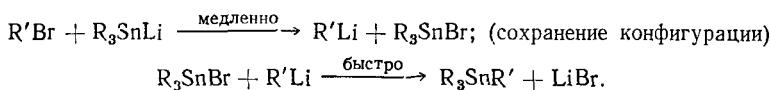
Стереохимические данные, полученные для реакции биметаллоорганических соединений с различными $\text{R}'\text{X}$

$\text{R}_{n-1}\text{Э}-\text{M}+$	$\text{R}'\text{X}$	Растворитель	Стереохимический результат	Ссылки на литературу
Ph_3SiLi	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	ТГФ	обращение 51%	136
Ph_3GeNa	»	NH_3 (ж.)	67%	»
Ph_3SnNa	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	ДМЭ	90%	»
Ph_3SnNa	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	ДМЭ	88%	»
»	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$	ДМЭ	71%	»
Ph_3PbNa	<i>втор</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$	NH_3 (ж.)	67,5%	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$	<i>син</i> -7-бромнорборнен-2	»	обращение	137
»	<i>анти</i> -7-бромнорборнен-2	»	смесь <i>син</i> - <i>анти</i> -+трициклич.	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$		ТГФ	сохранение	139
»		»	обращение	»
»		»	сохранение	»
»		»	»	»
»		»	»	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$	<i>син</i> -7-бромнорборнен	ТГФ	84% обращение	140
»	»	ДМЭ	97% обращение	»
»	»	ТГФ — ТГ	»	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnNa}$	»	ТГФ	10% обращение (90% сохран.)	»
»	»	ДМЭ	81% обращение	»
»	»	ТГФ — ТГ	91% обращение	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnK}$	»	ТГФ	47% обращение	»
»	»	ДМЭ	18% обращение	»
»	»	ТГФ — ТГ	96% обращение	»
$(\text{CH}_3)_3\text{Sn}(\text{Li}, \text{Na}, \text{K})$	<i>анти</i> -7-бромнорборнен	ТГФ	79—99% сохранение	»
$(\text{CH}_3)_3\text{SnLi}$	1-бром-метил-2,2-дифенилциклогептан	ДМЭ ТГФ — ТГ ТГФ	сохранение	138

ли преимущественное обращение конфигурации, причем степень обращения конфигурации увеличивалась при переходе от иодида к хлориду. В согласии с Десси¹²⁶, авторы трактуют полученные результаты как следствие процесса S_N2 . Однако, как уже указывалось при рассмотрении стереохимии реакции Вюрца, механизм S_N2 объясняет только обращение конфигурации; для объяснения же частично наблюдаемой рацемизации (см. табл. 6) требуется привлечение другого механизма или приходится предполагать параллельное осуществление обменного процесса и потерю конфигурации в образующемся металлоорганическом соединении RM. Обращение конфигурации наблюдалось и в реакции триметилстанилнатрия с *син*-7-бромнорборненом-2 в жидким аммиаке, однако аналогичная реакция с *анти*-изомером приводила к образованию смеси *син*- и *анти*-изомеров¹²⁷. С сохранением конфигурации протекала реакция оптически активного 1-бром-1-метил-2,2-дифенилцикло-пропана с Me_3SnLi ¹²⁸.

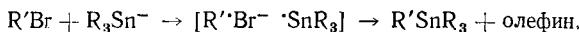
Вопрос о механизме реакций биметаллоорганических соединений с $\text{R}'\text{X}$ рассмотрели Трэйлор с сотр.¹²⁹, которые изучили стереохимию реакции триметилстаниллития с рядом галогенидов циклогексана, би- и трициклов и 4-*трет*-бутилциклогексилтозилатом (табл. 6). Авторы считают, что обращение конфигурации всегда является следствием реакции типа S_N2 у атома углерода. Наблюданное же сохранение конфигурации, по их мнению, можно объяснить на основании двух механизмов.

1. Обменного процесса M—Hal, который авторы рассматривают, как реакцию S_N2 у атома галогена, с последующей быстрой реакцией Вюрца:



Авторы предполагают, что первая стадия происходит с сохранением конфигурации; вторая стадия, вероятно, также осуществляется с сохранением конфигурации, как процесс типа S_E2 у атома углерода. Кроме того, образующийся RLi в ходе реакции не рацемизуется, что, по-видимому, связано со структурой радикала R.

2. Механизма, включающего стадию SET:



Оба механизма объясняют также образование дистаннана, наблюдаемое в реакции, однако авторы отдают предпочтение первому из них на том основании, что в реакции с *цикло*-4-*трет*-бутилциклогексилбромидом наблюдается сохранение геометрической конфигурации, тогда как при возможности вращения в ион-радикальной паре группа R_3Sn^- должна была бы занять более устойчивое экваториальное положение.

В существенной степени стереохимия подобных процессов может зависеть от природы растворителя и атома металла M. Ниже приведены результаты, полученные Куивилой с сотр., для реакции *син*- и *анти*-изомеров 7-бромнорборненов с Me_3SnM в ряде эфирных растворителей¹⁴⁰.

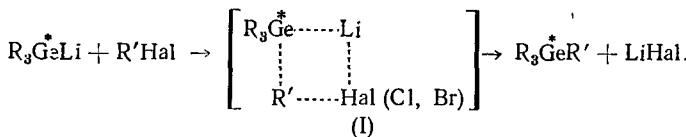
сохранение конфигурации, %

Изомер	M	ТГФ	ДМЭ	ТГФ—ТГ
<i>син</i> -	Li	16	3	3
	Na	90	18	9
	K	3	92	4
<i>анти</i> -	Li	96	98	96
	Na	85	93	99
	K	79	92	96

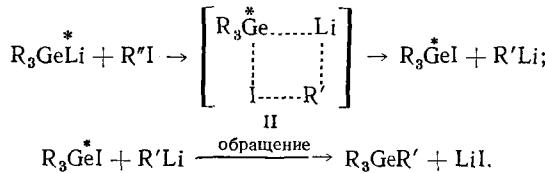
Авторы рассматривают полученные результаты, как подтверждение той

точки зрения, что более «свободные» ионные пары реагируют преимущественно с обращением конфигурации. Действительно, в случае *син*-изомера наибольший процент обращения наблюдается в смеси ТГФ — тетраглим (ТГ) и во всех растворителях для литиевых производных, как наиболее сильно сольватированных. Особенno заметен эффект растворителя в реакции с Me_3SnNa , где стереохимический результат изменяется от 70 % сохранения в ТГФ до 91 % обращения в смеси ТГФ—ТГ. Однако непонятны результаты, полученные для *анти*-изомера,— во всех растворителях реакция протекает с практически полным сохранением конфигурации. С сохранением конфигурации реагируют также 1- и 2-бромадамантаны с $\text{Me}_3\text{SnM}^{140}$. Анализируя возможные механизмы реакции, авторы приходят к выводу, что сохранение конфигурации наиболее просто объяснить в рамках четырехцентрового переходного состояния, хотя не исключается и альтернативный двухступенчатый процесс и механизм, включающий стадию SET (механизмы 1 и 2 Трэйлора¹³⁹). Отметим, что в реакции Вюрца RM с оптически активными галоидными алкилами ни разу не наблюдалось сохранения конфигурации в продукте RR' ; исключение составляют реакции RM с винилгалогенидами, которые происходят с сохранением геометрической конфигурации.

Наконец, Иборн с сотр.^{141, 142} изучили стереохимию реакции оптически активного этилфенил(α -нафтил)гермиллития с рядом галоидных алкилов в эфире и показали, что стереохимический результат существенным образом зависит от природы галогена. Так, с преимущественным сохранением конфигурации у атома германия происходит реакция с хлоридами и бромидами, а с обращением конфигурации — с иодидами. Сохранение конфигурации наблюдалось также в реакции с бензилбромидом. Сохранение конфигурации в этой реакции авторы объяснили на основании четырехцентрового переходного состояния (I).



В случае же иодидов, по мнению авторов, вначале происходит обменный процесс (II), а затем реакция Вюрца между R_3GeI и $\text{R}'\text{Li}$, результатом которой, как показано этими же авторами, является обращение конфигурации¹⁴³:

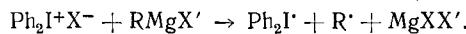


Таким образом, анализ стереохимических данных для реакций биметаллоорганических производных с $\text{R}'\text{X}$ показывает, что полученные результаты невозможно объяснить в рамках одного механизма (аналогичная ситуация наблюдается, как уже отмечалось, и для реакций RM с $\text{R}'\text{X}$).

XI. ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ

Радикальный механизм реакции солей иодония с реактивами Гриньера был предложен в работе Грагерова с сотр.¹⁴⁴ на основании наблюдения тритильных радикалов в реакции солей дифенилиодония

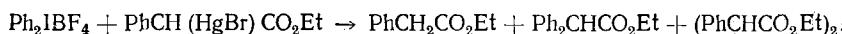
($X = \text{BF}_4^-$, Cl^- , I^-) с тритилмагнийхлоридом и обнаружения метана и этина (5%) в реакции $\text{Ph}_2\text{I}^+\text{BF}_4^-$ с метилмагнийиодидом:



Однако остается нерешенным вопрос, является ли радикальный путь реакции единственным или это побочный процесс, который становится доминирующим при $\text{R} = \text{Ph}_3\text{C}$.

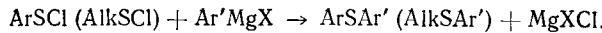
Подобный механизм предполагается и для реакции трет-бутил- и бензилмагнийхлоридов с борфторидом *пара*-хлорфенилдиазония в ТГФ¹⁴⁵. В первой реакции обнаружены PhCl (40%), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{NCMe}_3$ ($15,6\%$), изобутан (18%) изобутилен (14%), тетраметилбутан (77%). Кроме того, наблюдалась поляризация винильных протонов изобутилена и метильных протонов изобутана. В реакции с бензилмагнийхлоридом наблюдалось образование хлорбензола, толуола, дibenзила; поляризованным оказался хлорбензол. Изучено также взаимодействие бромида дифенилиодония с метил-, этил- и фенилмагнийиодидами и фениллитием, при этом наблюдалось образование толуола (59%), этилбензола (37%) и бифенила (33 и 64% , соответственно). Авторы не занимались специально изучением механизма реакции, однако относят ее к процессам типа S_N2 ¹⁴⁶.

С позиций механизма SET, по-видимому, можно рассматривать реакцию борфторида дифенилиодония с α -броммеркурфенилэтилацетатом, которая приводит к образованию смеси этиловых эфиров фенилуксусной, дифенилуксусной и 1,2-дифенилянтарной кислот¹⁴⁷.



В рамках механизма SET можно было бы попытаться рассмотреть взаимодействие литийорганических соединений с солями сульфония $\text{Ph}_3\text{S}^*\text{BF}_4^-$ ¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Однако опыты, проведенные с фениллитием, меченным ^{14}C , показали, что при соотношении реагентов $1:1$ изотопная метка повсюду распределена между продуктами реакции Ph_2 и Ph_2S , что согласуется с механизмом их образования из промежуточного сульфурана $\text{Ph}_3\text{Ph}^+\text{S}$, но не может быть объяснено в рамках механизма SET или в предположении о промежуточном образовании дегидробензола¹⁴⁹. Более того, при низкой температуре (-78°) доказано существование в растворе *тетракис*(пентафторфенил)сульфурана, который при повышении температуры (-20° , 0°) разлагался с образованием соответствующих фторированных аналогов дифенила и дифенилсульфида. Добавки же стирола или норборнена не оказывали влияния на ход реакции¹⁵⁰.

Представляет, по-видимому, интерес изучение реакций магнийорганических соединений с сульфенилхлоридами^{151, 152}, для которых в определенных случаях можно предположить стадию переноса электрона, если принять во внимание, что сульфенилгалогениды восстанавливаются гораздо легче галоидных алкилов или арилов^{153, 154}.



К сожалению в работах^{151, 152} не проведен полный анализ продуктов, а указаны только выходы соответствующих сульфидов (55 — 70%), что не позволяет говорить о наличии радикальных стадий в реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Späth, Monatsh., 34, 1965 (1913).
2. R. Abegg, Ber., 38, 4110 (1905).
3. M. L. Bert, C. r., 186, 587 (1928).

4. J. Houben, Ber., 36, 3083 (1903).
5. R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., 70, 406 (1948).
6. R. L. Letsinger, J. G. Traynham, Там же, 72, 849 (1950).
7. L. H. Sommer, W. D. Korte, J. Org. Chem., 35, 22 (1970).
8. W. D. Korte, J. Kenner, Tetrahedron Letters, 1970, 603.
9. S. Sauer, W. Braig, Там же, 1969, 4275.
10. M. Gomberg, P. Kahn, J. Am. Chem. Soc., 39, 2009 (1917).
11. J. Schmidlin, Ber., 43, 1137, 1141 (1900).
12. E. van Meyer, J. Prakt. Chem., 82, 521 (1910).
13. K. Ziegler, E. Boeye, Lieb. Ann., 458, 253 (1927).
14. K. Ziegler, C. Ochs, Ber., 55, 2257 (1922).
15. H. Gilman, H. L. Jones, J. Am. Chem. Soc., 51, 2840 (1929).
16. M. Gomberg, L. H. Cone, Ber., 39, 1461, 2957 (1906).
17. J. Schmidlin, P. Massini, Ber., 42, 2384 (1909).
18. R. C. Fuson, J. Am. Chem. Soc., 48, 830 (1926).
19. R. C. Fuson, Там же, 48, 2681 (1926).
20. H. Gilman, I. E. Kirby, Там же, 48, 1783 (1962).
21. M. S. Kharash, P. Reinmuth, Grignard Reaction of nonmetallic substances, Prentice-Hall, N. Y., 1954.
22. R. G. Gough, J. A. Dixon, J. Org. Chem., 33, 2148 (1968).
23. М. М. Александин, Б. В. Чижов, И. В. Гольденфельд, И. П. Грагеров, ЖОрХ, 1, 1909 (1965).
24. P. R. Singh, S. R. Tayal, A. Nigam, J. Organometal. Chem., 42, C9 (1972).
25. H. R. Ward, R. G. Lawler, T. A. Marzilli, Tetrahedron Letters, 1970, 521.
26. Л. Ф. Касухин, М. П. Пономарчук, Ж. Ф. Бутейко, ЖОрХ, 8, 665 (1972).
27. Л. С. Дегтярев, М. П. Пономарчук, Л. Ф. Касухин, Там же, 8, 2353 (1972).
28. E. Osawa, Z. Majerski, P. R. von Schleyer, J. Org. Chem., 36, 205 (1971).
29. D. Seyferth, B. Prokai, Там же, 31, 1702 (1966).
30. W. Reeve, R. Brown, T. F. Steckel, J. Am. Chem. Soc., 93, 4607 (1971).
31. K. D. Berlin, R. D. Shupe, R. D. Grigsby, J. Org. Chem., 34, 2500 (1969).
32. C. S. Marwell, F. D. Hager, D. D. Coffman, J. Am. Chem. Soc., 49, 2323 (1927).
33. A. A. Morton, J. B. Davidson, B. L. Hakan, Там же, 64, 2242 (1942).
34. E. Le Goff, S. E. Ulrich, D. B. Denner, Там же, 80, 622 (1958).
35. N. G. Brink, J. F. Lane, E. S. Wallis, Там же, 65, 943 (1943).
36. R. L. Letsinger, Angew. Chem., 70, 151 (1958).
37. J. F. Lane, S. E. Ulrich, J. Am. Chem. Soc., 75, 3975 (1953).
38. J. F. Eastham, G. W. Gibson, Там же, 85, 2171 (1963).
39. J. F. Estham, G. W. Gibson, J. Org. Chem., 28, 280 (1963).
40. И. П. Белецкая, С. В. Рыков, В. Б. Вольева, А. Л. Бучаченко, Н. В. Кессених, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 685.
41. C. W. Jefford, D. Kirkpatrick, F. Delay, J. Am. Chem. Soc., 94, 8905 (1972).
42. D. Bryce-Smith, J. Chem. Soc., 1956, 1603.
43. S. A. Kandil, R. E. Dessy, J. Org. Chem., 30, 3857 (1965); J. Am. Chem. Soc., 88, 3027 (1966).
44. H. R. Ward, J. Am. Chem. Soc., 89, 5517 (1967).
45. Ф. С. Дьячковский, Н. Н. Бубнов, А. Е. Шилов, ДАН, 123, 870 (1958).
46. H. R. Ward, Ind. Chim. Belg., 36, 1085 (1971).
47. Ф. С. Дьячковский, А. Е. Шилов, ЖОХ, 33, 406 (1963).
48. D. E. Applequist, D. F. O'Brien, J. Am. Chem. Soc., 85, 743 (1963).
49. Д. Крам, Основы химии карбанионов, «Мир», М., 1967.
50. G. Wittig, Bull. Soc. chim. France, 1963, 1352.
51. H. J. S. Winkler, H. Winkler, J. Am. Chem. Soc., 88, 964, 969 (1966).
52. H. R. Ward, R. G. Lawler, Там же, 89, 5518 (1967).
53. H. R. Ward, R. G. Lawler, R. A. Cooper, Там же, 91, 746 (1969).
54. A. R. Lepley, R. L. Landay, Там же, 91, 748 (1969).
55. К. А. Билевич, О. Ю. Охлобыстин, Усп. химии, 37, 2162 (1968).
56. J. Rakshys, Chem. Commununs, 1970, 578.
57. Т. В. Лешина, Р. З. Гардеев, М. А. Камка, С. М. Шейн, Ю. Н. Молин, ЖОрХ, 8, 2366 (1972).
58. H. R. Ward, R. G. Lawler, H. I. Lokek, Там же, 90, 7359 (1968).
59. H. R. Ward, R. G. Lawler, H. I. Lokek, R. A. Cooper, Там же, 91, 4928 (1971).
60. J. F. Garst, R. H. Cox, J. Am. Chem. Soc., 92, 6389 (1970).
61. G. A. Russell, D. W. Lampson, J. Am. Chem. Soc., 91, 3967 (1969).
62. F. W. Evans, M. Szwarc, Trans. Faraday Soc., 57, 1905 (1961).
63. D. F. Hoeg, D. L. Lusk, J. Organometal. Chem., 5, 1 (1966).
64. R. Palland, J. M. Plean, C. r. Acad. sci., C267, 507 (1968).
65. R. E. Merrill, Ei-ichi Negishi, J. Org. Chem., 39, 3452 (1974).
66. L. J. Zakharkin, O. Yu. Oklobystin, B. N. Strunin, J. Organometal. Chem., 4, 349 (1965).

67. L. J. Zakharkin, O. Yu. Oklobystin, K. A. Bilevich, J. Organometal. Chem., 2, 309 (1964).
68. H. S. Kharasch, W. H. Urry, J. Org. Chem., 13, 101 (1948).
69. R. L. Letsinger, J. Am. Chem. Soc., 72, 4842 (1950).
70. G. Wittig, Chem. Ber., 83, 359 (1950).
71. W. H. Glase, C. M. Seldom, A. L. Ball, L. E. Bray, J. Org. Chem., 34, 641 (1969).
72. D. J. Curtin, E. E. Harris, J. Am. Chem. Soc., 73, 2716 (1951).
73. D. J. Curtin, E. E. Harris, Там же, 73, 4519 (1951).
74. А. Н. Несмиянов, А. Е. Борисов, Н. А. Волькенau, Изв. АН СССР, сер. хим., 1954, 992.
75. M. J. S. Dewar, J. M. Harris, J. Am. Chem. Soc., 91, 3653 (1969).
76. H. M. Walborsky, F. J. Impastato, A. E. Joung, Там же, 86, 3283 (1964).
77. S. E. Ulrich, F. H. Gentes, J. F. Lane, E. S. Walles, Там же, 72, 5127 (1950).
78. E. Bergman, Helv. Chim. Acta, 20, 590 (1937).
79. R. L. Burwell, A. D. Schields, H. Hart, J. Am. Chem. Soc., 76, 908 (1954).
80. H. Zook, R. N. Goldey, Там же, 75, 3976 (1953).
81. G. Whitesides, W. F. Fischer, J. San Filipo, R. W. Bashe, H. O. House, Там же, 91, 4871 (1969).
82. E. J. Corey, G. H. Posner, Там же, 89, 3911 (1967).
83. E. J. Levene, R. E. Marker, J. Biol. Chem., 97, 563 (1952).
84. E. Ott, Ber., 61, 2124 (1928).
85. P. Skell, G. Bean, J. Am. Chem. Soc., 84, 4660 (1962).
86. К. Ингольд, Б. Робертс, Реакции свободнорадикального замещения, Мир, М., 1971.
87. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, О. А. Рeutов, ДАН, 195, 760 (1970).
88. И. П. Белецкая, В. Б. Вольева, С. В. Рыков, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессенних, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 454.
89. S. Bank, D. A. Noyd, Там же, 95, 8203 (1973).
90. О. А. Рeutов, Э. В. Углова, В. Д. Махаев, ДАН, 188, 833 (1969).
91. О. А. Рeutов, Э. В. Углова, В. Д. Махаев, В. С. Петросян, ЖОРХ, 6, 2153 (1970).
92. Э. В. Углова, В. Д. Махаев, О. А. Рeutов, ЖОРХ, 6, 1337 (1970).
93. И. П. Белецкая, С. В. Рыков, В. Б. Вольева, А. Л. Бучаченко, А. В. Кессенних, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 685.
94. С. Ф. Жильцов, ЖОХ, 43, 586 (1973).
95. K. A. Bilevitch, N. N. Bubnov, O. Yu. Oklobystin, Tetrahedron Letters, 1968, 3465.
96. P. R. Jones, S. J. Constanzo, J. Org. Chem., 38, 3189 (1973).
97. P. W. N. M. Van Leeuwen, R. Kaptein, R. Huis, W. J. Kalisvaart, J. Organometal Chem., 93, C5 (1975).
98. J. F. Normant, Synthesis, 2, 6380 (1972).
99. N. Nilson, O. Wennerstrom, Tetrahedron Letters, 1968, 3307.
100. C. R. Johnson, G. A. Dutra, J. Am. Chem. Soc., 95, 7777, 7783 (1973).
101. А. А. Мороз, М. С. Шварцберг, Усп. хим., 63, 1443 (1974).
102. G. W. Parshell, J. J. Mrowca, Advances Organometal. Chem., 7, 157 (1968).
103. J. Halpern, Accounts Chem. Res., 3, 386 (1970).
104. J. L. Peterson, T. E. Nappier, D. W. Meek, J. Am. Chem. Soc., 93, 8195 (1973).
105. D. Strope, D. F. Shriver, Там же, 93, 8197 (1973).
106. J. Cratt, B. L. Shaw, J. Chem. Soc., 1959, 705.
107. C. R. Kistner, J. H. Hutchinson, J. R. Doyle, J. C. Storlie, Inorg. Chem., 2, 1255 (1963).
108. T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzen, J. Organometal. Chem., 65, 275 (1974).
109. A. Tamaki, J. K. Kochi, J. Organometal. Chem., 40, C81 (1972).
110. A. Tamaki, J. K. Kochi, Там же, 51, C39 (1973).
111. A. Tamaki, J. R. Kochi, J. Organometal. Chem., 64, 411 (1974).
112. J. S. Bradley, D. E. Connor, D. Dolphin, J. A. Labinger, J. A. Osborn, J. Am. Chem. Soc., 94, 4043 (1972).
113. R. G. Pearson, W. R. Muer, Там же, 92, 5519 (1970).
114. J. A. Labinger, A. V. Kramer, J. A. Osborn, Там же, 95, 7908 (1973).
115. R. S. Wade, C. E. Castro, J. Am. Chem. Soc., 95, 226 (1973).
116. R. S. Wade, C. E. Castro, Там же, 95, 231 (1973).
117. J. Halpern, J. P. Maher, Там же, 87, 5361 (1965).
118. J. Kwieatek, J. K. Seyler, J. Organometal. Chem., 3, 421 (1965).
119. K. Kochi, D. D. Davis, J. Am. Chem. Soc., 86, 5264 (1964).
120. P. W. Schneider, P. F. Phelan, J. Halpern, Там же, 91, 77 (1969).
121. G. N. Schrauzer, Accounts Chem. Res., 1, 97 (1968).
122. G. N. Schrauzer, R. J. Windgassen, J. Am. Chem. Soc., 88, 3738 (1966).
123. G. N. Schrauzer, E. Dentson, R. J. Windgasser, Там же, 90, 2441 (1968).
124. D. N. Schrauzer, E. Dentsch, Там же, 91, 3341 (1969).
125. F. R. Jensen, V. Madan, D. H. Buchanan, Там же, 92, 1414 (1970).
126. R. E. Dessy, R. L. Pole, R. B. King, Там же, 88, 5121 (1966).

127. N. S. Vyazankin, V. T. Bychkov, O. N. Linzina, L. V. Alexandrova, H. G. A. Rusuvaev, J. Organometal. Chem., 31, 311 (1971).
128. H. Sakura, A. Okada, M. Kira, K. Jonegawa, Tetrahedron Letters, 1971, 1511.
129. В. Т. Бычков, Н. С. Вязанкин, Г. А. Абакумов, О. В. Линзина, Г. А. Разуваев, ДАН, 202, 593 (1972).
130. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. И. Гладышев, ДАН, 151, 1326 (1963).
131. Н. С. Вязанкин, Г. А. Разуваев, Е. И. Гладышев, ДАН, 155, 830 (1964).
132. H. Lunkamp, W. Th. Nauta, C. Mac Lean, Tetrahedron Letters, 1968, 249.
133. R. Fields, R. N. M. Naszeldine, R. E. Hutton, J. Chem. Soc., 1967c, 2259.
134. R. M. G. Roberts, J. Organometal. Chem., 68, 159 (1973).
135. D. J. Pasto, P. W. Wojtkowski, J. Organometal. Chem., 34, 251 (1972).
136. F. R. Jensen, D. D. Davis, J. Am. Chem. Soc., 93, 4047 (1971).
137. C. H. W. Jones, R. G. Jones, P. Partington, R. H. G. Roberts, J. Organometal. Chem., 32, 201 (1971).
138. K. Sistido, S. Kozima, K. Takizama, Tetrahedron Letters, 1967, 33.
139. G. S. Koerner, M. L. Hall, T. G. Traylor, J. Am. Chem. Soc., 94, 7205 (1972).
140. H. G. Kuivila, J. L. Considine, J. D. Kennedy, Там же, 94, 7209 (1972).
141. C. Eaborn, R. E. Hill, P. Simpson, J. Organometal. Chem., 15, Р1 (1968).
142. C. Eaborn, R. E. Hill, P. Simpson, Там же, 37, 275 (1972).
143. C. Eaborn, R. E. Hill, P. Simpson, J. Organometal. Chem., 37, 251 (1972).
144. А. Ф. Левит, Н. Н. Карабабчук, И. П. Грагеров, ДАН, 199, 1325 (1971).
145. V. J. Savin, J. D. Temyachev, Yu. P. Kitaev, Org. Magn. Reson., 5, 449 (1973).
146. F. M. Beringer, A. Brilley, J. Am. Chem. Soc., 75, 2708 (1953).
147. А. Н. Несмиянов, Л. Г. Макарова, В. Н. Виноградова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1966.
148. A. W. LaRochelle, F. M. Trost, J. Am. Chem. Soc., 93, 6077 (1971).
149. D. Harrington, J. Weston, J. Jacobus, K. Mislov, Chem. Commun., 1972, 1079.
150. W. A. Sheppard, J. Am. Chem. Soc., 93, 5597 (1971).
151. F. Holschneider, K. Köberle, W. Speer, P. Stocklin, H. Lecher, Ber., 68, 409 (1924).
152. H. Brintzinger, H. Schmahl, Ber., 87, 314 (1954).
153. P. Zuman, in Progress in Physical Organic Chemistry, Intersc. Publ., 1967, v. V, p. 81.
154. М. И. Калинкин, Н. Т. Ноффе, К. П. Бутин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2072.
155. R. B. Allen, R. G. Lawler, H. R. Ward, Tetrahedron Letters, 1973, 3303.
156. J. P. Mapes, D. E. Gregory, K. D. Berlin, Proc. Okla Acad. Sci., 53, 70 (1972); C. A., 77, 151220П (1972).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова, химфак,
кафедра органической химии