

УДК 541.49+547.0

АРЕНХРОМТРИКАРБОНИЛЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Калинин В. Н.

Рассмотрены особенности химических свойств аренхромтрикарбониллов, обусловленные изменением в реакционной способности ароматических групп и связанных с ними органических радикалов при переходе от AgH к $\text{AgHCr}(\text{CO})_3$, обобщены данные по применению аренхромтрикарбониллов в органическом синтезе.

Библиография — 167 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1190
II. Реакции, протекающие через α -карбениевые ионы	1191
III. Нуклеофильное замещение и присоединение	1195
IV. Реакции литийпроизводных	1206
V. Бензильная функционализация алкилзамещенных	1213
VI. Стереохимические особенности аренхромтрикарбониллов	1222
VII. Прочие реакции	

I. ВВЕДЕНИЕ

Современный этап в развитии органического синтеза характеризуется широким применением элементоорганических и металлоорганических реагентов для осуществления хемо-, регио- и стереоселективных процессов, часто невозможных в рамках обычных «органических» схем. За последние 15–20 лет в органическом синтезе наряду с традиционными производными непереходных металлов (реактивы Гриньяра, литийалкилы и др.) интенсивно используются комплексы переходных металлов (КПМ). Можно выделить два основных аспекта применения КПМ в синтезе — каталитические реакции и реакции в стехиометрических количествах. Последние предполагают наличие трех стадий: а) комплексование органического субстрата с переходным металлом (ПМ); б) использование особенностей, вносимых ПМ, для химической модификации органического остатка; в) декомплексование и выделение измененной органической молекулы. Для эффективного использования КПМ в синтезе эти стадии должны протекать с высокими выходами, а сам комплекс — быть дешевым и доступным. Этим требованиям в значительной степени отвечают производные бензолхромтрикарбонила (бенхротрена)¹, легко получаемые на основе органических производных и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ или $\text{L}_3\text{Cr}(\text{CO})_3$ ($\text{L}=\text{Ru}, \text{MeCN}, \text{NH}_3$).

Синтез БХТ подробно рассмотрен в главах монографий [1–3]. Конкретное описание препаративного метода дано в работах [4, 5]. Физико-химические свойства БХТ, природа связывания в них, основные факторы, влияющие на ориентацию ХТК относительно аренного лиганда обсуждены в обзоре [6]. Реакционная способность БХТ и их применение в органическом синтезе на отдельных этапах отражены в монографиях [7, 8] и более полно в обзорных статьях [9–14]. Яркие примеры использования БХТ в синтезе опубликованы в последнее время.

В данном обзоре рассмотрены как работы, имеющие отношение к конкретному приложению в органическом синтезе, так и исследования

¹ В тексте обзора приняты обозначения: БХТ — бенхротрен $(\text{PhH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ и его замещенные в кольцо $(\text{Aren})\text{Cr}(\text{CO})_3$, а также бенхротренильный остаток $(\text{CO})_3\text{Cr}(\text{Ph}^-)$ ХТК или $[\text{Cr}]$ — группа $\text{Cr}(\text{CO})_3$.

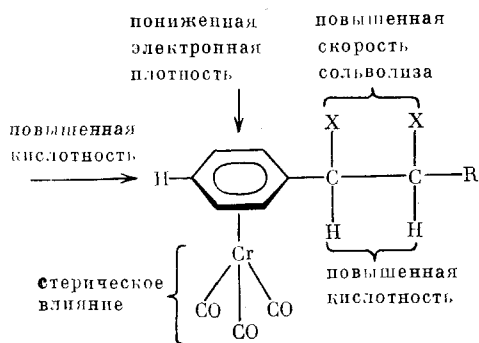
реакционной способности БХТ, которые могут найти применение в будущем. Реакции лигандного обмена БХТ и металлотропные перегруппировки в ряду конденсированных систем, содержащих ХТК, обсуждаться не будут. Ранние работы, вошедшие в обзоры [6, 12], цитируются по мере необходимости и более сжато.

Комплексование аренового лиганда с ХТК накладывает особенности на его реакционную способность. Изменения в свойствах лиганда и связанных с ним групп отражены на рисунке [10]. Введение ХТК приводит к сильному оттягиванию электронной плотности с аренового лиганда (электроноакцепторный эффект ХТК сравним с влиянием нитрогруппы). Это проявляется в высокой кислотности ХТК-производных бензойных кислот [15, 16], фенолов [17] и анилиновых ионов [18] по сравнению с соответствующими бензольными соединениями.

В БХТ существенно понижена способность ароматической системы к передаче электронных эффектов заместителей [16]. Корреляция термодинамических констант диссоциации 38 замещенных ХТК-бензойных кислот в 50%-ном водном этаноле при 25°С в рамках уравнения Юкава—Цуно показала, что реакционная константа ($\rho=0,8$) существенно ниже, чем для бензойных кислот ($\rho=1,4$).

Комплексование арена с ХТК способствует стабилизации α - и в некоторой степени β -карбениевых ионов, увеличивает кислотность C—H-связей в ареновом лиганде и в α -положении алкильного заместителя, облегчает реакции нуклеофильного присоединения и замещения. ХТК оказывает значительное пространственное влияние на реакции БХТ. Эти эффекты находят применение в синтезе.

Арены из БХТ обычно выделяют окислением иодом [15] либо солями церия(IV) [19], фотооблучением [20] или вытеснением *n*-донорными лигандами: аминами [21] и фосфинами [22].



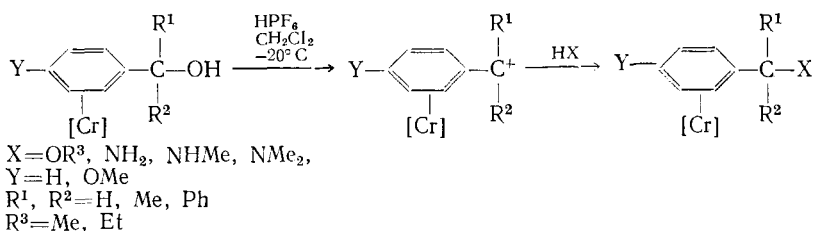
Влияние комплексования с ХТК на реакционную способность аренового лиганда [10]

II. РЕАКЦИИ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ЧЕРЕЗ α -КАРБЕНИЕВЫЕ ИОНЫ

Характерной особенностью БХТ-заместителя, как и вообще металлоценовых заместителей [23], является его высокая способность стабилизировать карбениевый центр в α -положении к ароматическому лиганду. Об этом говорят высокие скорости сольволиза $(\text{PhCH}_2\text{Cl})\text{ХТК}$ и $(\text{Ph}_2\text{CHCl})\text{ХТК}$ в 80%-ном водном ацетоне составляющие $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $7,0 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$, что соответственно в 10^5 и 10^3 раз выше скоростей сольволиза бензилхлорида и бензгидрилхлорида [24]. Эти кинетические результаты находятся в хорошем согласии с термодинамическими константами стабильности карбениевых ионов [25]: для $(\pi\text{-PhCH}_2^+)\text{ХТК}$ $pK_{R^+} = -11,8$, для PhCl_2^+ $pK_{R^+} < -17,3$ и для Ph_2CH^+ $pK_{R^+} = -13,4$.

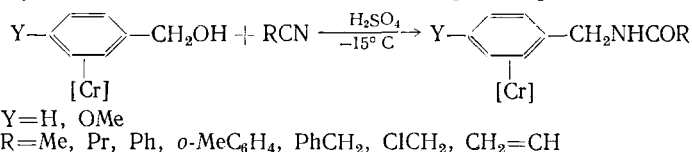
Комплексование с ХТК значительно увеличивает скорость изомеризации бензилтиоцианата в бензилизотиоцианат $[(\text{PhCH}_2\text{SCN})\text{ХТК} \rightarrow (\text{PhCH}_2\text{NCS})\text{ХТК}]$ [26]; стадией, определяющей скорость процесса, является ионизация.

Комплексование бензильных спиртов с ХТК и последующее генерирование карбениевых ионов открывают широкие возможности для синтеза N- и O-бензильных производных. Реакции ХТК-содержащих карбениевых ионов с NH_3 , аминами и спиртами являются удобным путем получения соответствующих производных [27]:

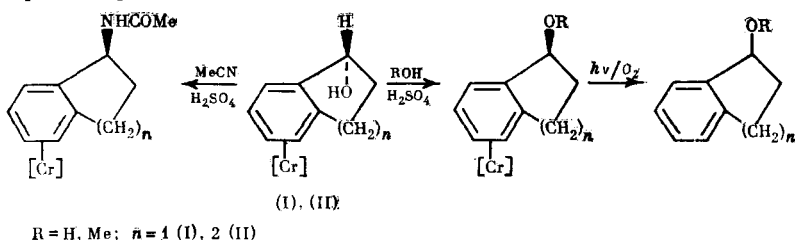


Такой подход существенно расширил арсенал спиртов, используемых в реакции Риттера. Обычно в этой реакции третичные спирты дают хорошие выходы амидов, а применение первичных и вторичных спиртов приводит к неудовлетворительным результатам.

Первичные БХТ-карбинолы гладко реагируют с различными нитрилами, образуя N-бензиламидные комплексы [28, 29]:

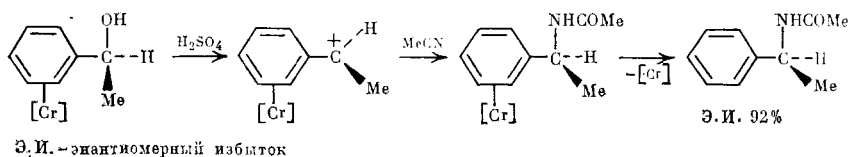


Комплексообразование с ХТК накладывает особенности на стереохимическое протекание реакций промежуточно образующихся карбениевых ионов. Это наглядно иллюстрируется полной стереоспецифичностью превращений карбениевых ионов, генерированных из (*эндо*-1-инданол)ХТК (I) и (*эндо*-1-тетралол)ХТК (II): реакции с H_2O , MeOH и RCN сопровождаются полной инверсией конфигурации и образованием экзо-продуктов [29–31]:

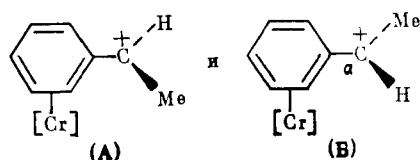


Рацемизации оптически активных комплексов при этих превращениях не наблюдается и фотохимическое декомплексование также протекает практически со 100%-ным сохранением конфигурации.

Даже в ациклическом ряду реакции БХТ-карбинолов через карбениевые ионы протекают с замечательной стереоселективностью [29, 32]. На примере превращений оптически активного *S*-(+)-(α -оксиэтил-бензол)ХТК показана высокая степень сохранения оптической чистоты в образующихся продуктах, например:

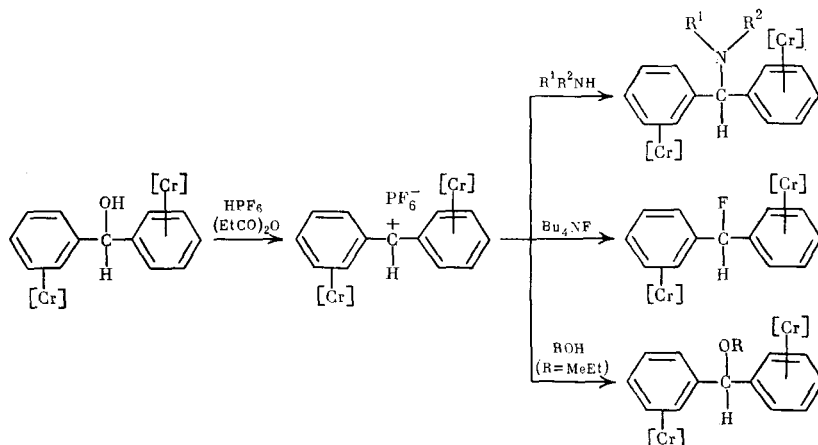


Сохранение конфигурации в ациклических системах объясняется *экзо*-атакой при образовании карбениевого иона и последующих его реакциях, т. е. из двух потенциально возможных карбениевых ионов (А) и (Б)

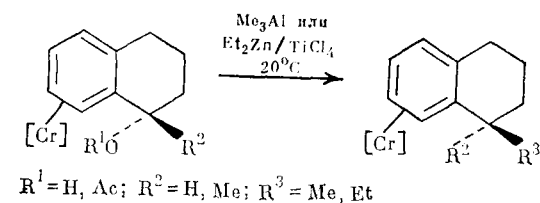


образуется ион (А), а взаимные переходы (А) \rightleftharpoons (Б) затруднены вследствие высокого энергетического барьера вращения вокруг связи С(1) — С(α) [33].

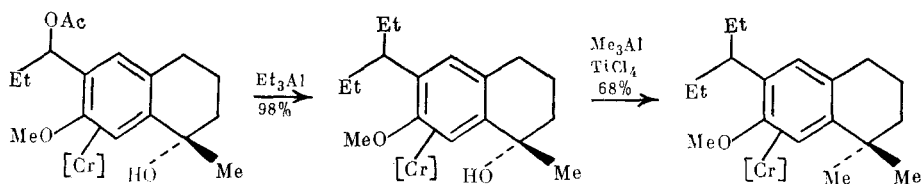
Особый интерес представляют стабильные α-карбениевые ионы с двумя ХТК, выделенные в твердом кристаллическом состоянии [34, 35]. Они образуются при реакции дикомплексованного бензгидрола в пропионовом ангидриде с 65%-ной HPF₆. Эти комплексы при действии спиртов дают эфиры, а с первичными и вторичными аминами образуют вторичные и третичные амины соответственно. Карбениевыми ионами алкилируются реакционноспособные ароматические субстраты — диметиланилин, пиррол и N-метилпиррол, но с ними не реагируют анизол и менее нуклеофильные ароматические производные [34, 45]. С тетрабутиламмонийфторидом получен соответствующий π-комплекс бензгидрилфторида [27]:



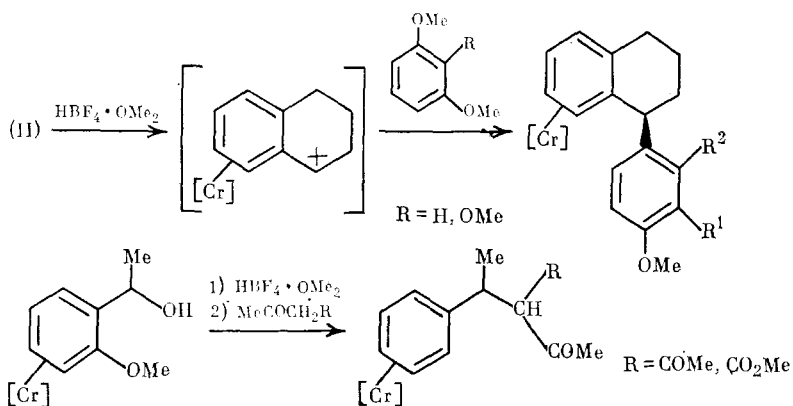
ХТК-Производные *эндо*-бензиловых спиртов и их ацетатов являются удобными источниками для получения алкильных производных по реакции с Me₃Al или Et₂Zn в присутствии TiCl₄ [36].



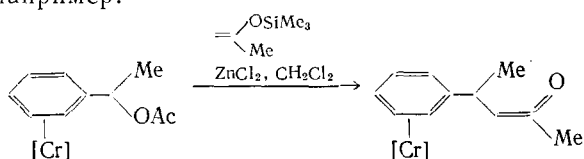
В зависимости от условий при наличии в субстрате двух типов бензильных гидроксигрупп можно ступенчато вводить различные алкильные группы



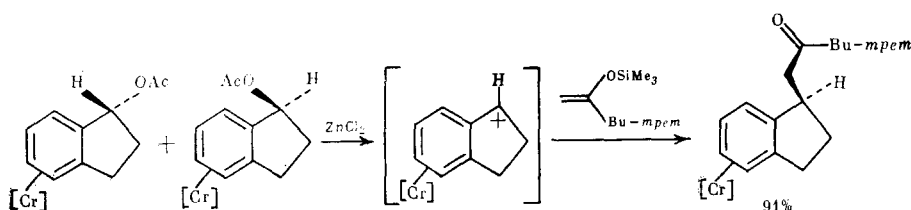
БХТ-Карбениевые ионы, образованные *in situ*, быстро реагируют с ароматическими производными, содержащими электронодонорные группы, и с β-дикарбонильными соединениями, образуя *экзо*-замещенные комплексы [37]:



Ацетаты α -БХТ-карбинолов являются активными алкилирующими агентами и в реакциях с силиленоловыми эфирами гладко образуют кетоны [38], например:

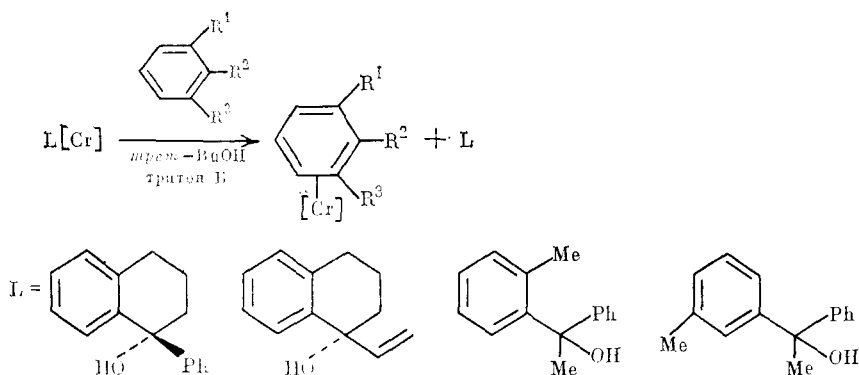


Реакция диастереомерной смеси закомплексованных инданолацетатов с 1-триметилсиликси-1-трет-бутилэтиленом приводит к единственному экзо-замещенному комплексу через промежуточный карбокатион с планарной хиральностью



Процесс алкилирования еноловых эфиров ацетатами α -БХТкарбинолов открывает удобный препаративный путь с стереоспецифичному образованию С—С-связи.

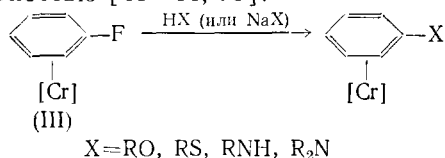
Следует отметить, что БХТ с трет-гидроксильными группами в лиганде, проявляющие повышенную склонность к образованию карбениевых ионов, предложено использовать для переноса ХТК на другие арены [39, 40]. Реакцию используют для синтеза функционально-замещенных БХТ:



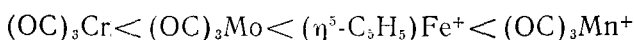
III. НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ И ПРИСОЕДИНЕНИЕ

Сильный электроноакцепторный эффект ХТК облегчает реакции нуклеофильного замещения галогенов в (η^6 -галогенарен)ХТК.

Атомы фтора и хлора в БХТ легко замещаются на О-, S- и N-нуклеофилы, причем фторбензолый комплекс (III) обладает большей реакционной способностью [41–44, 75]:



Относительная скорость замещения галогена в активированных комплексованием галогенбензолах на MeO-группу для различных π -связанных металлоорганических остатков увеличивается в ряду [45, 46]:

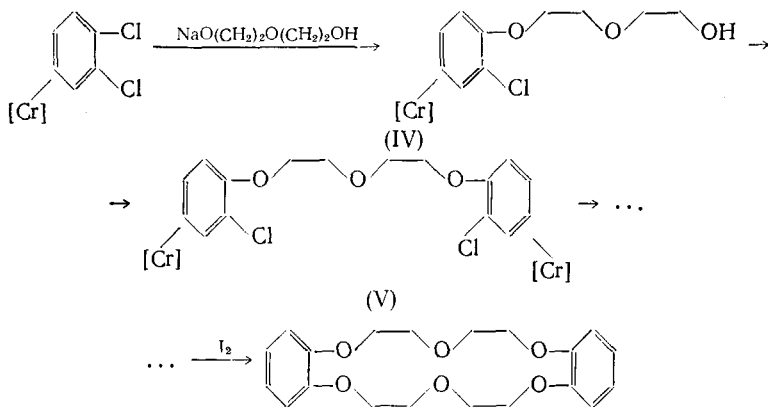


Дифтор-БХТ гладко обменивают оба атома фтора на метоксигруппы [47].

В (галогенбензол)ХТК галоген легко обменивается на тиольную группу в условиях межфазного катализа [48].

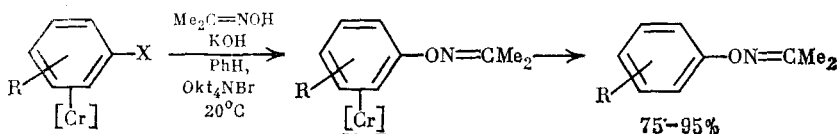
В (дихлорбензол)ХТК замещение галогенов можно проводить последовательно [49, 50].

Возможность ступенчатого замещения атомов хлора в (1,2-дихлорбензол)ХТК позволила использовать его в синтезе дибензо-18-краун-6 по реакции с натриевой солью диэтиленгликоля, через комплексы (IV) и (V) [51]:



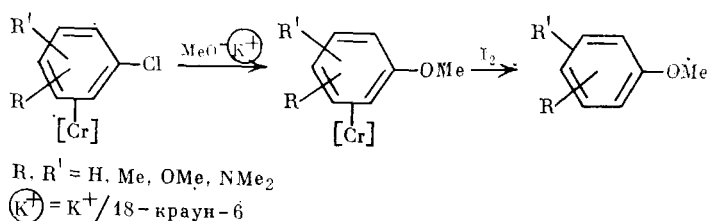
Выход краун-эфира 27%.

В условиях межфазного катализа БХТ гладко реагируют с ацетоноксимом, образуя О-арилоксими [52]:

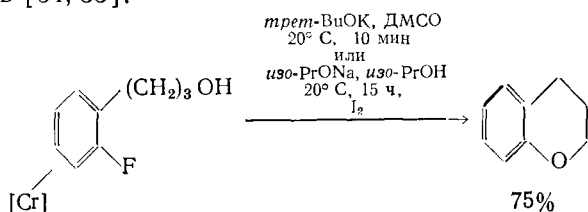


$\text{R} = \text{H}, o\text{-Me}, m\text{-Me}, n\text{-Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{F}$

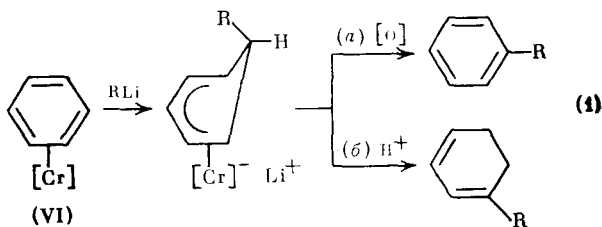
Нагревание (хлорарен)ХТК с несольватированным MeOK в бензоле или ацетонитриле в присутствии 18-краун-6 дает (метоксиарен)ХТК с высоким выходом [53]:



Внутримолекулярное нуклеофильное замещение в ряду БХТ является эффективным методом получения бензоциклических систем, например, хроманов [54, 55]:



Замечательным свойством ряда С-нуклеофилов является их способность присоединяться к БХТ с образованием η^5 -циклогексадиенильных комплексов, являющихся формальными аналогами комплексов Мейзенгеймера [56]. Реакция быстро протекает при 0°C . На примере продукта присоединения литийдитианового комплекса к БХТ показано, что входящий заместитель занимает экзо-положение в структуре, где один из углеродных атомов кольца отклонен в противоположную сторону от ХТК [57]. Анионные комплексы способны к двум типам превращений:



Окисление комплекса приводит к формальному замещению гидрид-иона карбанионом (путь *a*) и образованию замещенного бензола. Процесс получил название «присоединение/окисление» [56, 58]. Протонирование комплекса сильной кислотой освобождает алкилциклогексадиен-1,3 («присоединение/протонирование», путь *б*) [56, 59, 60]. «Присоединение/окисление» обладает широким потенциалом применения в органическом синтезе для фенилирования органических соединений (табл. 1) [10, 56].

Реакционноспособные литийорганические соединения эффективно фенилируются БХТ в мягких условиях в ТГФ.

В замещенных БХТ природа заместителя оказывает определяющее влияние на региоселективность присоединения нуклеофила (табл. 2) [61, 62]. В меньшей степени на соотношение изомеров влияет природа нуклеофилов. Направление атаки реагентов на БХТ качественно коррелирует со значением коэффициентов в нижней вакантной молекулярной орбитали свободного арена, что связано с распределением зарядовой плотности, и атака нуклеофилов Nu предпочтительно направляется на атомы углерода, которые заслонены СО-группами, а электрофильных реагентов E — на соседние атомы [63—66]. Несмотря на низкий энергетический барьер между заторможенной (В) и заслоненной (Г) конформациями ($\sim 0,3$ кал/моль) БХТ с электронодонорным заместителем предпочтительно находятся в *син*-заслоненной конформации (Д), а с

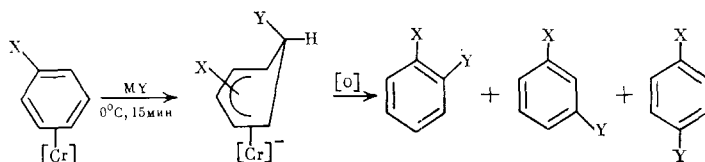
Сочетание карбанионов с БХТ (уравнение (1а)) [10,56]

Карбанион	Продукт	Выход, %
LiCMe_2CN	PhCMe_2CN	94
LiCH_2CN	PhCH_2CN	68
$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	$\text{Ph}-\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	93
$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OR} \end{array}$	$\text{PhCO}(\text{CH}_2)_2\text{Me}$	90*
$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{OR} \end{array}$	PhCOPr-изо	88*
$\text{LiCH}(\text{SPh})_2$	$\text{PhCH}(\text{SPh})_2$	84
LiBu-mpet	PhBu-mpet	97
$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \text{Me}$	$\text{Ph}-\begin{array}{c} \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array} \text{Me}$	71
$\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	$\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	87
$\text{LiCHMeCO}_2\text{Bu-mpet}$	$\text{PhCHMeCO}_2\text{Bu-mpet}$	88
$\text{LiCMe}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	$\text{PhCMe}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	88

* R = CHMeOEI; выделение проводили последовательно кислотным и основным гидролизом.

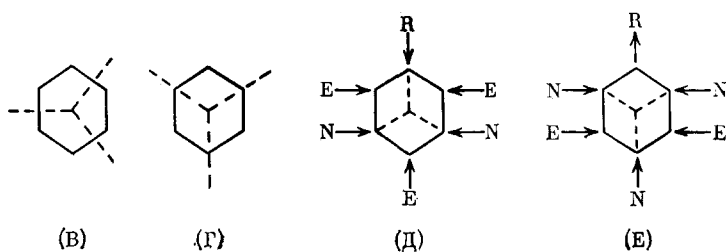
Таблица 2

Ориентация присоединения карбанионов в БХТ [61,62]

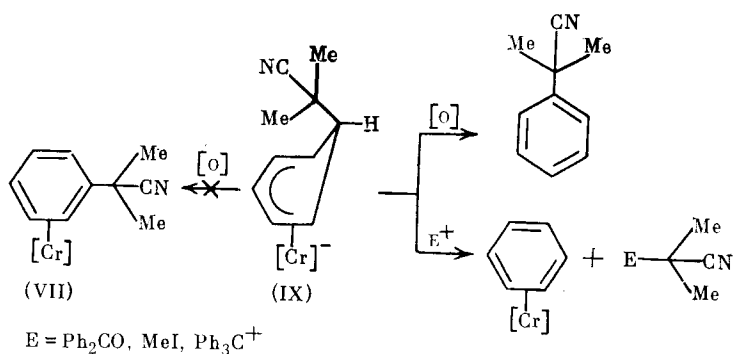


X	MY	Соотношение продуктов o:m:p
Me	$\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	28:72:0
Me	$\text{LiCMe}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	3:97:0
Me	LiCMe_2CN	1:97:2
Me	$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	51:47:2
OMe	$\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	4:96:0
Cl	$\text{LiCH}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	54:45:1
Cl	$\text{LiCHMeCO}_2\text{Bu-mpet}$	53:46:1
Cl	$\text{LiCMe}_2\text{CO}_2\text{Bu-mpet}$	5:95:1
Cl	$\text{LiCH}_2\text{COBu-mpet}$	76:24:0
Cl	LiCMe_2CN	10:89:1
Cl	$\text{Li}-\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{S} \end{array}$	46:53:1
SiMe_3	LiCMe_2CN	0:2:98
CF_3	$\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$	0:30:70
NMe_2	LiCMe_2CN	1:99:0
Et	$\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$	0:94:6
изо-Pr	$\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$	0:80:20
mpet-Bu	$\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$	0:35:65
$\text{CH}(\text{Bu-mpet})_2$	$\text{LiC}(\text{CN})(\text{OR})\text{Me}$	0:0:100

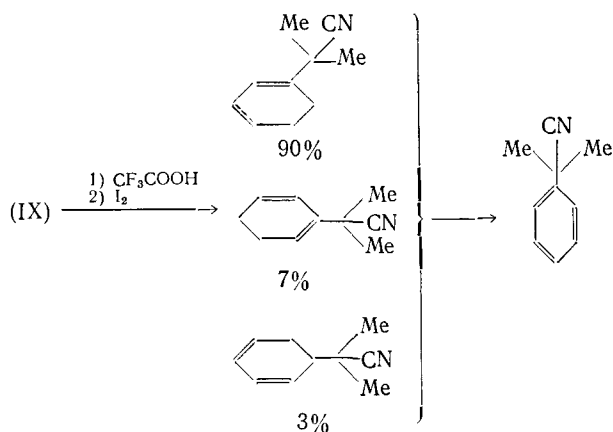
электроноакцепторным — в *анти*-заслоненной (E):



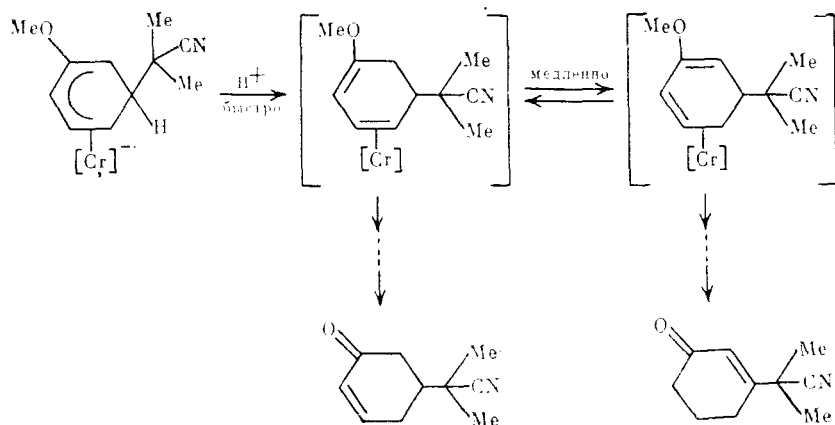
Для комплексов с $R=OMe$, NMe_2 нуклеофильное замещение происходит в *м*-положение, в случае же $R=CF_3$, $SiMe_3$ — в *п*-положение. Исключения составляют алкил-БХТ [67]. С увеличением объема алкильной группы *п*-атака становится более предпочтительной, чем *м*-атака. Попытки получения комплекса (VII) селективным окислением аддукта (IX), полученного из БХТ с 2-литий-2-метилпропионитрилом (VIII), действием I_2 , $FeCl_3$, бензохинона, $CuCl_2/DMF$, $Ce(IV)$ привели только к 2-метил-2-фенилпропионитрилу. При использовании электрофильных реагентов в качестве акцепторов гидрид-иона регенерируется исходный ареновый комплекс вследствие отрыва карбаниона [56, 57]:



С донорами протонов (H_2O , $AcOH$, CF_3CH_2OH) интермедиат (IX) быстро образует исходный БХТ с выходом 70–90%, а при действии CF_3COOH (5 экв.) с последующим окислением образуется смесь изомерных циклогексадиенов, которая может быть легко ароматизирована [57]:

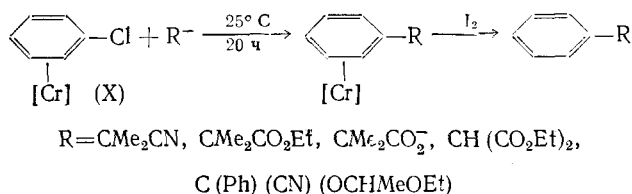


В случае аддукта (η^6 -анизол)ХТК с (VIII) при переносе протона образуются эфиры диенолов, гидролиз которых дает 3- и 5-замещенные циклогексеноны; соотношение последних зависит от продолжительности перемешивания с кислотой:



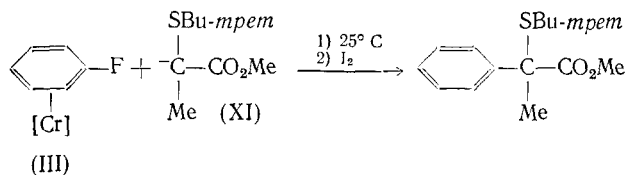
Если аддукты нуклеофилов с БХТ обрабатывают CF_3COOH в атмосфере CO , то наряду с диенами или аренами легко регенерируется $\text{Cr}(\text{CO})_6$ [68].

Найдена реакция нуклеофильного замещения хлора в (η^6 -хлорбензол)ХТК стабилизированными карбанионами, которую можно рассматривать как препаративный метод фенилирования [69, 70]:



Литийпроизводные 1,3-дитиана, 2-метил-1,3-дитиана, *трет*-бутилацетата, ацетофенона, 5,6-дигидро-2,4,4,6-тетраметил-4Н-1,3-оксазина и ацетонитрила не фенилируются в этих условиях. По-видимому, первичные и вторичные карбанионы малоэффективны в этой реакции из-за наличия активного атома водорода. Исключение составляет анион диэтилмалоната, который медленно реагирует с комплексом (X).

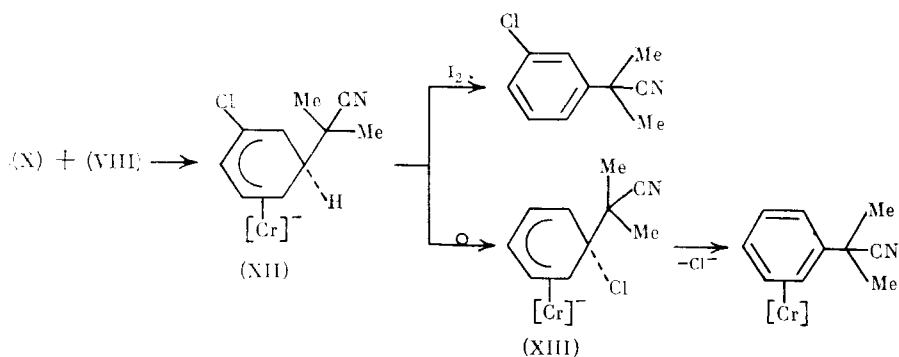
Показано, что фторсодержащий комплекс (III) быстро реагирует с карбанионом (XI), давая после декомплексования метил- α -фенил- α -(*трет*-бутилтио)пропионат с выходом 94%:



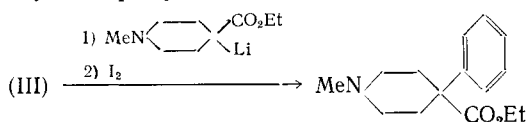
Скорость нуклеофильного замещения галогена в (η^6 -галогенбензол)ХТК зависит от характера уходящей группы и уменьшается в ряду $\text{F} > \text{Cl} > \text{I}$ [70].

Механизм нуклеофильного замещения галогена в галоген-БХТ носит сложный характер. Например, при действии 2-литий-2-метилпропионитрила (VIII) на (хлорбензол)ХТК (X) при минус 78°C и последующем окислении образуется 1,3-дизамещенный бензол. Однако при 20°C интерирует Cl^- и образует продукт *инсо*-замещения [56]:

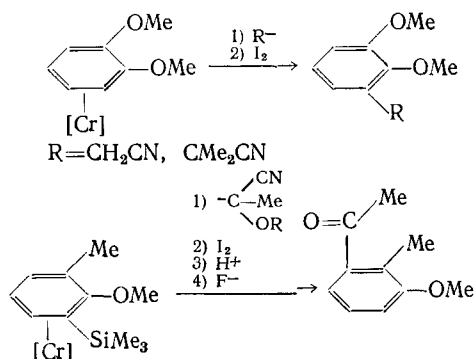
термидиат (XII) медленно изомеризуется в комплекс (XIII), который



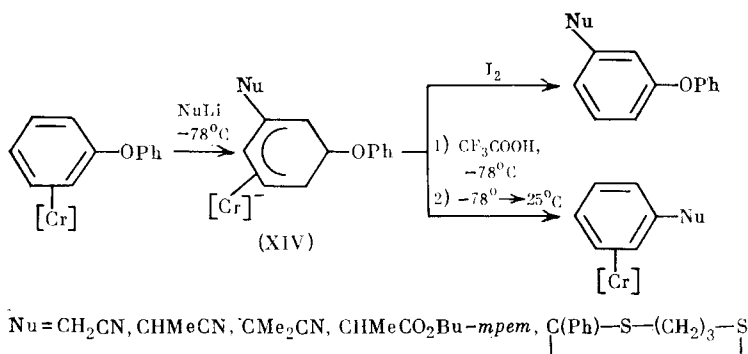
Реакции нуклеофильного замещения и присоединения нашли применение в тонком органическом синтезе. Так, замещение атома фтора в (PhF)ХТК (III) на карбанион из 1-метил-4-карбэтоксипиперидина приводит к анальгетику демеролу с выходом 85% [56]:



Региселективность нуклеофильной атаки использована при получении полизамещенных бензолов. Роль MeO- и Me₃Si-групп, как *m*- и *p*-ориентантов соответственно, является определяющим фактором в синтезе 1, 2,3- и 1,2,4-тризамещенных бензолов [62]:

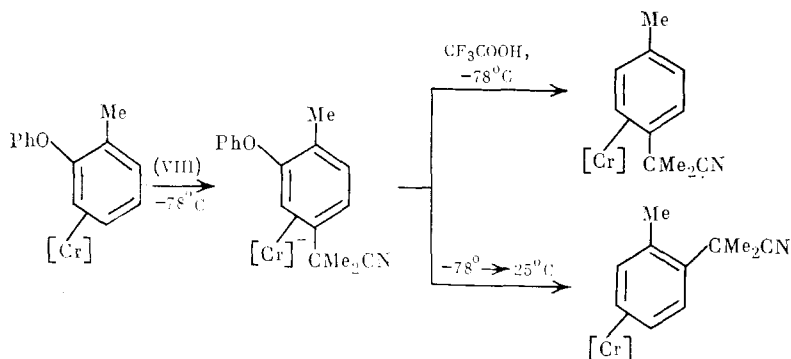


Показано [71], что (дифенилоксид)ХТК реагирует со стабилизированными карбанионами, образуя после окисления *m*-замещенные дифенилоксиды. Если анионный комплекс (XIV) при -78°C обработать CF_3COOH или температуру поднять до комнатной, то образуется продукт замещения PhO-группы нуклеофилом:

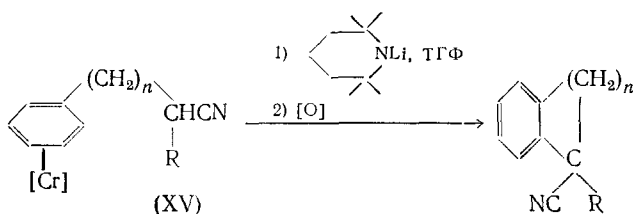


На примере реакции (*o*-фенокситолуол)ХТК с (VIII) установлена высокая региселективность замещения феноксигруппы: действие CF_3COOH

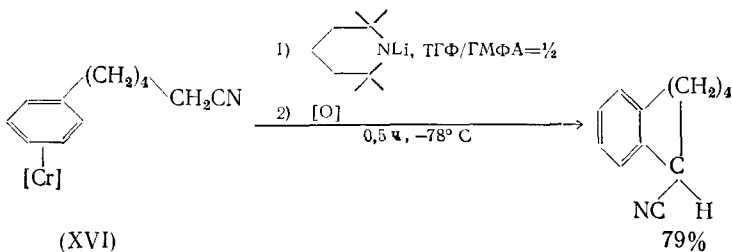
приводит к *n*-дизамещенному комплексу, нагревание до комнатной температуры — к *o*-дизамещенному:



Для систем, способных к внутримолекулярному присоединению, исследована природа образовавшихся продуктов в зависимости от числа метиленовых звеньев, разделяющих ароматический лиганд и CN-группу [72]. Из комплекса (XV) ($n=3$) образуется 1-циантетралин:

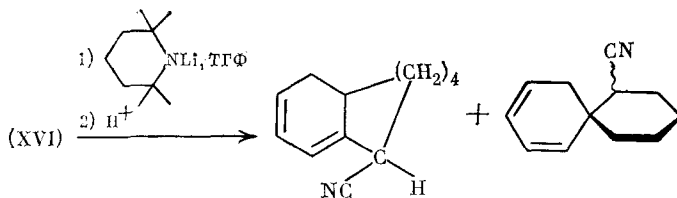


При $n=4$ положение присоединения нуклеофила зависит от продолжительности и температуры реакции:

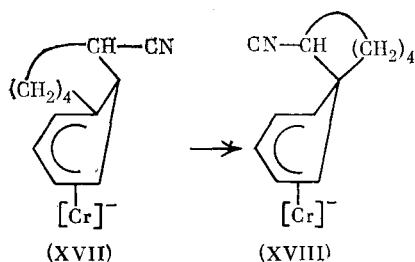


С повышением температуры и увеличением продолжительности реакции возрастает доля высокомолекулярных продуктов.

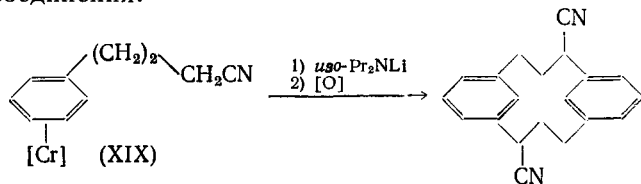
В условиях протонирования сохраняются высокие выходы мономерных продуктов, но их соотношение также зависит от продолжительности и температуры реакции. Например, количество конденсированного и спиропродуктов при 0°C составляет через 4 ч 25 и 75%, а через 24 ч 3 и 97% соответственно:



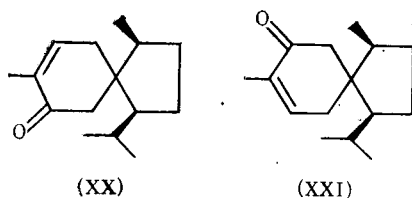
Наиболее рациональное объяснение — первоначальное образование (XVII) в качестве кинетически контролируемого продукта; в результате 1,2-углеродного сдвига этот аддукт превращается в термодинамически более выгодный комплекс (XVIII):



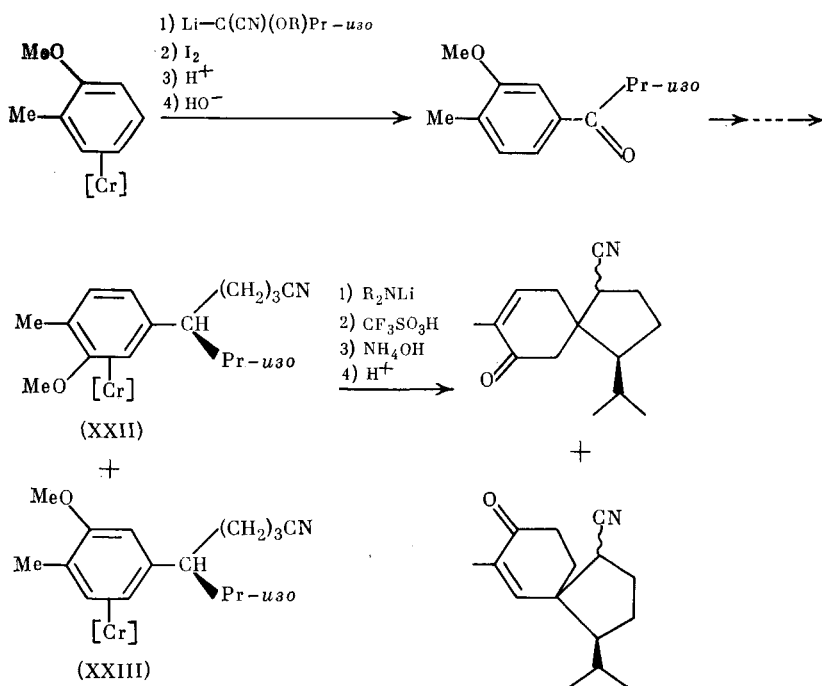
Для низких гомологов (XIX) ($n=2$) выгодно образование как спироцикла, так и конденсированных продуктов, в связи с чем получают димерные соединения:



Особенности присоединения нуклеофилов использованы в синтезе *спиро*[4.5]декановой системы — акоренона (XX) и акоренона В (XXI) [14]:



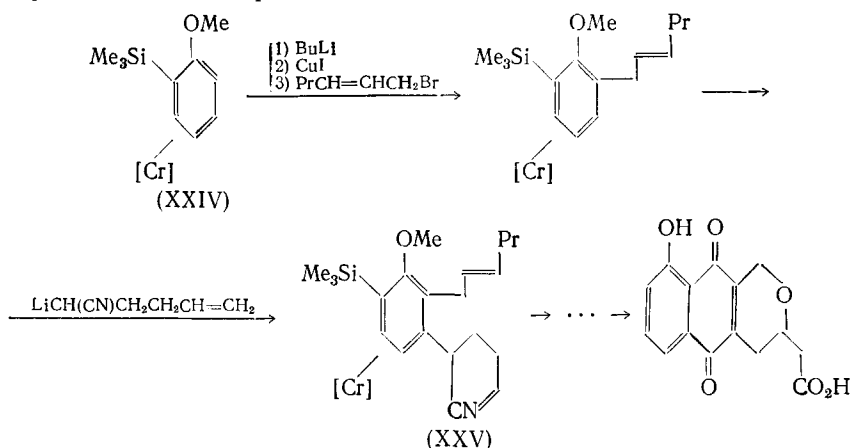
Стратегия синтеза основана на *м*-ориентирующем эффекте метоксигруппы при нуклеофильном присоединении к анизольному комплексу; при этом *экзо*-атака контролирует конфигурацию *спиро*-углерода:



Диастереомерная смесь комплексов (XXII) и (XXIII) разделялась препаративной жидкостной хроматографией; низкая эффективность спи-

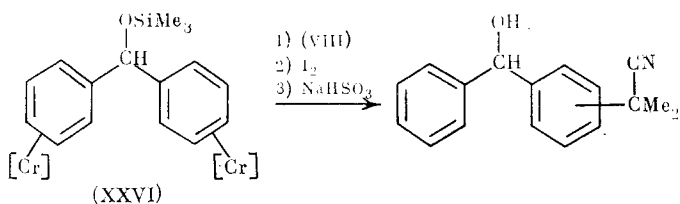
роциклизации комплексов исключает препаративное значение данного синтеза.

Комплексование с ХТК явилось удобным методом получения синтонов на пути к френолицину и деоксифренолицину — антибиотикам, в основе которых лежит изохроманхиноновый скелет [74]. Принципиальный момент — использование на начальных стадиях *n*-направляющего эффекта Me_3Si -группы и *m*-ориентирующего эффекта MeO -группы на нуклеофильное присоединение к комплексу (XXIV); в результате избирательно образуется соединение (XXV), в котором Me_3Si -группа легко удаляется. Следует отметить, что литиевое производное комплекса (XXIV) непосредственно не реагирует с 2-гексенилбромидом, поэтому его переводили в медьорганическое соединение:

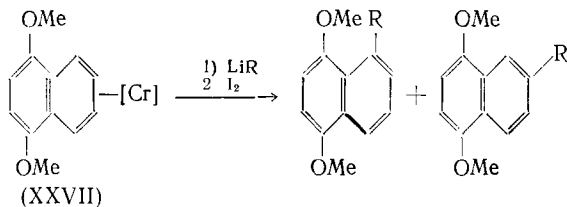


Общий выход деоксифренолицина 4% в 15-стадийном синтезе.

Определяющая роль конформации ХТК в ориентации нуклеофильной атаки на БХТ подтверждена в работе [75]. При реакции 2-литий-2-метилпропионитрила (VIII) с комплексом (XXVI), для которого характерна *син*-заслоненная конформация, и последующем окислении получена смесь монозамещенных бензгидролов с соотношением $m/n=9/1$:



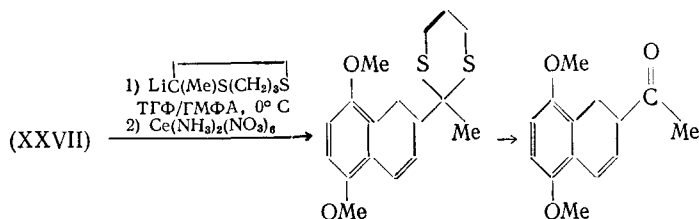
Значительный интерес представляет присоединение нуклеофилов к полициклическим ароматическим комплексам. В этом случае на региоселективность нуклеофильной атаки наряду с конформационными эффектами и природой заместителя в ядре большое значение приобретают стерические требования аренового заместителя и нуклеофила [76]. В реакции с комплексом (XXVII) небольшой по размеру LiCH_2CN дает в основном продукт α -замещения, а более объемистый (VIII) — продукт β -замещения:



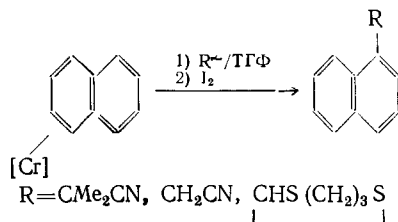
В зависимости от продолжительности реакции и температуры наблюдается различное соотношение α - и β -продуктов, причем продукт β -при-

соединения перегруппировывается путем диссоциации с отщеплением карбаниона в термодинамически выгодный продукт α -присоединения.

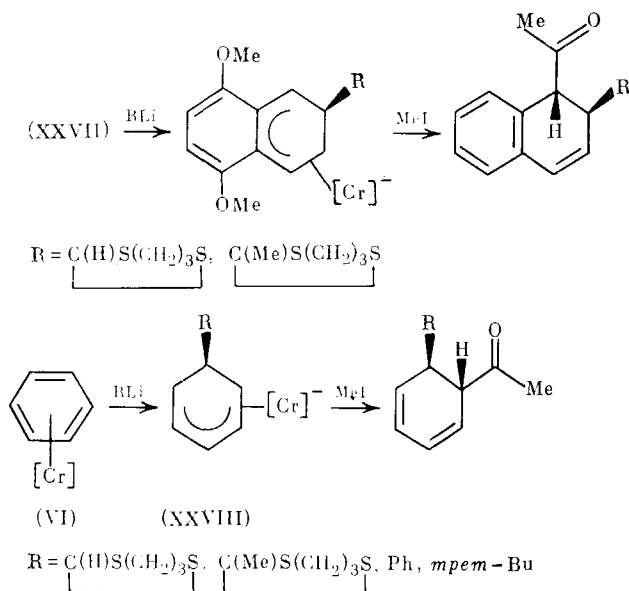
В случае 2-Li-2-Me-1,3-дитиана β -присоединение необратимо и эта реакция использована для получения 1,4-диметокси-6-ацетил-5,6-дигидронафталина — синтона в синтезе дауномицина



Однако (нафталин)ХТК присоединяет карбанионы в α -положение:

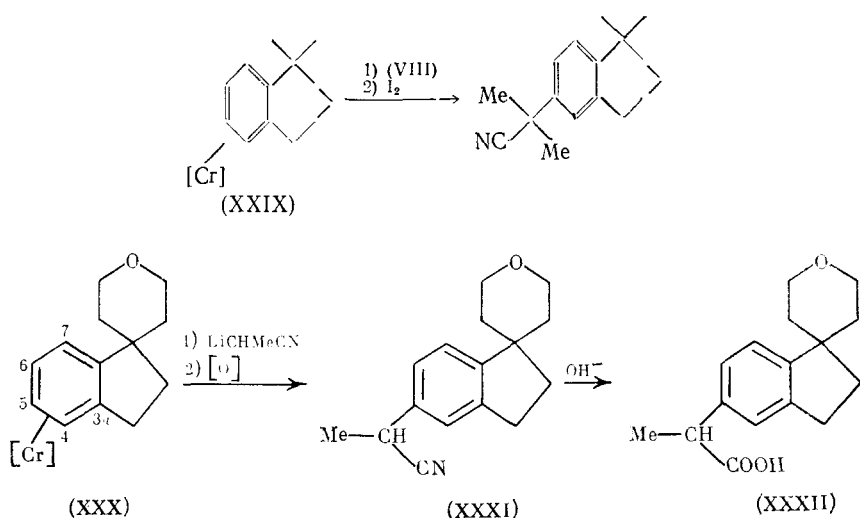


Способность S-стабилизированных карбанионов необратимо присоединяться к БХТ с образованием анионных комплексов, реагирующих с электрофилами (MeI) лежит в основе общего метода синтеза дизамещенных дигидронафталинов и циклогексадиенов [78]:



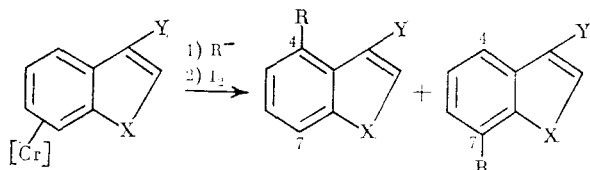
Внедрение СО наблюдалось как при проведении реакции в атмосфере окиси углерода, так и в ее отсутствие. В синтезе 5,6-дизамещенных циклогексадиенов-1,3 оказались эффективными и другие электрофилы [79].

Свойство нуклеофилов предпочтительно присоединяться по засло-ненным атомам углерода аренового лиганда ярко проявляется в реак-циях 1,1-дизамещенных индановых комплексов [66, 80]. Реакции циан-стабилизированных карбанионов с комплексами (XXIX) и (XXX) и по-следующее окисление приводит к 5-замещенным инданам:

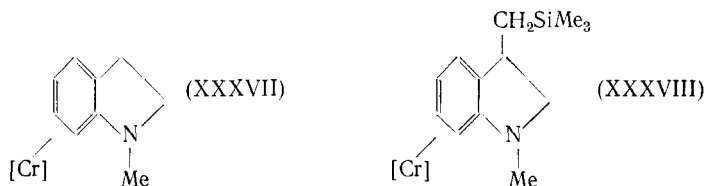


Гидролиз соединения (XXXI) дает фармакологически ценную 5-замещенную кислоту (XXXII). По данным рентгеноструктурного анализа комплекса (XXX) [80] СО-группы находятся в заслоненной конформации по отношению к положениям 3а, 5,7 аренового лиганда.

Метод присоединения/окисления реакционноспособных С-нуклеофилов к БХТ распространен на комплексы N-замещенных индолов, N-метилиндолина и бензофурана [81, 82]. При этом атака нуклеофилов направляется на С(4) и С(7), а соотношение продуктов регулируется электронными и стерическими факторами, определяемыми размерами заместителей у атома азота и у С(3), а также природой нуклеофила:



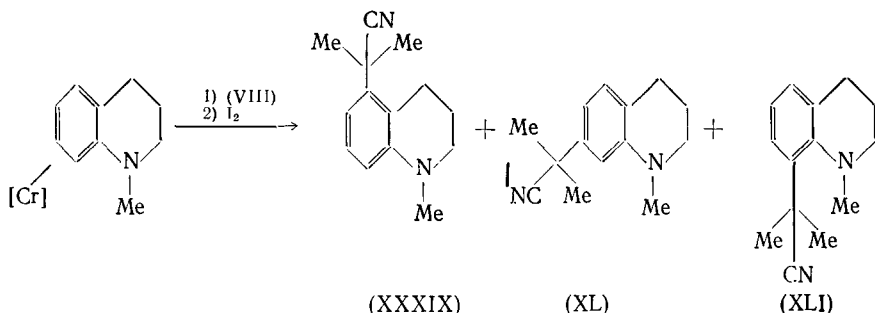
Для комплексов с $Y=H$ и $X=NMe$ (XXXIII), NCH_2Ph (XXXIV), $NSiPh_2Bu$ -трет (XXXV), NCO_2Bu -трет (XXXVI) соединение (VIII) присоединяется к С(4) с селективностью выше 90%. Менее объемистый анион $LiCH_2CN$ при реакции с комплексом (XXXIII) обнаруживает меньшую селективность ($C(4)/C(7)=75/25$). С другой стороны, 2-литий-1,3-дитиан и 1-литий-3-(триметилсилил)-2-пропен реагируют с комплексом (XXXIII) предпочтительно по С(7), образуя смесь продуктов замещения ($C(7)/C(4)=6/1$). В отличие от N-метилиндольного комплекса (XXXIII) действие аниона дитиана на N-метилиндолиновый комплекс (XXXVII) направляется лишь на С(4) и, принимая во внимание легкость превращения индолиновой системы в индольную,



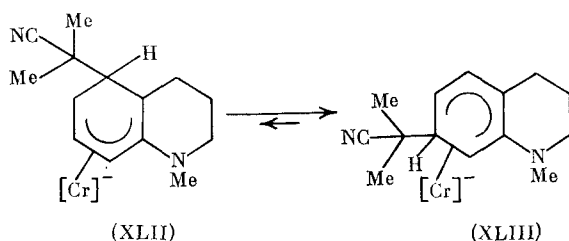
это открывает возможность избирательного получения 4- и 7-замещенных индолов. Для бензофуранового комплекса присоединение нуклеофилов в основном направляется в положение С(4); ($C(4)/C(7)$ для $R=CH_2CN$ 73/27, для CH_2CN 63/37 и для $-S-S-$ 86/14). Введение

заместителей к С(3) индольной системы понижает выход 4-замещенного продукта и, например, для комплекса (XXXVIII) С(4)/С(7) при R = =СMe₂CN составляет 17/83. Обратный эффект достигается объемистыми заместителями у атома азота (комплексы (XXXV) и (XXXVI)).

Изящное исследование реакции (η^6 -метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин)ХТК с (VIII) обнаружило влияние кинетического и термодинамического контроля на соотношение региоизомеров [83]:



Изомер (XLI) образуется в малых количествах (1—2%), а соотношение изомеров (XXXIX) и (XL) зависит от продолжительности и температуры реакции, а также от природы растворителя, причем увеличение относительного содержания изомера (XL) при проведении реакции в ТГФ указывает на термодинамический контроль реакции, когда более перегруженный анион (XLII) превращается в стерически более благоприятный анион (XLIII):

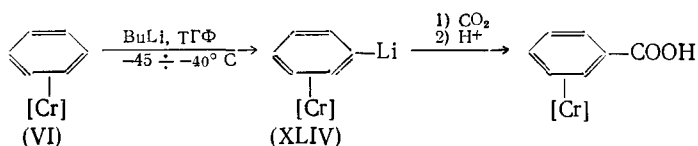


В присутствии добавки ГМФА, сильно сольватирующего Li-катион, сохраняется постоянное соотношение региоизомеров, отражающее кинетический контроль нуклеофильного присоединения, и в этом случае изомеризация не имеет места. Совокупность этих результатов является убедительным доказательством обратимости присоединения нуклеофилов к БХТ.

IV. РЕАКЦИИ ЛИТИЙПРОИЗВОДНЫХ

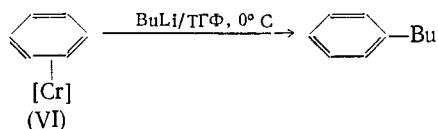
Одно из наиболее важных свойств БХТ — повышенная кислотность кольцевых атомов водорода, что обуславливает их способность замещаться на металл при действии металлирующих агентов. Природа металлирующего агента оказывает определяющее влияние на направление процесса — мягкие нуклеофилы присоединяются к комплексу, более жесткие замещают атом водорода.

Впервые металлирование БХТ было осуществлено Несмеяновым и соавт. при действии BuLi; выход кислоты после карбонизации составил 19% [84]:



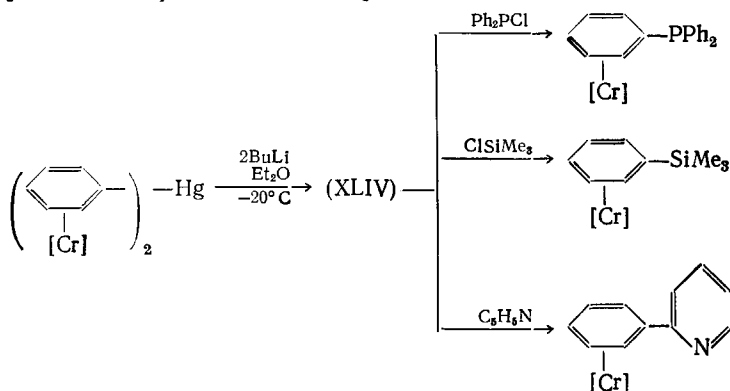
Показано [19, 85—87], что БХТ с BuLi почти количественно образует комплекс (XLIV) при -20°C в ТГФ, однако нагревание раствора до

0° С или добавление BuLi к раствору БХТ при 0° С ведет к бутилбензолу с выходом более 80%:

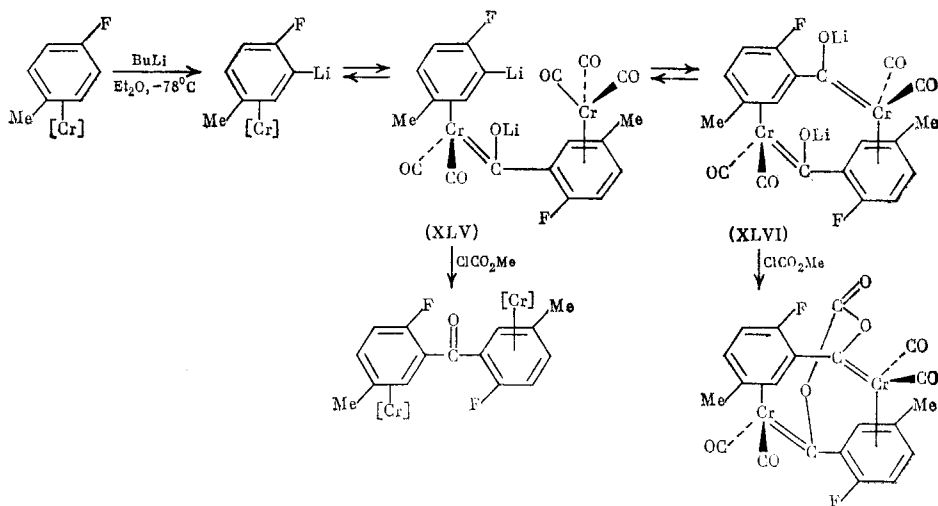


При этом стадии окисления не требуется. Механизм образования бутилбензола неясен, но он, безусловно, отличен от механизма сочетания мягких нуклеофилов с БХТ.

Литий-БХТ (XLIV) легко получается при реакции переметаллирования ди(бенхротренил)ртути бутиллитием и легко вступает в реакции с хлорфосфинами, хлорсиланами и пиридином [88]:

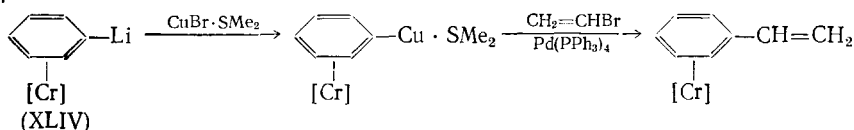


На примере металлирования (*n*-фтортолуол)ХТК показано, что образующиеся при низкой температуре мономерные соединения типа (XLIV) находятся в равновесии с димерными комплексами (XLV) и (XLVI). Это проявляется при реакциях с электрофилами, имеющими более чем одну потенциально уходящую группу, например, метилхлоркарбонатом, где образуются производные бензофенона и карбоната [89]:

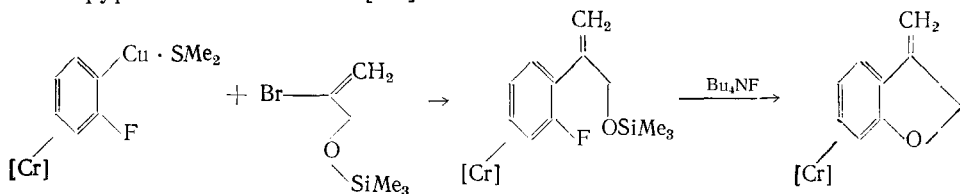


Характерным свойством литий-БХТ является их аномально низкая нуклеофильность по сравнению с основностью и поэтому набор реагирующих с ними электрофилов несколько ограничен [87, 90]. Литий-БХТ не реагирует с RgI и алкилсульфонатами, дает низкие выходы продуктов даже в реакциях с такими активными электрофилами, как MeCOCl и CH₂=CHCH₂Br. Найдено [90], что добавление комплекса CuBr·SMe₂ к (XLIV) приводит к медь-БХТ, который успешно реаги-

рует с широким набором электрофилов, давая продукты замещения. Применение палладиевого катализа позволило распространить реакцию на получение продуктов кросс-сочетания с винилбромидом и иодбензолом:

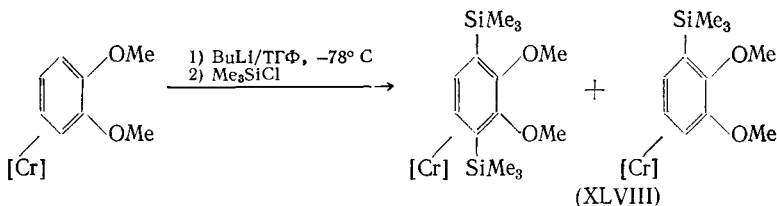


Реакция (*o*-фторфениллитий)ХТК с комплексом $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$ и последующее сочетание Cu -производного с триметилсилил-2-бромаллиловым эфиром дает комплекс (XLVII), который после десиилирования претерпевает внутримолекулярную циклизацию в 3-метилбензофурановый комплекс [91]



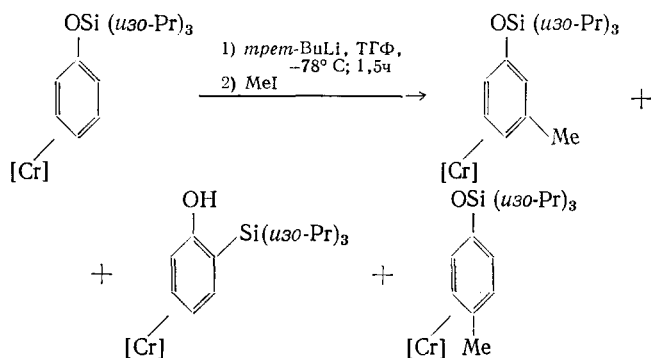
Характерная особенность последнего — отсутствие тенденции к изомеризации в 3-метилбензофурановый изомер, являющийся продуктом ароматизации незакомплексованного 3-метилбензо-2,3-дигидробензофурана.

Металлирование (вератрол)ХТК действием BuLi с последующим силилированием приводит к смеси моно- и дисиблированного комплекс примерно в равных количествах [92]:



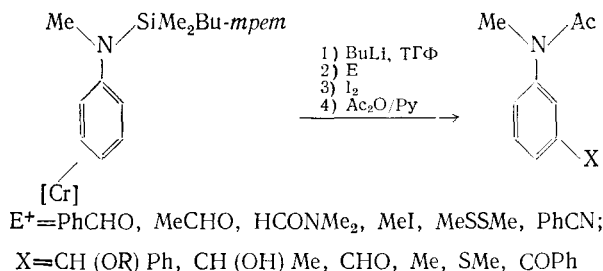
По данным ПМР и рентгеноструктурного анализа комплекс (XLVIII) в растворе и твердом состоянии имеет конформацию, в которой объемистая Me_3Si -группа заслонена группой CO [93].

Защита гидроксильной группы в (фенол)ХТК приводит к сильному экранированию *o*-положений и металлирование на 90% протекает в *m*-положение [94]. Выход *o*-замещенного продукта не превышает 3%:

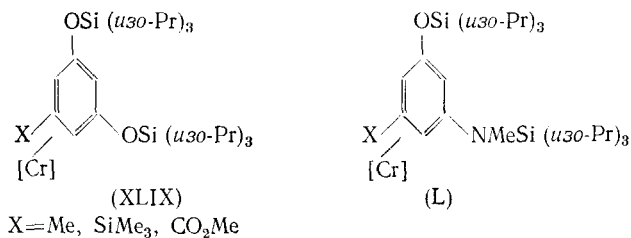


Метилирование (*N*-*трет*-бутилдиметилсилил-*N*-метиланилин)ХТК протекает с высокой региоселективностью в *m*-положение; последующие реакции с электрофилами и удаление ХТК можно использовать для получения *m*-замещенных анилинов [95]. Следует отметить полное отсут-

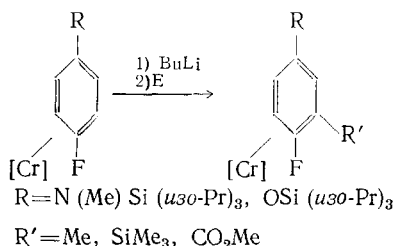
ствие *o*-замещения:



Литирование производных резорцина и *m*-аминофенола протекает исключительно в положение 5, так что после реакций с электрофилами образуются 1,3,5-тризамещенные комплексы (XLIX) и (L):

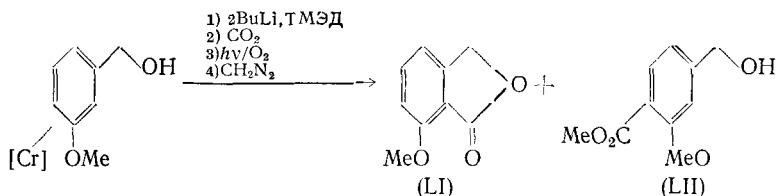


Следует особо отметить металлизирование триизопропилсилильных производных *n*-фторфенола и *n*-фторанилина, где замещаются атомы водорода в *o*-положении к атому фтора:

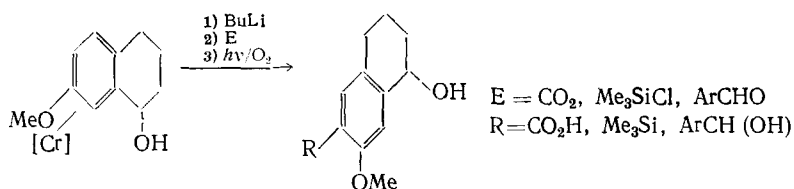


Эти результаты противоположны металлизированию стерически незатрудненных и незакомплексованных аренов, например, *n*-фторанизола и *n*-фтордиметиланилина, где металл всегда становится в *o*-положение к гетероатому.

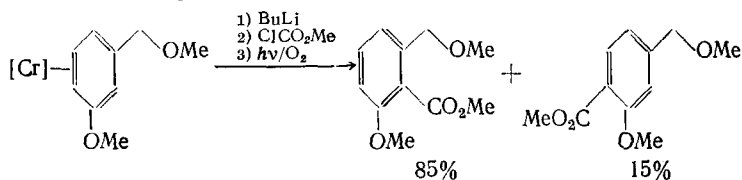
Изменение региоселективности металлизирования бензольного кольца при координации с ХТК отчетливо прослеживается на примере бензиловых спиртов [96, 97]. (1-Метокси-3-оксиметилбензол)ХТК реагирует с 2 эквивалентами BuLi, образуя после карбоксилирования и метилирования бензфуранон (LI) и эфир бензойной кислоты (LII) в соотношении 23:77, тогда как аналогичная последовательность реакций с незакомплексованным аромом дает соотношение 9:1. С увеличением объема металлирующего агента содержание 6-метилированного продукта (LII) возрастает (для *втор*-BuLi 85%, для *трет*-BuLi 95%):



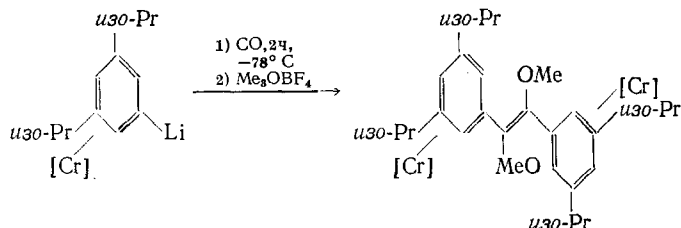
Координация жесткой системы, как, например, 7-метокси-1-тетралол, с ХТК приводит к исключительному металлизированию в положение 6, а литирование свободного тетралола дает 8-замещенный продукт:



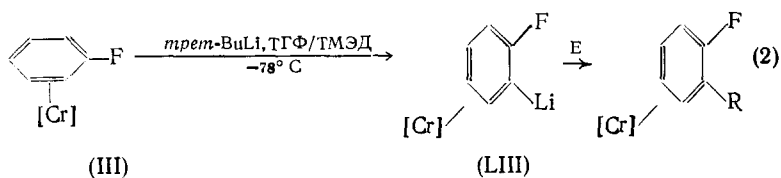
Алкилбензиловые эфиры и ацетали бензальдегидов не подвергаются *o*-металлированию из-за склонности к депротонированию в бензильном положении с последующей перегруппировкой Виттига или расщеплением ацетальной связи. Комплексование с ХТК дает возможность успешно металлировать ароматическое кольцо, содержащее эти заместители, с преобладающим образованием 1,2,3-тризамещенных продуктов:



Реакция *m*-дизопропилбенхротрениллития с CO и последующее метилирование триметилфторборатом приводят к биядерному комплексу с выходом 15% [98]:



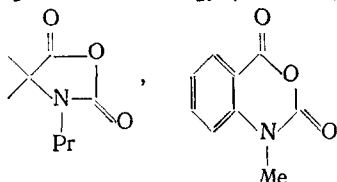
Оригинальное использование особенностей бенхротренильных систем в синтезе осуществлено в работе [99]. Показано, что при металлировании комплекса (III) образуется (*o*-фторфениллитий)ХТК (LIII), который гладко реагирует с различными электрофилами; в зависимости от соотношения субстрата и реагента получают продукты замещения (уравнение (2)) или продукты циклизации (в результате одновременного нуклеофильного замещения атома фтора, уравнение (3)):



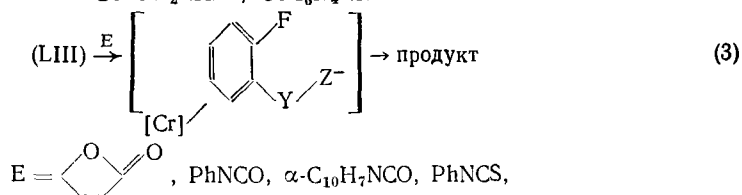
(III)

(LIII)

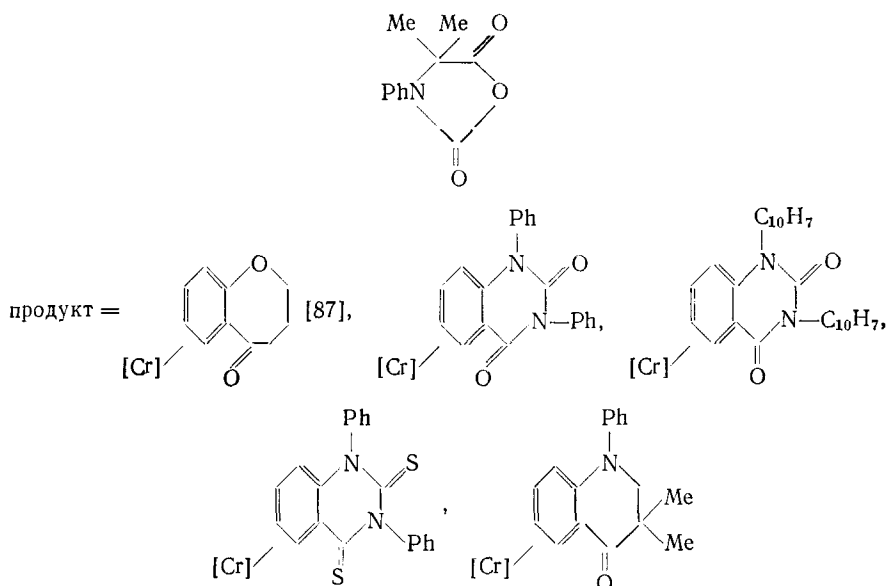
$\text{E} = \text{ClCO}_2\text{Et}, \text{PhNCO}, \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}, \text{Ph}_2\text{C}=\text{C}=\text{O},$



$\text{R} = \text{CO}_2\text{Et}, \text{CONHPh}, \text{CONHC}_{10}\text{H}_7, \text{COCHPh}_2, \text{COCMe}_2\text{NHPh}, \text{COC}_6\text{H}_4\text{NHMe-o}$

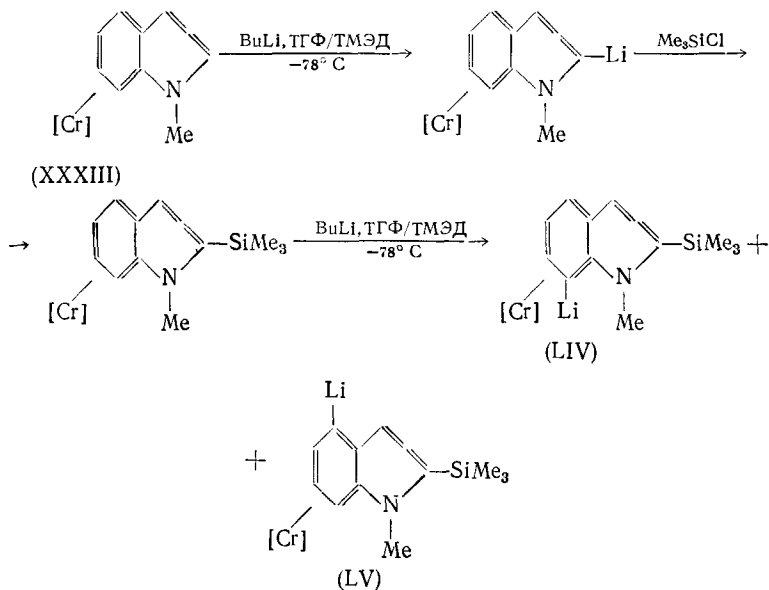


$\text{E} = \text{C}_6\text{H}_4\text{O}, \text{PhNCO}, \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{NCO}, \text{PhNCS},$



Предложенный метод получения бензоконденсированных систем может найти применение в химии гетероциклических соединений.

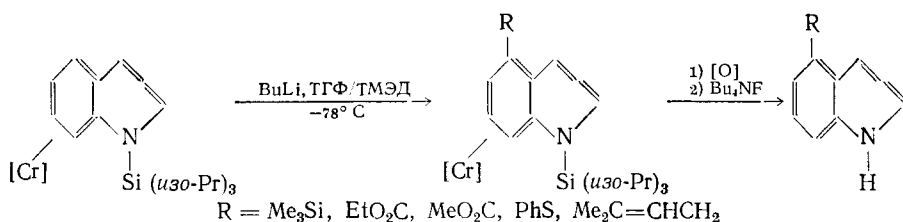
Металлирование (1-метилиндола) ХТК (XXXIII) в первую очередь протекает в положение 2. Если это положение занято, то атака направляется в ароматическое кольцо в положения 7 и 4 в соотношении $\geq 4:1$ [100]:



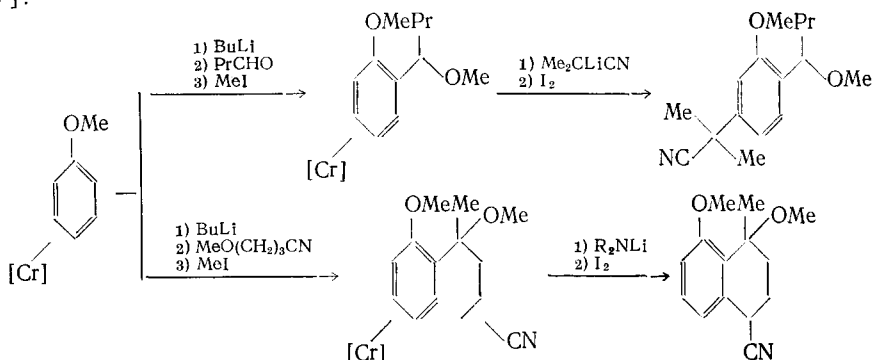
Реакции комплексов (LIV) и (LV) с ClCO_2Et , MeI , PhCHO , $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, PhSCl и $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$, последующее разделение продуктов с помощью хроматографии, декомплексование и дилирование рекомендованы для синтеза 7-замещенных индолов.

Структура (XXXIII) по данным рентгеноструктурного анализа и ПМР в растворе отвечает направлению нуклеофильной атаки на положения 4 и 7 лиганда [101], находящегося в заслоненной конформации.

Если в положении 1 (индол) ХТК находится объемистая триизопропилсилильная группа, то металлирование комплекса направляется в основном в положение 4 наряду с некоторым количеством 5- и 6-изомеров [102]. Декомплексование и дилирование приводят к 4-замещенным индолам с общим выходом 70%:

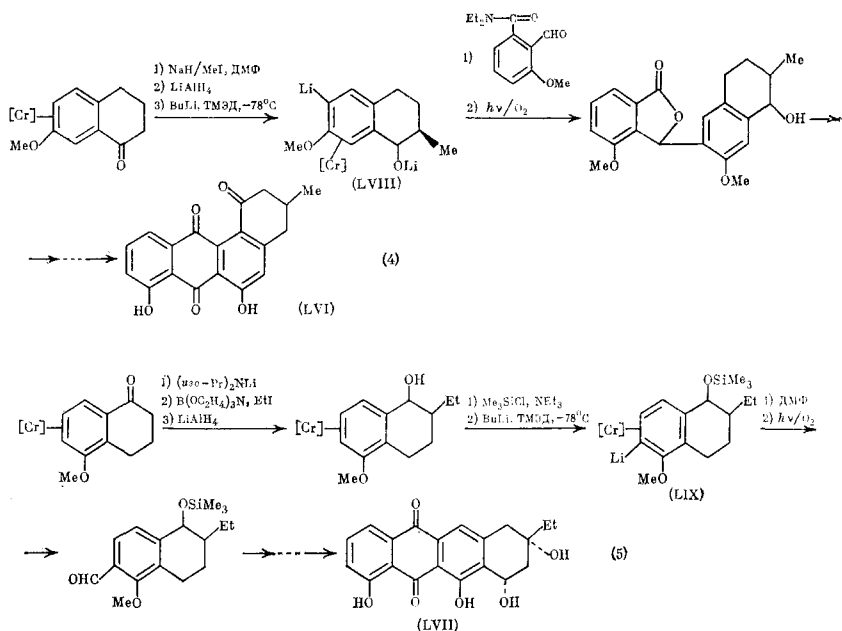


Металлирование БХТ в сочетании с нуклеофильным присоединением или замещением использовано в получении тризамещенных бензолов [87]:



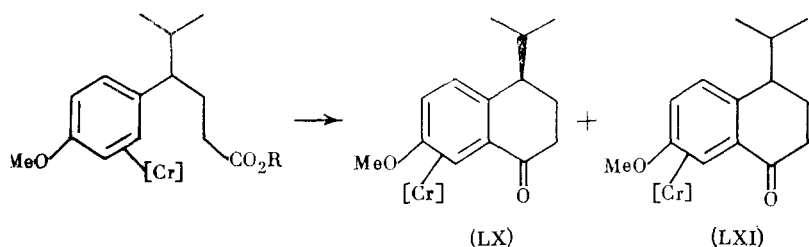
Наметились благоприятные перспективы использования (литий-арен)ХТК в синтезе, особенно для получения природных соединений.

В уравнениях (4) и (5) показан синтез природных антрахинонов — 3-деоксирабеломидина (LVI) и аклавинона (LVII) [103]:

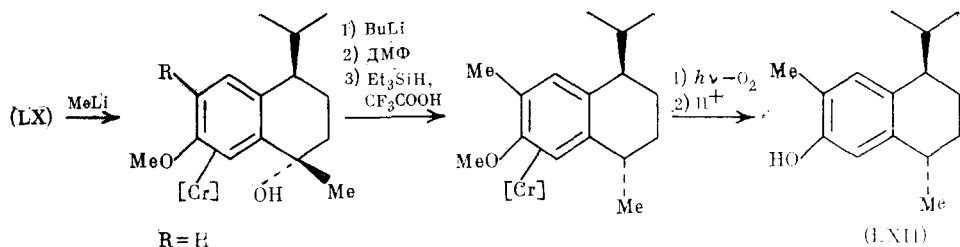


Металлирование тетралольных ХТК-комплексов протекает региоселективно, давая 6-литийпроизводные (LVIII) и (LIX).

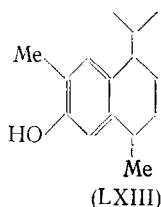
Временная координация с ХТК использована в синтезе *цис*- и *транс*-7-гидроксикаламененов [104]. Комплекс из 4-(*n*-метоксифенил)-5-метилгексаноата и $\text{Cr}(\text{CO})_6$ гидролизали в кислоту и циклизацией хлорангидрида с AlCl_3 получали *экзо*-изопропилтетралоновый комплекс (LX) наряду с небольшим количеством *эндо*-изомера (LXI):



Реакция комплекса (LX) с MeLi приводит к экзо-метилированному продукту, который металлировали BuLi и с ДМФ получали производное бензальдегида. При ионном гидрировании одновременно наблюдалось восстановление альдегидной функции в метильную группу и гидридное замещение в бензильном положении:



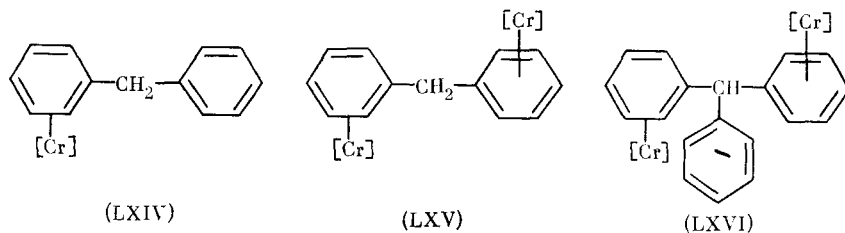
Декомплексование и О-деметилование приводит к *транс*-7-гидроксикаламенену (LXII) с хорошим выходом. Из *эндо*-комплекса (LXI) по аналогичной схеме получен *цис*-7-гидроксикаламенен (LXIII):



V. БЕНЗИЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ

Пониженная электронная плотность в БХТ на ареновом лиганде обуславливает значительное возрастание кислотности бензильных атомов водорода. По ориентировочной оценке их кислотность в производных БХТ на 2 порядка выше кислотности соответствующих атомов водорода в некомплексованном субстрате [105, 106].

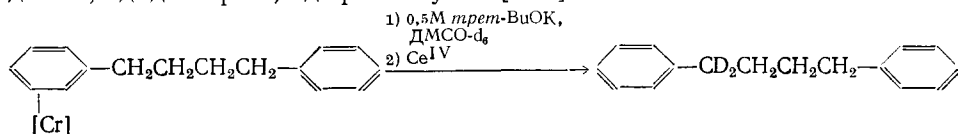
Ацидифирующий эффект ХТК удалось оценить измерением скоростей отрыва протона метоксид-ионом в системе MeOH — Me₂SO для комплексов (LXIV) — (LXVI):



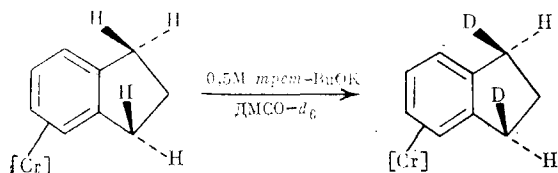
Фактически их кинетические кислотности близки, что объяснено неблагоприятным стерическим влиянием второй ХТК в дифенилметане на скорость ионизации экзоциклической СН-связи. Однако их термодинамические кислотности возрастают в соотношении 1:2,6:7,4, что отра-

жает большую стабильность образовавшихся карбанионов с введением электроноакцепторных групп [107].

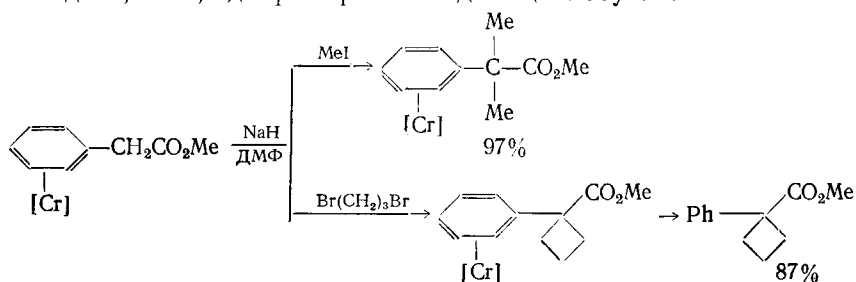
Алкил-БХТ достаточно быстро претерпевают протофильный дейтеро-обмен α -водородных атомов; например, (η^6 -1,4-дифенилбутан)ХТК обменивается с 0,5 М *трет*-BuOK в ДМСО- d_6 и после декомплексования дает 1,1-дидейтеро-1,4-дифенилбутан [108]:



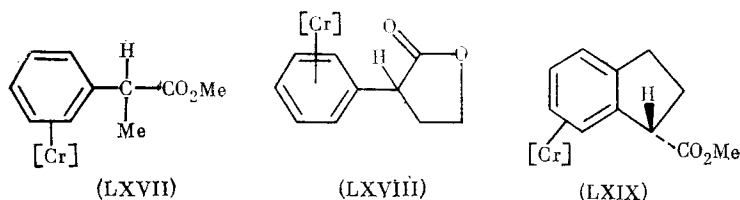
Характерно, что (индан)ХТК обменивает только два из бензильных протонов, что является убедительным доказательством *экзо*-атаки основания на комплекс:



Эффект комплексования с ХТК ярко проявляется на алкилировании эфиров фенилуксусной кислоты и ацетофенонов [20, 109]. Если метилфенилацетат не алкилируется MeI/NaH в ДМФ, то его ХТК-комплекс в этих условиях практически количественно образует диалкилированное производное, а с 1,3-дибромпропаном дает цикlobутан:

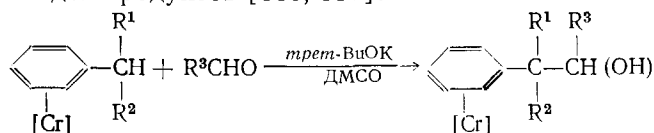


Комплексы эфиров (LXVII)—(LXIX) гладко алкилируются активными галогеналкилами RX (MeI, PhCH_2Br , $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$, $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{Br}$) не только в системе NaH/ДМФ, но и в условиях межфазного катализа с цетилтриметиламмониййодидом [110—112].



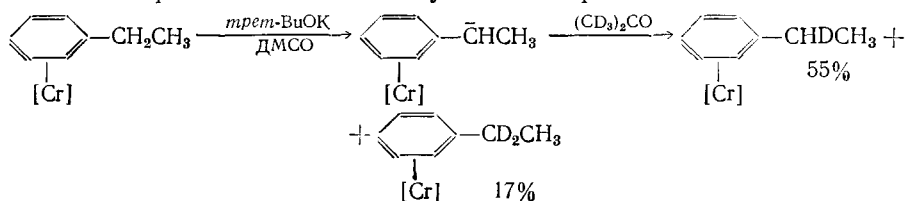
Стереохимия реакций практически одинакова, атака электрофила протекает со стороны, противоположной ХТК.

Реакция алкил БХТ с формальдегидом и бензальдегидом в присутствии *трет*-BuOK в ДМСО использована для получения β -оксисоединений, однако в ряде случаев препаративная ценность метода невелика из-за низких выходов продуктов [113, 114]:



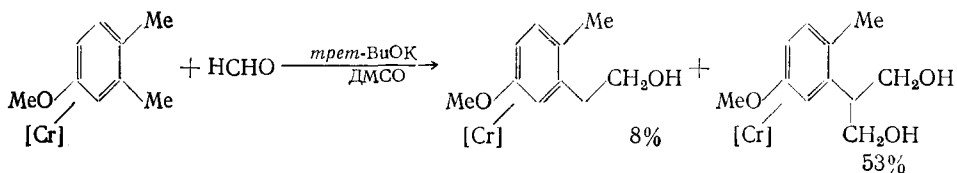
Если карбонильное соединение способно к образованию енольной формы, то ареновый комплекс вступает только в реакцию протонного

обмена без образования соответствующего спирта:



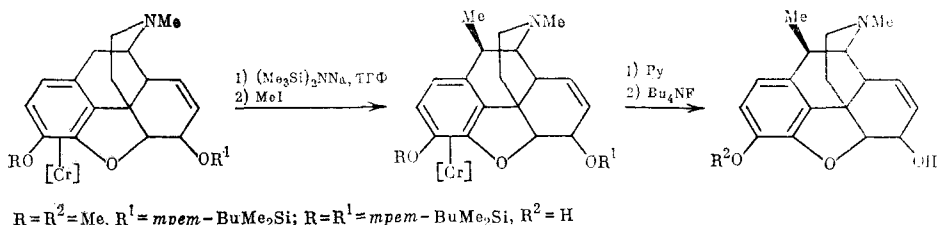
Атака ациклического карбаниона стереоспецифична и дает только *экзо*-продукт.

Показано [115], что при наличии алкоксигруппы в бензольном кольце возможно селективное образование α -карбанионов в *м*-положении, тогда как *n*-алкильные группы инертны

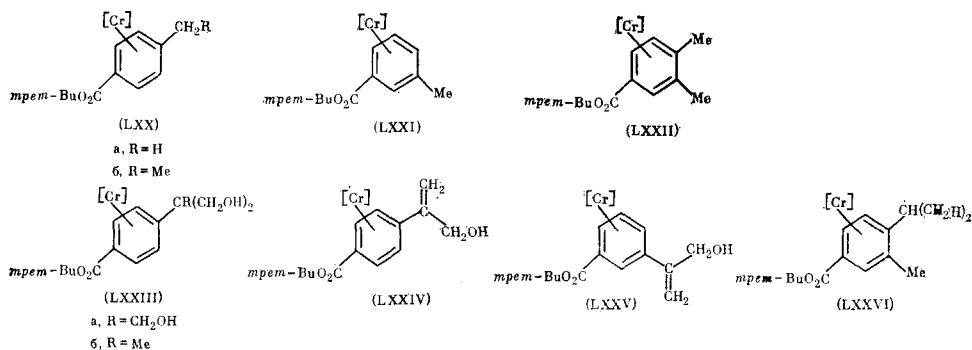


Эти особенности обусловили успешное регио- и стереоспецифическое присоединение формальдегида и алкилгалогенидов к алициклическим соединениям, и в частности к эстрогенам [115, 116].

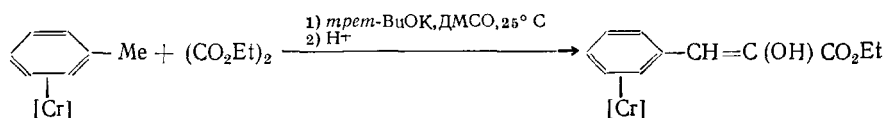
Взаимодействие [6—О-трет-бутил(диметил)силлилкодеин]ХТК и {3, 6-бис-[трет-бутил(диметил)силлил]морфин}ХТК с $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NNa}$ и MeI приводит к 10(S)-метильным производным. При последующем деком-плексовании пиридином и десилилировании гладко образуются 10(S)-метилкодеин и 10(S)-метилморфин соответственно [117]:



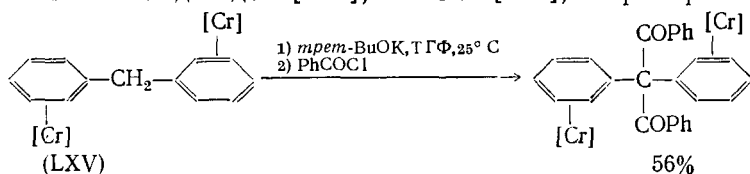
Наличие сильной электроноакцепторной группы в ароматическом кольце комплексов изменяет региоселективность атаки альдегидом в присутствии *трет*-BuOK и активирует алкильные группы. Например, из комплексов (LXX)—(LXXII) при реакции с формальдегидом образуются диольные, триольные и алкенольные комплексы (LXXIII)—(LXXVI) [118]



Реакция (толуол)ХТК с *трет*-БуОК в присутствии диэтилоксалата приводит к стабильному енолу, производному фенилпировиноградной кислоты, строение которого доказано рентгеноструктурным анализом [119, 120]:

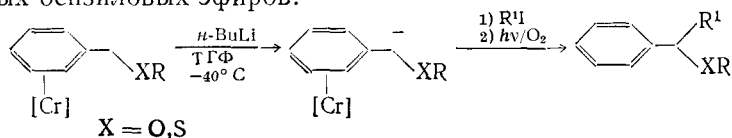


α -Протоны в алкил-БХТ легко отрываются при реакции с *трет*-BuOK в ТГФ, а образовавшиеся карбанионы реагируют с MeI [121, 122], диэтил-оксалатом и бензальдегидом [123], PhCOCl [121], например:

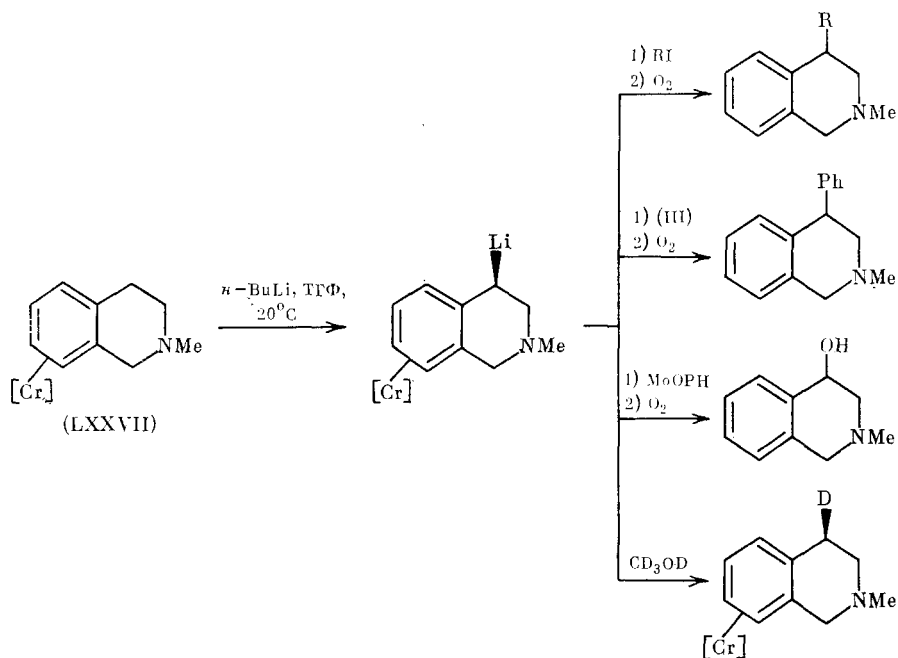


Описано α -металлирование алкил-БХТ системой КН/18-краун-6 [124].

α -Металлирование в некоторых производных БХТ эффективно осуществляется бутиллитием и в этом отношении интересные особенности проявляют ХТК-производные бензилалкиловых эфиров и бензилалкилсульфидов [125]. α -Карбанионы из простых бензилалкиловых эфиров и тиоэфиров легко подвергаются перегруппировке Виттига, тогда как координация с ХТК дает возможность гладко проводить алкилирование различными агентами с образованием, после декомплексования, α -замещенных бензиловых эфиров:

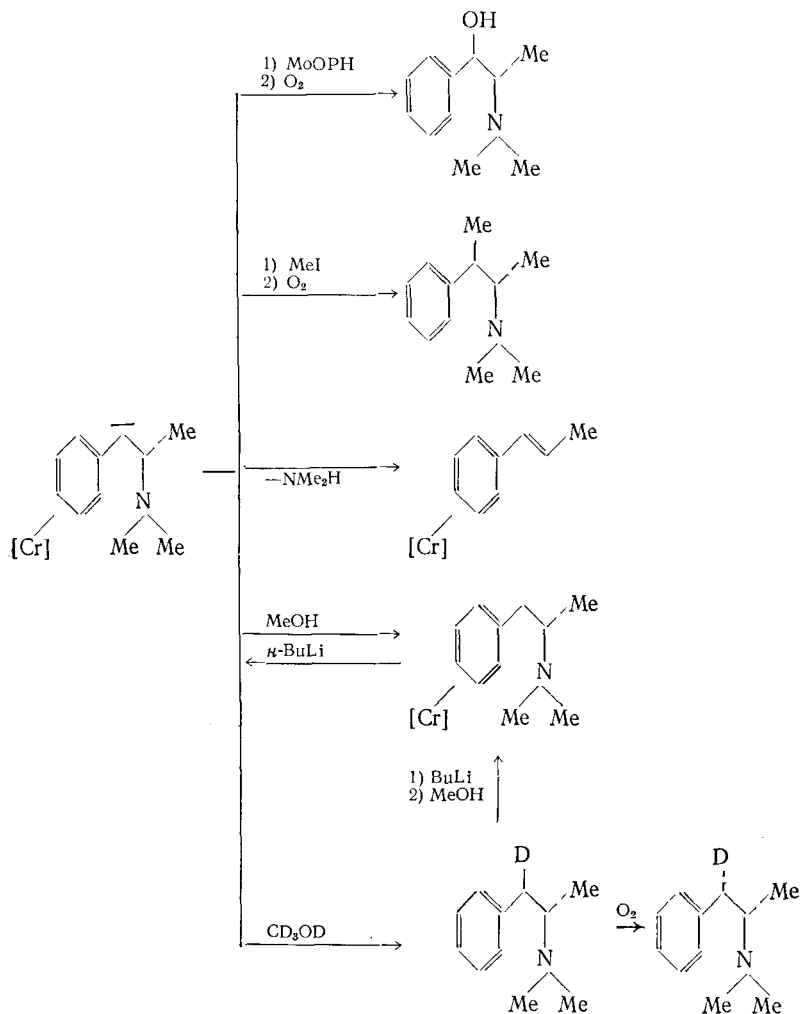


Временное комплексообразование ароматического кольца с ХТК оказалось полезным в избирательном синтезе 4-замещенных 1,2,3,4-тетрагидроизохинолинов, обладающих избирательной фармакологической активностью [126]. Металлирование комплекса (LXXVII) приводит к замещению экзо-водорода в положении 4 и образованию литий-производного, которое гладко алкилируется галогеналкилами, фенилируется под действием (фторбензол)ХТК (III), а с оксидипероксимолибденгексаметилфосфорамидом (MoOPH) дает 4-экзо-гидроксилированный продукт:



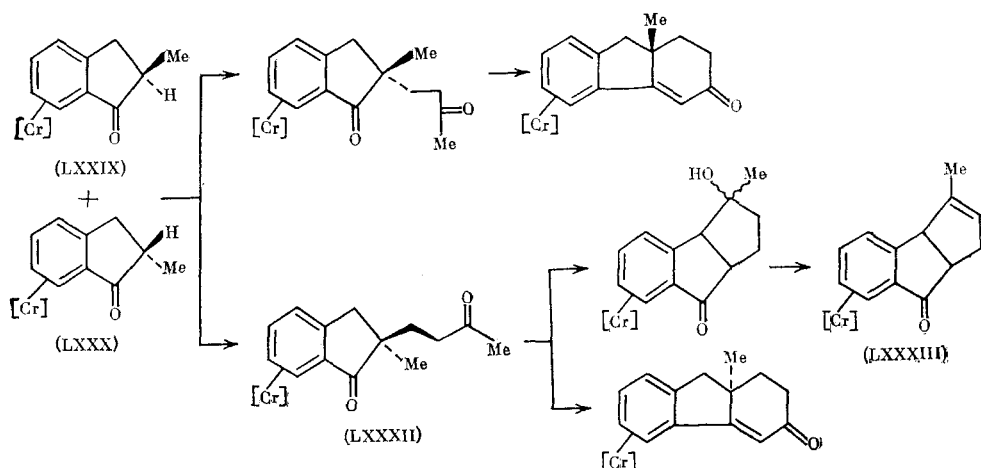
Координация N,N-диметиламфетамина с ХТК стабилизирует соответствующий бензил-карбанион по отношению к элиминированию аминной функции и позволяет гладко проводить стереоспецифическое бензильное замещение [127].

Металлирование комплекса (LXXVIII) действием *n*-BuLi при -40°C и выше приводит к отщеплению Me_2NH и образованию (*E*- β -метилстирол)ХТК. Однако при -78°C первоначально образовавшийся анион стабилен и легко реагирует с электрофилами (MeI , MoOPH , CD_3OD) с образованием производных комплекса (LXXVIII), из которых легко образуются свободные лиганды:

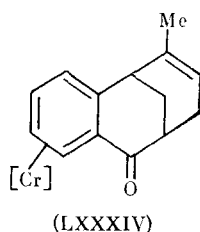


Замечательной особенностью рассмотренных реакций замещения является высокая стереоспецифичность.

Повышенная кислотность α -атомов водорода в БХТ лежит в основе получения некоторых конденсированных систем, моделирующих природные соединения, на основе индановых и тетраловых комплексов [128, 129]. Так, диастереоизомеры (LXXIX) и (LXXX), существующие в равновесии в кислых и основных средах, легко вступают в реакцию Михаэля с метилвинилкетонам в присутствии 1,5-диазабицикло [4,3,0]нон-5-ена с образованием двух аддуктов — *экзо*-(LXXXI) и *эндо*-(LXXXII) в соотношении 13 : 87. Комплексы способны циклизироваться при катализе основанием, причем в случае (LXXXII) в основном ($>90\%$) образуются продукты циклизации по бензильному положению и после дегидратации получается ненасыщенная трициклическая система (LXXXIII):



Аналогично из тетралоновых комплексов получена система (LXXXIV):

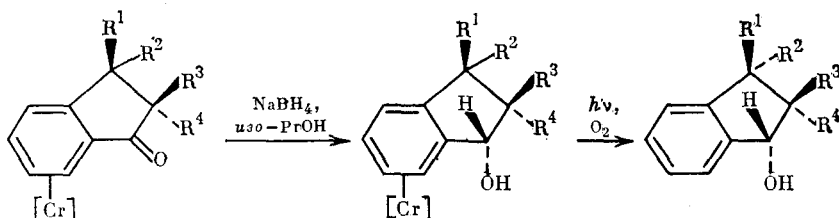


Такая, на первый взгляд, аномальная *экзо*-атака кетона на бензильное положение становится легко объяснимой с позиций активирующего влияния ХТК на атом водорода в α -положении. Если принять во внимание региоселективную активацию бензильной СН-связи, стереохимический контроль реакции аннелирования и легкость генерирования аренового лиганда из его ХТК-комплекса, метод является исключительно полезным для получения различных оптически активных соединений.

VI. СТЕРЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БХТ

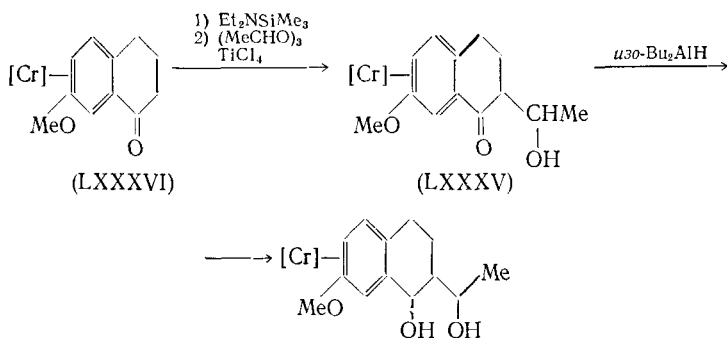
Координация арена с ХТК приводит к стерическому экранированию одной из сторон ароматического лиганда, что обуславливает *экзо*-атаку различных реагентов на этот лиганд и непосредственно связанные с ним функциональные группы.

Гидридное восстановление (инданон)ХТК, (тетралон)ХТК [130] и различных (алкилинданон)ХТК (*экзо*- и *эндо*-, α - и β -) [131—134] протекает стереоселективно, приводя к образованию *эндо*-спиртов. Количество *экзо*-спиртов ни в одном случае не превышало 10%, а как правило составляет 3%. Это свойство, наряду с количественным декомплексованием, открывает эффективный путь к *цис*- и *транс*-инданолам, например:



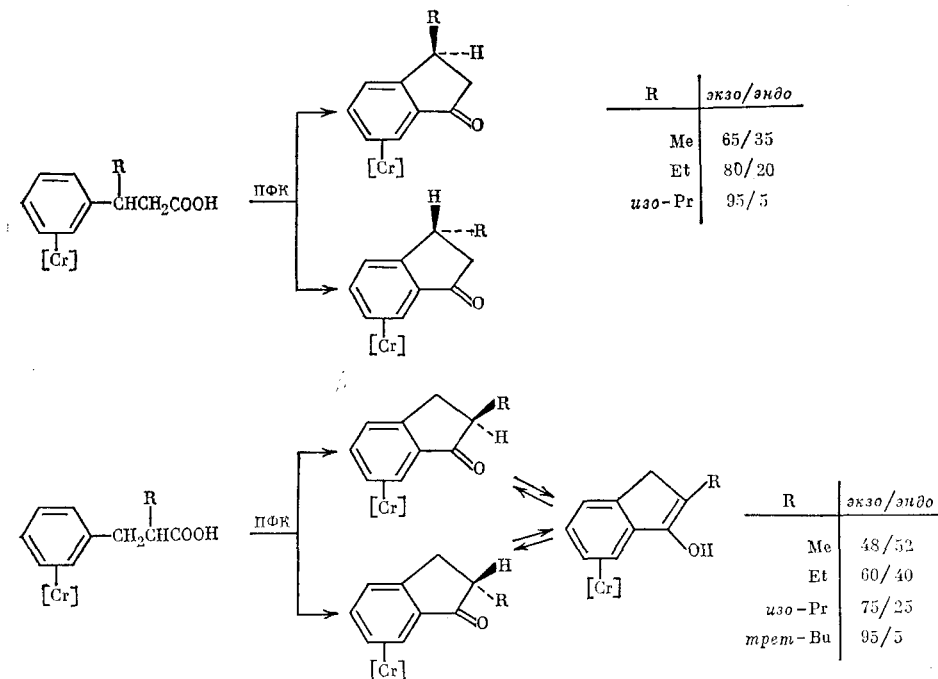
Восстановление диизобутилалюминийгидридом кетоспирта (LXXXV), полученного по реакции комплекса (LXXXVI) с N-триметилсилилдиэтиламином в присутствии *n*-толуолсульфокислоты с последующей

кросс-альдольной конденсацией с паральдегидом, дает только *транс*-диол [135]:

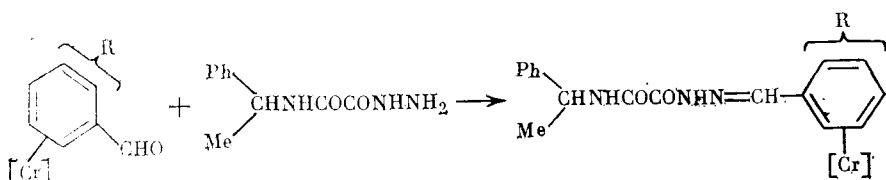


В отсутствие ХТК-группы образуется смесь *транс*- и *цис*-диолов в соотношении 12 : 88.

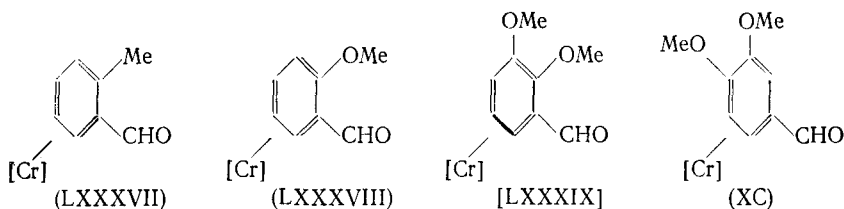
При циклизации α - и β -алкилзамещенных бенхротрилипропионовых кислот наблюдается определенная закономерность — с увеличением объема заместителя количество *экзо*-изомера возрастает. Для образовавшихся 2-инданоновых комплексов возможны *экзо* \rightleftharpoons *эндо*-переходы через промежуточную енольную форму [131, 132]:



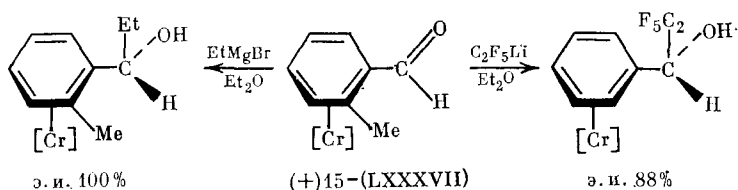
Особый интерес для асимметрического синтеза представляют хиральные функциональнозамещенные БХТ, для которых характерна как планарная, так и центральная хиральность. БХТ с двумя различными заместителями в *о*- или *м*-положениях являются хиральными и могут быть разделены на оптические изомеры [136—143]. Например, разделение рацематов альдегидов с высоким выходом достигнуто через их реакцию с (*S*)-(-)-5-(α -фенилэтил)семиоксамид с последующим хроматографированием. При кислотном гидролизе количественно регенерируются оптически чистые альдегиды [144]:



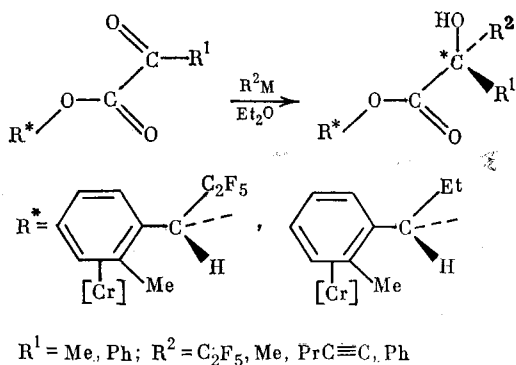
Этим методом были разделены на оптически чистые изомеры альдегиды (LXXXVI) — (XC)



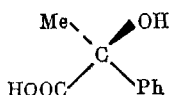
Реакция оптически активного альдегида (LXXXVII) с этилмагний-бромидом или перфторэтиллитием дает спирты с энантиомерным избытком 100 и 88% соответственно [145]:



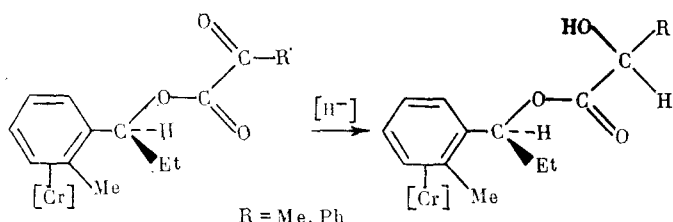
Полученные хиральные спирты были использованы в синтезе Прелога:



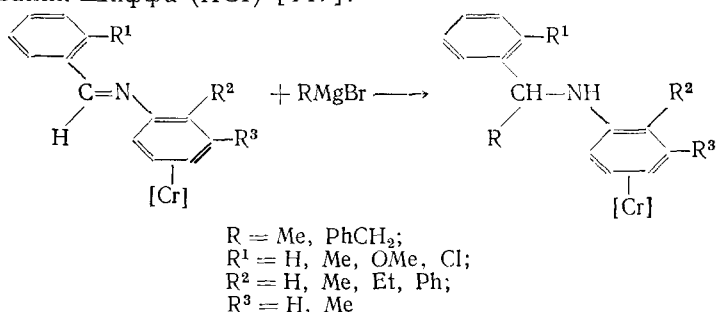
Асимметрический синтез протекает с высоким энантиомерным избытком (от 85 до 100%); например, присоединением MeMgI к оптически чистому кетоэфиру и последующим омылением получена (+)-S-атролак-тоновая кислота



Исследовано восстановление хирального α -кетоэфира различными восстановителями в α -оксиэфиры [146]:



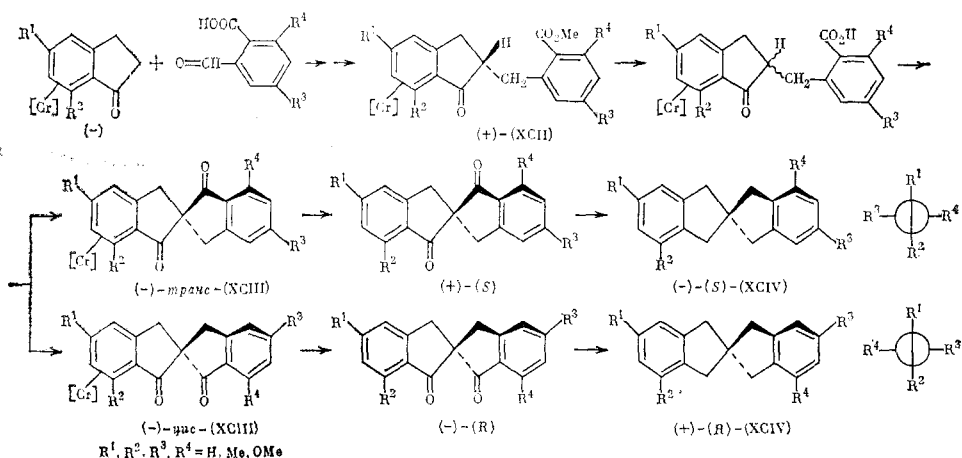
Высокий процент асимметрической индукции наблюдается при использовании «L-селектида» $\text{LiBH}(\text{Bu-втор})_3$ в качестве восстановителя (э.и. 84—90%). Столь же высокая степень асимметрической индукции получена в реакциях реактивов Гриньяра с комплексами ароматических оснований Шиффа (XCI) [147]:



При действии асимметрического реактива Гриньяра на (бензофенон)ХТК и (флуоренон)ХТК получены частично разделенные третичные спирты [148].

Комплексование с ХТК открыло простой и универсальный путь для синтеза оптически активных бензоспиранов определенной хиральности из оптически активных (1-инданон)ХТК [149, 150].

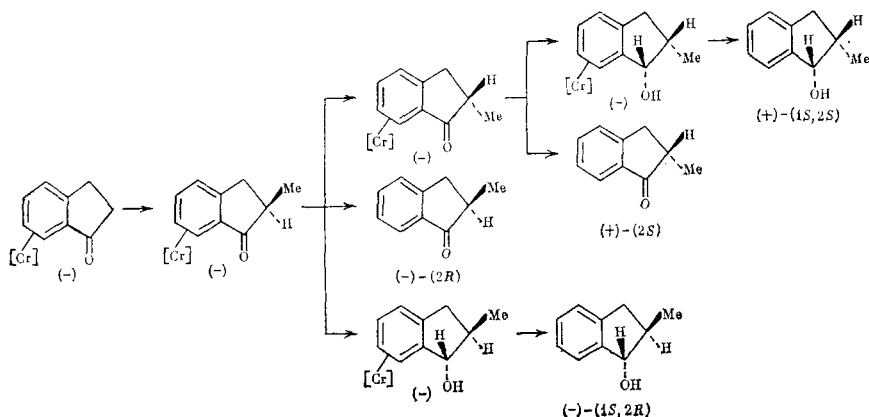
Конденсация комплекса с фталальдегидкислотой дает бензилиденовый комплекс, из которого после этерификации и гидрирования получено *эндо*-бензильное производное (XCII). При щелочном омылении последнего наблюдали эпимеризацию при C(2) инданона. Циклизация комплексов с полифосфорной кислотой приводит к хорошо разделяемой смеси диастереомерных спироинданоновых комплексов *цис*-(XCIII) и *транс*-(XCIII). Их декомплексованием в 2,2'-спиробииндан-1,1'-дионы и последующим каталитическим гидрированием получены оптически активные 2,2'-спиробиинданы (XCIV):



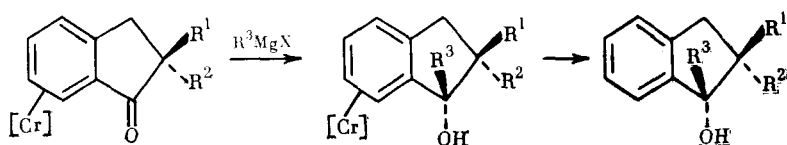
Цикл превращений с оптически активными комплексами (I) и (II) осуществлен в работах [151, 152]. Рацемические (I) и (II) разделены на энантиомеры фракционной кристаллизацией цинхониновых солей их кислотных сукцинатов. Оптически активные инданоновые и тетралоновые комплексы получают окислением соответствующих спиртов MnO_2 ,

а декомплексование энантиомеров приводит к оптически активным спиртам.

экзо-Алкилирование в положение 2 комплексов приводит к образованию нового асимметрического центра в системе, открывая удобный препаративный путь получения оптически активных 2-метилинданонов, 2-метилтетралонов и *транс*-спиртов. Принципиально показана возможность получения *цис*-спиртов из 2-метил-эндо-кетонных комплексов, однако разделение *экзо*- и *эндо*-изомеров требует специальной техники. Превращения даны на примере (инданон)ХТК, но все закономерности справедливы и для (тетралон)ХТК [151, 152]:

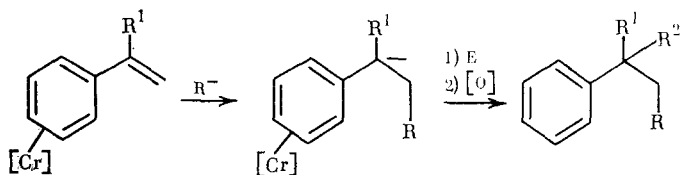


Принимая во внимание стереоспецифичность *экзо*-атаки реактивов Гриньяра на (инданон)ХТК и (тетралон)ХТК [153], этот метод был с успехом использован для получения оптически активных третичных спиртов инданового и тетралинового ряда:



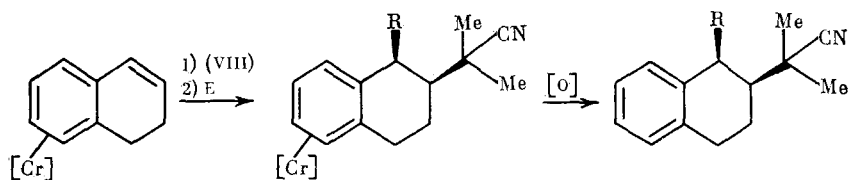
VII. ПРОЧИЕ РЕАКЦИИ

Широкие перспективы для органического синтеза открывает реакция винил-БХТ с карбанионами [154]. Показано, что довольно большой набор нуклеофилов присоединяется в β -положение η^6 -стирольного лиганда с образованием бензил-анионов, способных протонироваться или реагировать с электрофилами [154]. Декомплексование приводит к образованию функционально замещенных аренов:



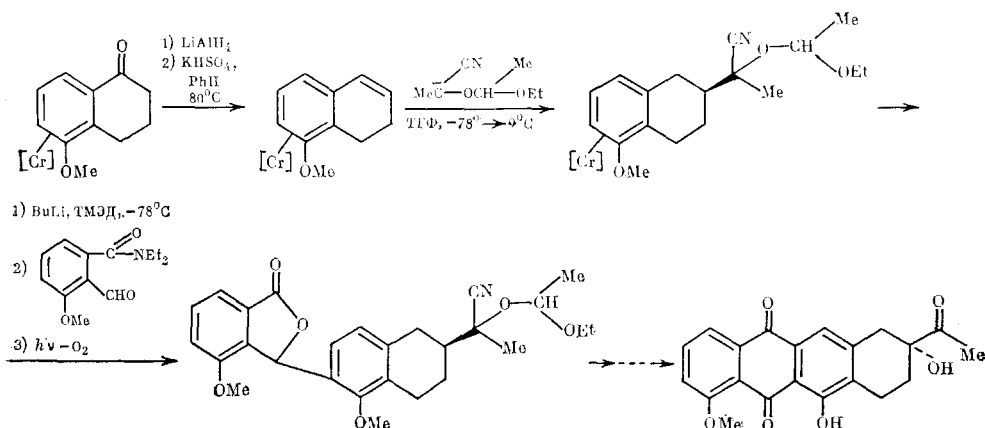
$R^1 = H, Me, SEt$; $R = CMe_2CN, CMe_2CO_2Bu$ -*трет*, Bu, Ph, Me и др.

$E = H^+, MeI, MeCOCl, PhSSPh$; $R^2 = H, Me, MeCO, PhS$



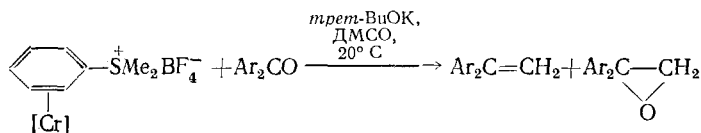
$E = H^+, MeI, PhCOCl$; $R = H, Me, PhCO$

Описано применение БХТ в синтезе 11-деоксипантрациклинов, обладающих антираковой активностью [155]. Метод основан на особенностях присоединения карбанионов к алкенил-БХТ и на региоселективности металлирования координированного метоксиарена:



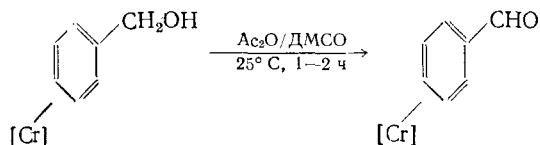
Из практических аспектов применения БХТ следует отметить их использование в качестве катализаторов гидрирования диенов и полиенов [156, 157] и как метки в молекулярной биологии [158—160].

Бенхротренилсульфонийиллиды при реакции с альдегидами и кетонами образуют смеси оксирана и олефина, в то время как чисто органические сульфонийиллиды в этой реакции дают только оксираны [161]:

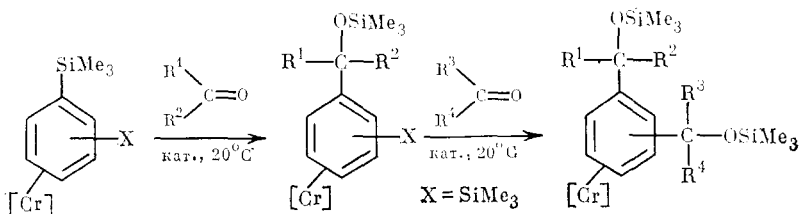


Опубликованы предварительные результаты по активирующему влиянию комплексования с ХТК на окисление дифенилметана в бензофенон [162]. Если дифенилметан не окисляется KO_2 в ДМСО, то комплексы $(\text{Ph}_2\text{CH}_2)\text{Cr}(\text{CO})_3$ и $(\text{Ph}_2\text{CH}_2)[\text{Cr}(\text{CO})_3]_2$ превращаются в бензофенон с выходами 59 и 63% соответственно.

Предложен общий метод окисления бенхротренилкарбинолов в альдегиды без снятия ХТК с выходом 55—75% [163]:

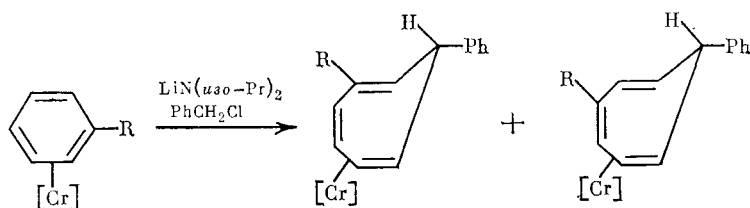


Моно- и бис(триметилсилил)БХТ легко реагируют с альдегидами и кетонами при катализе трет-BuOK или CsF, образуя продукты присоединения по группе $\text{C}=\text{O}$ [164]:



Электрохимическое восстановление (бензофенон)ХТК, (бензофенон)ХТК₂ и (флуоренон)ХТК в присутствии 1,3-дибромпропана [165] и уксусного или бензойного ангидрида [166] рекомендовано для получения бензгидрильных производных.

Интересна реакция расширения кольца ароматического лиганда в алкилбенхротренах при действии PhCH₂Cl и диизопропиламида лития [167]:



По данным рентгеноструктурного анализа фенильная группа имеет *эндо*-ориентацию. Реакция распространена на Ph₂CHCl и CH₂=CHCH₂Cl.

ЛИТЕРАТУРА

1. Магомедов Г. К. И. В кн.: Методы элементоорганической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, хрома, марганца. Лантаноиды и актиниды, кн. 2. М.: Наука, 1974, с. 477.
2. Silverthorn W. E. In: *Advances in Organometallic Chemistry*, v. 13. N. Y.—L.: Acad. Press, 1975, p. 48.
3. Watts W. E. In: *Comprehensive Organometallic Chemistry*, v. 8, Oxford: Pergamon Press, 1982, p. 1013.
4. Mahaffy C. A. L., Pauson P. L. *Inorg. Synth.*, 1979, v. 19, p. 154.
5. Mahaffy C. A. L. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 1985, v. 15, p. 155.
6. Solladie-Cavallo A. *Polyhedron*, 1985, v. 4, p. 901.
7. Davies S. G. In: *Organotransition Metal Chemistry Applications to Organic Syntheses*. Oxford: Pergamon Press, 1982, p. 166.
8. Collman J. P., Hegedus L. S. *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*. Mill Valley: University Sci. Books, 1980, p. 651.
9. Semmelhack M. F. In: *J. Organometal. Chem. Library*, Amsterdam, 1976, v. 1, p. 361.
10. Semmelhack M. F. In: *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1977, v. 295, p. 36.
11. Jaouen G. *Ibid.*, 1977, v. 295, p. 59.
12. Jaouen G. In: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis* v. 2/Ed. by Alper H. N. Y.—L.: Acad. Press, 1978, p. 65.
13. Семмелхак М. В кн.: *Органические синтезы сегодня и завтра*. М.: Мир, 1984, с. 87.
14. Semmelhack M. F. *Pure Appl. Chem.*, 1981, v. 53, p. 2379.
15. Nicholls B., Whiting M. C. *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 551.
16. van Meurs F., Hoefnagel A. J., Wepster B. M., van Bekkum H. J. *Organometal. Chem.*, 1977, v. 142, p. 299.
17. Wu A., Biehl E. R., Reeves P. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1972, p. 449.
18. Wu A., Biehl E. R., Reeves P. C. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 33, p. 53.
19. Card R. J., Trahanovsky W. S. *Tetrahedron Letters*, 1973, p. 3823.
20. Jaouen G., Meyer A., Simonneaux G. *Chem. Commun.*, 1975, p. 813.
21. Carganico G., Del Buttero P., Maiorana S., Riccardi G. *Ibid.*, 1978, p. 989.
22. Pidcock A., Smith J. D., Taylor B. W. *J. Chem. Soc. A*, 1969, p. 1604.
23. Коридзе А. А. *Успехи химии*, 1986, т. 55, с. 277.
24. Holmes J. D., Jones D. A., Pettit R. J. *Organometal. Chem.*, 1965, v. 4, p. 324.
25. Trahanovsky W. S., Wells D. K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1969, v. 91, p. 5870.
26. Ceccon A. J. *Organometal. Chem.*, 1971, v. 29, p. C 19.
27. Top S., Caro B., Jaouen G. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 787.
28. Top S., Jaouen G. *Chem. Commun.*, 1979, p. 224.
29. Top S., Jaouen G. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 78.
30. Top S., Meyer A., Jaouen G. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 3537.
31. Top S., Jaouen G. *J. Organometal. Chem.*, 1980, v. 197, p. 199.
32. Top S., Jaouen G., McGlinchey M. J. *Chem. Commun.*, 1980, p. 1110.
33. Acampora M., Ceccon A., Dal Farra M., Giacometti G., Rigatti G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1977, p. 483.
34. Seyferth D., Eschbach G. S. *J. Organometal. Chem.*, 1975, v. 94, p. C5.
35. Seyferth D., Merola J. S., Eschbach C. S. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 4124.
36. Uemura Motokazu, Isobe Kazuo, Hayashi Yuji. *Tetrahedron Letters*, 1985, v. 26, p. 767.

37. Uemura Motokazu, Minami Tatsuya, Hayashi Yuji. J. Organometal. Chem., 1986, v. 299, p. 119.
38. Reetz M. T., Sauerwald M. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 2837.
39. Goasmat F., Dabard R., Palin H. Ibid., 1975, p. 2359.
40. Meyer A., Jaouen G. J. Organometal. Chem., 1975, v. 97, p. C21.
41. Brown D. A., Raju J. R. J. Chem. Soc. A, 1966, p. 40.
42. Tchissambon L., Jaouen G., Dabard R. Compt. rend. C, 1972, v. 274, p. 806.
43. Bunnett J. F., Hermann H. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 4081.
44. Лутцак В. В., Кун П. П., Штейнгарц В. Д. Журн. орг. химии, 1984, т. 20, с. 753.
45. Knipe A. C., McGuinness S. J., Watts W. E. Chem. Commun., 1979, p. 842.
46. Knipe A. C., McGuinness S., Watts W. E. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1981, p. 193.
47. Mahaffy C. A. L. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 1986, v. 16, p. 61.
48. Alemagna A., Del Buttero P., Gorini C., Landini D., Licandro E., Maiorana S. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 605.
49. Alemagna A., Cremonesi P., Del Buttero P., Licandro E., Maiorana S. Ibid., 1983, v. 48, p. 3114.
50. Alemagna A., Baldoli C., Del Buttero P., Licandro E., Maiorana S. Gazz. Chim. Ital., 1985, v. 115, p. 555.
51. Baldoli C., Del Buttero P., Maiorana S., Papagni A. Chem. Commun., 1985, p. 1181.
52. Alemagna A., Baldoli C., Del Buttero P., Licandro E., Maiorana S. Ibid., 1985, p. 417.
53. Fukui Mineo, Endo Yimiko, Oishi Takeshi. Chem. Pharm. Bull., 1980, v. 28, p. 3639.
54. Houghton R. P., Voyle M. Chem. Commun., 1980, p. 884.
55. Houghton R. P., Voyle M., Price R. J. Organometal. Chem., 1983, v. 259, p. 183.
56. Semmelhack M. F., Clark G. R., Garcia J. L., Harrison J. J., Thebtaranonth Y., Wulff W., Yamashita A. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 2957.
57. Semmelhack M. F., Hall H. T., Farina R., Yoshifuji M., Clark G. R., Bargar T., Hirotsu K., Clardy J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3535.
58. Semmelhack M. F., Hall H. T., Yoshifuji M., Clark G. R. Ibid., 1975, v. 97, p. 1247.
59. Semmelhack M. F., Hall H. T., Yoshifuji M. Ibid., 1976, v. 98, p. 6387.
60. Semmelhack M. F., Harrison J. J., Thebtaranonth Y. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3275.
61. Semmelhack M. F., Clark G. R. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1675.
62. Semmelhack M. F., Clark G. R., Farina R., Saeman M. Ibid., 1979, v. 101, p. 217.
63. Albright T. A., Carpenter K. B. Inorg. Chem., 1980, v. 19, p. 3092.
64. Solladie-Cavallo A., Wipff G. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3047.
65. Solladie-Cavallo A., Suffert J. J. Org. Magn. Reson., 1980, v. 14, p. 426.
66. Jackson W. R., Rae I. D., Wong M. G., Semmelhack M. F., Garcia J. N. Chem. Commun., 1982, p. 1359.
67. Semmelhack M. F., Garcia J. L., Cortes D., Farina R., Hong R., Carpenter B. K. Organometallics, 1983, v. 2, p. 467.
68. Boutonnet J.-C., Levisalles J., Normant J.-M., Rose E. J. Organometal. Chem., 1983, v. 255, p. C21.
69. Semmelhack M. F., Hall H. T. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 7091.
70. Semmelhack M. F., Hall H. T. Ibid., 1974, v. 96, p. 7092.
71. Boutonnet J.-C., Rose-Munch F., Rose E. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 3989.
72. Semmelhack M. F., Thebtaranonth Y., Keller L. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 959.
73. Semmelhack M. F., Yamashita A. Ibid., 1980, v. 102, p. 5924.
74. Semmelhack M. F., Zask A. Ibid., 1983, v. 105, p. 2034.
75. Schöllkopf K., Steszowski J. J., Effenberger F. Organometallics, 1985, v. 4, p. 922.
76. Kündig E. P., Desobry V., Simmons D. P. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 6962.
77. Desobry V., Kündig E. P. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 1288.
78. Kündig E. P., Simmons D. P. Chem. Commun., 1983, p. 1320.
79. Kündig E. P., Paglia P., Simmons D. P. In: Abstracts of XIIth International Conference on Organometallic Chemistry, Vienna, 1985, p. 141.
80. Boutonnet J.-C., Mordenti L., Rose E., Martret O., Preeigoux G. J. Organometal. Chem., 1981, v. 221, p. 147.
81. Kozikowski A. P., Isobe K. Chem. Commun., 1978, p. 1076.
82. Semmelhack M. F., Wulff W., Garcia J. L. J. Organometal. Chem., 1982, p. 240, p. C5.
83. Ohlsson B., Ullenius C. J. Organometal. Chem., 1984, v. 267, p. C34.
84. Несмелянов А. Н., Колобова Н. Е., Анисимов К. Н., Макаров Ю. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, с. 2665.
85. Gard R. J., Trahanovsky W. S. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2555.
86. Gard R. J., Trahanovsky W. S. Ibid., 1980, v. 45, p. 2560.
87. Semmelhack M. F., Bisaha J., Czarny J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 768.
88. Rausch M. D., Gloth R. E. J. Organometal. Chem., 1978, v. 153, p. 59.
89. Sandilands L. M., Lock C. J. L., Faggiani P., Hao N., Sayer B. G., Quilliam M. A., Mccarry B. E., McGlinchey M. J. Ibid., 1982, v. 224, p. 267.
90. Beswick P. J., Leach S. J., Masters N. F., Widdowson D. A. Chem. Commun., 1984, p. 46.
91. Beswick P. J., Widdowson D. A. Synthesis, 1985, p. 492.
92. Boutonnet J.-C., Levisalles J., Rose-Munch F., Rose E., Preeigoux G., Leroy F. J. Organometal. Chem., 1985, v. 290, p. 153.

93. Boutonnet J.-C., Rose-Munch F., Rose E., Jeannin Y., Kobert F. *Ibid.*, 1985, v. 297, p. 185.
94. Masters N. F., Widdowson D. A. *Chem. Commun.*, 1983, p. 955.
95. Fukui Mineo, Ikeda Toshiya, Oishi Takeshi. *Tetrahedron Letters*, 1982, v. 23, p. 1605.
96. Uemura Motokazu, Nishikawa Naomi, Hayashi Yuji. *Ibid.*, 1980, v. 21, p. 2069.
97. Uemura Motokazu, Nishikawa Naomi, Take Kazuhiko, Ohnishi Masato, Hirotsa Ken, Higuchi Tauchi, Hayashi Yuji. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 2349.
98. Boutonnet J.-C., Rose-Munch F., Rose E., Precigoux G. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 284, p. C25.
99. Chavshow M., Widdowson D. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1983, p. 3065.
100. Nechvatal G., Widdowson D. A., Williams D. J. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1260.
101. Boutonnet J.-C., Rose-Munch F., Rose E., Precigoux G. *J. Organometal. Chem.*, 1985, v. 284, p. C25.
102. Nechvatal G., Widdowson D. A. *Chem. Commun.*, 1982, p. 467.
103. Uemura Motokazu, Take Kazuhiko, Hayashi Yuji. *Ibid.*, 1983, p. 858.
104. Uemura Motokazu, Isobe Kazuo, Take Kazuhiko, Hayashi Yuji. *J. Org. Chem.*, 1983, v. 48, p. 3855.
105. Ceccon A., Catelani G. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 72, p. 179.
106. Ceccon A. *Ibid.*, 1974, v. 72, p. 189.
107. Terrier F., Farrell P. G., Lelievre J., Top S., Jaouen G. *Organometallics*, 1985, v. 4, p. 1291.
108. Trahanovsky W. S., Card R. J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 2897.
109. Simmonneau G., Jaouen G. *Tetrahedron*, 1979, v. 35, p. 2249.
110. Boudeville M. A., des Abbays H. *Tetrahedron Letters*, 1975, p. 2727.
111. des Abbays H., Boudeville M. A. *Ibid.*, 1976, p. 1189.
112. des Abbays H., Boudeville M. A. *J. Org. Chem.*, 1979, v. 42, p. 4104.
113. Brocard J., Lebibi J., Couturier D. *Chem. Commun.*, 1981, p. 1264.
114. Lebibi J., Brocard J., Couturier D. *Bull. Soc. chim. France* 1983, p. 357.
115. Jaouen G., Top S., Laconi A., Couturier D., Brocard J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 2207.
116. Top S., Vessieres A., Abjean J.-P., Jaouen G. *Chem. Commun.*, 1984, p. 428.
117. Arzeno H. B., Barton D. H. R., Davies S. G., Lusinci X., Meunier B., Pascard C. *Nouv. J. Chem.*, 1980, v. 4, p. 369.
118. Brocard J., Laconi A., Couturier D., Top S., Jaouen G. *Chem. Commun.*, 1984, p. 475.
119. Caro B., Le Bihan J.-I., Guillot J.-P., Jaouen G. *Ibid.*, 1984, p. 602.
120. Halet J.-F., Saillard J.-I., Caro B., Le Bihan J.-I., Top S., Jaouen G. *J. Organometal. Chem.*, 1984, v. 267, p. C37.
121. Jaouen G., Top S., McGlinchey M. J. *Ibid.*, 1980, v. 195, p. C5.
122. Ustynyuk N. A., Oprunenko Yu. F., Malygina S. G., Trifonova O. I., Ustynyuk Yu. A. *Ibid.*, 1984, v. 270, p. 185.
123. Senechal-Tocquer M. C., Senechal D., Le Bihan J.-Y., Gentic D., Caro B. *Ibid.*, 1985, v. 291, p. C5.
124. Ceccon A., Grambaro A., Venro A. *Ibid.*, 1984, v. 275, p. 209.
125. Davies S. G., Holman N. J., Laughton C. A., Mobbs B. E. *Chem. Commun.*, 1983, p. 1316.
126. Blagg J., Davies S. G., Mobbs B. E. *Ibid.*, 1985, p. 619.
127. Blagg J., Davies S. G. *Ibid.*, 1985, p. 653.
128. Jaouen G., Meyer A. *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 3547.
129. Meyer A., Hofer O. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 4410.
130. Jackson W. R., Mitchell T. R. B. *J. Chem. Soc., B*, 1969, p. 1228.
131. Jaouen G., Caro B., Li Bihan J.-Y. *Compt. rend. C*, 1972, v. 274, p. 902.
132. Caro B., Jaouen G. *J. Organometal. Chem.*, 1982, v. 28, p. 87.
133. Caro B., Jaouen G. *Ibid.*, 1981, v. 220, p. 309.
134. Caro B., Jaouen G. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 1229.
135. Uemura Motokazu, Nishikawa Naomi, Tokuyama Satorie, Hayashi Yuji. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1980, v. 53, p. 293.
136. Mandelbaum A., Neuwirth Z., Cais M. *Inorg. Chem.*, 1963, v. 2, p. 902.
137. Falk H., Sihlölgl K., Steyrer W. *Monatsh. Chem.*, 1966, B. 97, S. 1029.
138. Dabard R., Meyer A. *Compt. rend., C*, 1967, v. 264, p. 903.
139. Dabard R., Meyer A. *Ibid.*, 1969, v. 268, p. 201.
140. Jaouen G., Tissambou L., Dabard R. *Ibid.*, 1972, v. 274, p. 654.
141. Dabard R., Jaouen G. *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3391.
142. Jaouen G., Dabard R. *J. Organometal. Chem.*, 1970, v. 21, p. P43.
143. Stewart K. R., Levine S. L., Bordner J. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 4082.
144. Solladie-Cavallo A., Solladie G., Tsamo E. *Ibid.*, 1979, v. 44, p. 4189.
145. Solladie-Cavallo A., Suffert J. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 1897.
146. Solladie-Cavallo A., Suffert J. *Ibid.*, 1985, v. 26, p. 429.
147. Solladie-Cavallo A., Tsamo E. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 172, p. 165.
148. Mioskowski C., Solladie-Cavallo A., Solladie G. *Ibid.*, 1978, v. 149, p. C63.
149. Meyer A., Neudeck H., Schlögl K. *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2233.
150. Meyer A., Neudeck H., Schlögl K. *Chem. Ber.*, 1977, B. 110, S. 1403.
151. Jaouen G., Meyer A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 4667.
152. Meyer A., Jaouen G. *Chem. Commun.*, 1974, p. 787.
153. Meyer A., Dabard R. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 36, p. C38.
154. Semmelhack M. F., Seufert W., Keller L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6586.
155. Uemura Motokazu, Minami Tatsuya, Hayashi Yuji. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1193.

156. *Cais M.* Chim. Ind. (Milan), 1979, v. 61, p. 395.
157. *Tucker J. R., Riley D. P.* J. Organometal. Chem, 1985, v. 279, p. 49.
158. *Tondu S., Top S., Vessieres A., Jaouen G.* Chem. Commun., 1985, p. 326.
159. *Jaouen G., Vessieres A., Top S., Ismail A. A., Butler L. S.* J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 4778.
160. *Top S., Jaouen G., Vessieres A., Abjean J.-P., Davonst D., Rodeger C. A., Say-er B. G., McGlinchey M. J.* Organometallics, 1985, v. 4, p. 2143.
161. *Ceccon A., Miconi F., Venzo A. J.* Organometal. Chem., 1979, v. 181, p. C4.
162. *Top S., Jaouen G., McGlinchey M. J.* Chem. Commun., 1980, p. 643.
163. *Levine S. G., Gopalakrishnan B.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1239.
164. *Ejjenberger F., Schöllkopf K.* Angew. Chem. Int. Ed., 1981, v. 20, p. 266.
165. *Degrad G., Gasquez F., Compagnon P. L. J.* Organometal. Chem., 1985, v. 280, p. 87.
166. *Degrad C., Bikrani M., Gautheron B.* Ibid., 1986, v. 299, p. 111.
167. *Simmonneaux G., Jaouen G., Dabard R.* Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 893.

Ин-т элементорганических соединений
им. А. Н. Несмеянова
АН СССР, Москва