

УДК 542.91

© 1990 г.

РЕАКЦИИ ГЕТЕРОЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ σ -СВЯЗЕЙ УГЛЕРОД — ЭЛЕМЕНТ РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

Поливин Ю. Н., Караханов Р. А., Постнов В. Н.

Рассмотрены реакции гетеролиза связей: C—O, C—C, C—N, C—S, C—Cl и др. магнийорганическими соединениями, проанализирована природа этого интересного явления. На основании анализа закономерностей протекания обсуждаемого расщепления показано, что гетеролиз связи углерод — элемент является, во-первых, общей реакцией для всех классов органических соединений (при соблюдении двух условий: молекула субстрата должна фрагментироваться на две стабильные частицы — карбенивый ион и анион, — силы кислых по Льюису свойств должно быть достаточно для протекания вышеуказанной реакции), во-вторых, гетеролиз связи углерод — элемент является одним из независимых направлений реагирования реактивов Гриньяра.

Библиография — 158 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	401
II. Строение и реакционная способность реактивов Гриньяра	402
III. Реакция гетеролиза σ -связи углерод — элемент реактивами Гриньяра	407
IV. Заключение	426

I. ВВЕДЕНИЕ

Более 85 лет исследователи широко используют реактивы Гриньяра в органическом синтезе, в особенности в реакциях нуклеофильного присоединения и замещения.

Это, по-видимому, привело к тому, что уже исторически химики выделяли нуклеофильные свойства магнийорганических соединений и рассматривали эти реагенты как типичные нуклеофилы. Кислые по Льюису свойства реактивов Гриньяра при оценке их реакционной способности практически не принимались во внимание. При этом, правда, зачастую в схемы реакций реактивов Гриньяра с различными соединениями включалась первоначальная координация молекул RMgX (R_2Mg , MgX_2 , $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$) по свободной электронной паре наиболее нуклеофильного гетероатома субстрата.

Это, как полагали, с одной стороны, усиливает дефицит электронной плотности на реакционноспособном атоме углерода (элемента), который связан, как правило, σ - или π -связью с гетероатомом. С другой стороны, обсуждаемая координация увеличивает нуклеофильность криптооснования реагента.

Таким образом, координационные (т. е. кислые по Льюису) свойства реагента помогают лишь ярче проявиться нуклеофильным. Протекающие по такой схеме реакции (а реализуются они в большинстве случаев) получили название «нормальных». Не вписывающиеся в описанную выше схему — получили название «аномальных» (в том числе реакции восстановления, енолизации).

На деле обособление процессов, в которых кислые по Льюису свойства RMgX только дополняют нуклеофильные — сильно упрощает понимание природы этого реагента, следовательно, не дает полного, правдивого представления о его реакционной способности.

Дуализм природы реактива Гриньяра заключается в том, что в реакциях с молекулами, каркас которых чрезвычайно чувствителен к дей-

ствию слабых кислот Льюиса, уже первоначальная координация RMgX (R_2Mg , $\text{MgX}_2 \cdot \text{R}_2\text{Mg}$ и др.) будет приводить к сильным, необратимым изменениям молекулярного остова, появлению новых реакционных центров, не предусмотренных схемой «нормального» нуклеофильного присоединения. В таких случаях кислые льюисовые свойства магнийорганических соединений будут определять строение и выход продуктов реакции. Применение термина «аномальной» к этим реакциям является неправомерным.

В данном обзоре рассмотрены реакции, в которых строение продуктов будет определяться именно кислыми льюисовыми свойствами RMgX .

II. СТРОЕНИЕ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЕРА

1. Строение RMgX

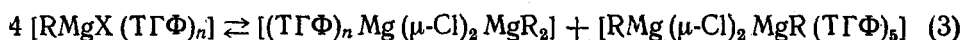
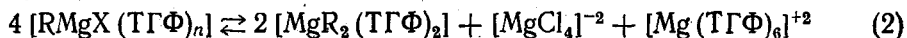
В опубликованном в 1980 г. обзоре Эшби [1] проследил развитие представлений о строении магнийорганических соединений в растворах органических растворителей. Им была предложена модель, описанная схемой (1):



Приведенная выше схема учитывает возможность установления в растворе равновесия Шленка, создание димеров, тримеров, более сложных ассоциатов. Ввиду незначительных количеств в схему не включены ионные формы.

Равновесие Шленка *изо*-бутилмагнийбромида [2], трет-бутилмагнийбромида [3] в растворе ТГФ исследовано с помощью спектроскопии ПМР, дициклопентадиенилмагния — с помощью спектроскопии ЯМР ^{25}Mg [4]. Показано, что обсуждаемое равновесие сильно зависит от концентрации реактива и в меньшей — от температуры.

В более поздней работе [5] существование равновесия Шленка в растворе подверглось сомнению. По мнению авторов [5], в растворе ТГФ существуют равновесия:



Представленная выше схема, распространенная на другие растворители и другие атомы галогена, предложена на основании косвенных данных. Так из раствора реактивов Гриньяра были выделены: $[\text{NBU}_3]_2[\text{MgCl}_4]$ и $[(\text{ТГФ})_n \text{Mg} (\mu\text{-Cl})_2 \text{FeCl}_2]$, по мнению авторов [5], MgCl_2 является слишком реакционноспособной частицей для нахождения в растворе в свободном состоянии. На основании чего и отвергается существование равновесия Шленка.

По-видимому, доказательства, представленные в [5], недостаточны и спорны для того, чтобы подвергнуть сомнению существование равновесия Шленка, однако, необходимо учитывать уравнения (2) и (3) при рассмотрении строения RMgX в растворе.

В работах [6, 7] при рассмотрении равновесий, входящих в схему (1), отмечено, что оно зависит от многих факторов: природы радикала, галогена, температуры, концентрации исследуемого магнийорганического соединения, растворителя. При этом влияние растворителя, точнее его сольватирующей силы, на рассматриваемое равновесие играет определяющую роль.

Сольватационная сила растворителя это сложная функция координационных свойств гетероатома за счет неподеленных электронных пар растворителя и стерических препятствий к координации его молекул с субстратом [8]. По этой причине сольватационная сила растворителей может быть сравнена лишь при отнесении их основных свойств к кислым льюисовым свойствам определенного субстрата.

Мера сольватационной силы растворителя относительно данной кислоты Льюиса может быть оценена из спектров ПМР [9, 10]. Аналогично может быть оценена сила мощных кислот Льюиса относительно данного основания [11].

Другой подход к количественному учету влияния стерических и основных свойств растворителя на его сольватационную силу был предложен Туулметсом с соавт. [12–14]. Ими введена функция B^* — эффективной основности, характеризующая сольватационную силу растворителя относительно данной кислоты Льюиса (магнийорганического соединения):

$$B^* = B(B_0/B + \varphi^* + E_s^{0'}).$$

Величины B и $E_s^{0'}$ — характеристики основных и стерических свойств молекул растворителя — табулированы. Значения φ^* индекса эффективной кислотности субстрата сравнения — могут быть вычислены по следующему корреляционному уравнению:

$$\varphi^* = 10,1 + 2,4 E_s^{0'} + 0,6 \Sigma \sigma^* \quad (4)$$

где $E_s^{0'}$ — изостерические постоянные молекул субстрата, $\Sigma \sigma^*$ — сумма индуктивных констант криптооснования и галогена RMgX — табулированы, B_0 — константа.

Величина B^* , таким образом, характеризует эффективность взаимодействия выбранного субстрата сравнения с растворителем, решающая роль, по мнению автора [12], отводится стерическим препятствиям координации.

Величина φ^* , как следует из уравнения (4), оценивает эффективность взаимодействия кислоты Льюиса с молекулами данного растворителя, поэтому значения индекса эффективной кислотности использовались автором [12] для определения положения равновесия Шленка:

$$K_{\text{Шл}} = -\gamma(2\varphi_{\text{RMgX}}^* - \varphi_{\text{R}_2\text{Mg}}^* - \varphi_{\text{MgX}_2}^*), \quad (5)$$

где γ — характеристика основания, вводящаяся как коэффициент пропорциональности между левой и правой частями уравнения (5).

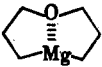
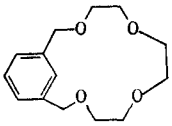
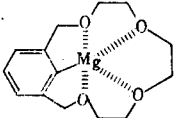
Понимание происходящих в растворителях структурных переходов уравнения (1) может быть облегчено определением движущей силы описываемых процессов — координационной ненасыщенности молекулы RMgX . Это прежде всего проявляется в образовании магнийорганическими соединениями комплексов (табл. 1).

Магний в реактивах Гриньяра в кристаллах и растворе может иметь различные координационные числа, но в сольванте наиболее характерным для этих соединений является координационное число четыре [23].

Тогда гипотетическая молекула RMgX в отсутствие растворителя (или при больших концентрациях, или в случае слабых взаимодействий с молекулами сольванта) координационно ненасыщенна. Координационная насыщенность несимметричных магнийорганических соединений в этом случае будет достигаться за счет создания галогеновых мостиков [24] или алкильных (арильных) мостиков [25]. Симметричные магнийорганические соединения образуют полимерные цепи в твердом состоянии [26], в растворе — самоассоциаты за счет алкильных (арильных) радикалов [2, 27].

Молекулы растворителя, конкурируя с атомами галогена и радикала за координационные места атома магния, будут препятствовать созданию самоассоциатов, причем, чем сильнее сольватационная сила растворителя, тем сильнее эта конкуренция. Вот почему сильноосновные растворители не только разрушают при малых концентрациях реактива конгломераты RMgX ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) вплоть до мономерных образований, но и, эффективно сольватируя молекулы симметричных магнийорганических соединений, смещают равновесие Шленка вправо. Это утверждение подтверждается более слабым влиянием сольватации на скорость обмена радикалов в симметричных реактивах Гриньяра по сравнению с несимметричными [9].

Состав комплексов, образуемых RMgX

Лиганд (L)	Состав комплекса RMgX:L	Ссылки
Ph^-	$[\text{Li}(\text{TMЭДА})^*]_2[\text{Mg}_2\text{Ph}_6]$	[15]
Ph^-	LiMgPh_3	[16]
Ph^-, H^-	KMgPh_2H	[17]
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NHCH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{Mg} \cdot \text{L}$	[18]
$\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_3]_3$	$\text{CH}_3\text{MgI} \cdot \text{L}$	[19]
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$	$\text{PhMgBr} \cdot \text{L}$	[20]
$[(\text{CH}_2)_3\text{O}-(\text{CH}_2)_3]^{2-}$		[21]
		[22]

* ТМЭДА — тетраметилэтилендиамин.

Некоторые галогеновые мостики ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$) настолько прочны, что сильно сольватирующий растворитель не может их разрушить, и даже при сильном разбавлении молекулы магнийорганического соединения ассоциированы [1]. С другой стороны, наличие сильноакцепторного заместителя в остоле криптооснования, например атомов фтора ($\text{R}=\text{C}_6\text{F}_5$), приводит к тому, что некоторые реактивы Гриньяра уже в слабоосновных растворителях ведут себя, как если бы были помещены в сильноосновные растворители. Это выражается не только в отсутствии ассоциации, но также и в смещении вправо равновесия Шленка [28].

Так как субстраты, применяемые в реакциях с реактивами Гриньяра, обладают неподеленными электронными парами на гетероатомах, все они являются основаниями Льюиса. При введении в раствор RMgX этих субстратов они начнут конкурировать с молекулами растворителя за координационные места атома магния. Конкурентоспособность оснований Льюиса с молекулами сольванта, сила кислых по Льюису свойств RMgX во многом будут определять его реакционную способность.

2. Реакционная способность RMgX

Сложность рассмотрения реакций магнийорганических соединений с различными субстратами связана с тем, что уже в самом простом случае (при большом разбавлении и для $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в растворе существуют, по крайней мере, три, в соответствии с равновесием Шленка, частицы различной реакционной способности.

Найдено, что в ряде случаев симметричные магнийорганические соединения более реакционноспособны, чем несимметричные [29, 30], в других случаях отмечалась обратная закономерность [31].

Реакционная способность мономерных и полимерных форм в свою очередь, как это было показано авторами [32, 33], также различна.

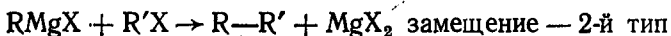
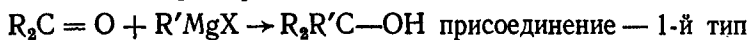
В условиях эквивалентного количества или недостатка реактива Гриньяра первичные продукты реакции присоединения — еноляты или алкоголяты магния — могут сами выступать в качестве конкурирующих

реагентов [34, 35]. Конкурентные реакции подавляются большими избытками реактива Гриньяра.

Таким образом, реакционная способность магнийорганических соединений это сумма реакционных способностей всех присутствующих в растворе магнийсодержащих частиц.

а) Нуклеофильные, основные и восстановительные свойства RMgX

Все многообразие реакций магнийорганических соединений, протекающих по полярному механизму, авторы [36] предложили условно разделить на два основных типа, по влиянию на скорость их протекания сольватации, например:



При этом реакции первого типа ингибируются, второго — промотируются с увеличением сольватационной силы растворителя [37]. Сильная сольватация поляризует связь $\text{Mg}-\text{C}$, усиливая электронодонорные свойства α -углеродного атома криптооснования магнийорганического соединения, с одной стороны, с другой — блокирует координационные места атома магния [37].

В реакциях первого типа нуклеофильной атаке криптооснования R' предшествует координация реактива Гриньяра с карбонильным соединением с образованием комплекса. Существование таких комплексов подтверждено спектроскопически [38, 39]. Считается, что эта стадия способствует усилению электрофильных свойств атакуемого атома углерода [40].

Слабо основные субстраты например $\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}=\text{O}$ не могут вытеснить молекул сольванта и образуют пограничный тип реакций, протекающих без предварительной координации [41].

В реакциях второго типа координация RMgX с субстратом не играет решающего значения и реактивы Гриньяра выступают как типичные нуклеофилы [42].

Мы считаем, что существует третий тип реакций магнийорганических соединений, протекающих по полярному механизму. Этот тип объединяет реакции расщепления (изомеризации) субстратов под действием RMgX . Указанные взаимодействия протекают, как правило, в слабоосновных растворителях, сильноосновные сольванты замедляют или полностью их подавляют. Для третьего типа реакций важна не только первичная координация RMgX , но и кислотная по Льюису сила реагента.

На наш взгляд, сильносольватирующие растворители понижают кислые свойства магнийорганических соединений. Этот факт важен тем, что, в целом замедляя реакции присоединения, сильная сольватация делает возможным протекание этих реакций. Реакции расщепления (изомеризации) в условиях сильной сольватации, как правило, подавляются.

Ввиду того, что реакции третьего типа протекают через карбенийподобное состояние (или промежуточное образование иона карбеня), важную роль для таких реакций будет играть сольватация (стабилизация) этих состояний. Поэтому если сольватирующие силы растворителей будут незначительно различаться, то, за счет сольватационной стабилизации карбенийподобных переходных состояний реакции расщепления (изомеризации) могут протекать в растворителях с большой сольватационной силой.

Для понимания строения и выходов продуктов реакции RMgX с различными субстратами обратимся к выводам, полученным для реакций кетонов с RMgX авторами [42–44]. Прежде всего в условиях больших избытков RMgX , алкоголяты и еноляты магния — слабые конкуренты реактиву Гриньяра в реакциях присоединения, енолизации и восста-

новления. Следовательно, кетоны реагируют с RMgX по трем основным направлениям.

Влияние структурных различий на эти три реакции поддается количественной интерпретации. Константы парциальных скоростей реакций кетонов общей формулы RCOCH_3 с RMgX рассчитываются по следующим уравнениям:

$$\lg(K_{\text{прис}}/K_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0 + h\Delta n, \quad [42]$$

$$\lg(K_{\text{восст}}/K_0) = \rho^* \sigma^* + \delta E_s^0, \quad [43]$$

$$\lg(K_{\text{енол}}/K_0) = \delta \Sigma E^0. \quad [44]$$

Влияние индуктивного эффекта радикала R на величины констант присоединения ($K_{\text{прис}}$) и констант восстановления ($K_{\text{восст}}$) учитываются первым членом в уравнениях (σ^* — тафтовские индуктивные константы заместителей). Стерические препятствия реакции присоединения и восстановления описываются членом δE_s^0 (стерическая постоянная радикала субстрата R), енолизации (константа енолизации — $K_{\text{енол}}$) — $\delta \Sigma E^0$ (стерические постоянные заместителей при α -углеродном атоме кетона). Третий член в уравнении ($h\Delta n$) описывающем кинетику реакции присоединения, учитывает влияние σ - α -связей C—H и C—C . При многообразии факторов, влияющих на скорости параллельных реакций, определяющая роль, по мнению авторов [42—44], принадлежит стерическим.

Изучение кинетической картины реагирования кетонов с RMgX позволило авторам [42—44] сделать вывод о том, что для разбираемых трех реакций переходное состояние близко по структуре к исходным соединениям, т. е. кетону и RMgX , и в этом смысле они могут считаться родственными. Поэтому нельзя говорить о вычленении одной из них — присоединения — как единственно «правильной» или «нормальной» при реагировании RMgX с карбонильными соединениями.

На величину парциальных констант параллельных реакций большое влияние оказывает основность растворителя, как правило, уменьшая значение этих величин с ростом основности [45].

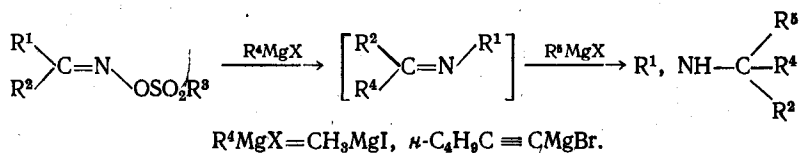
В более поздних работах [46, 47] исследования взаимодействия кетонов с реактивами Гриньяра подтвердили состоятельность выводов авторов [45].

Итак, реакции магнийорганических соединений с кетонами (другими карбонильными соединениями) протекают, по крайней мере, по трем независимым, рассмотренным выше направлениям. Выход продуктов по каждому из них связан со структурами кетона и реактива Гриньяра. Эта зависимость отражена в величинах парциальных констант.

В настоящее время найдено много реакций магнийорганических соединений, протекающих с большими внутренними перестройками субстрата. Эти реакции нехарактерны для литийорганических соединений и не могут быть поняты с точки зрения реакций второго типа (нуклеофильного замещения). Эти реакции обусловлены кислотными по Льюису свойствами RMgX .

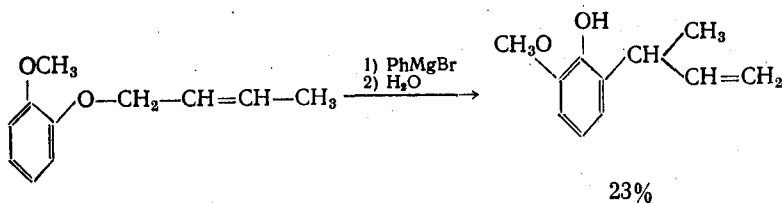
б) Кислые по Льюису свойства магнийорганических соединений

Прежде чем приступить к обсуждению конкретных реакций гетеролиза σ - C—элемент , мы хотим привести ряд примеров поведения реактива Гриньяра как типичного электрофильного агента. Авторы [48] обнаружили перегруппировку Бекмана сульфонов оксимов, которая протекает под действием магнийорганических соединений:

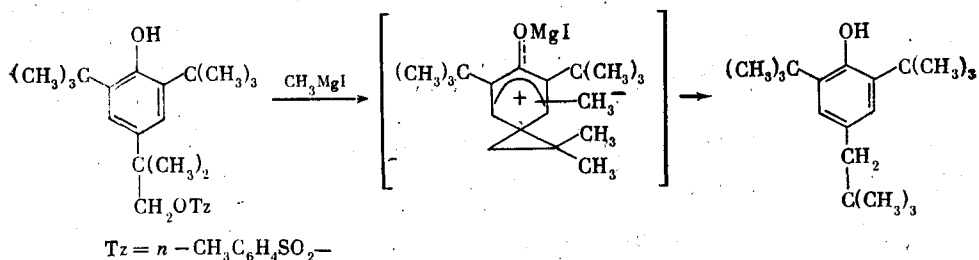


Образующиеся имины под действием избытка R_5MgX превращаются во вторичные амины. Ни природа радикала, ни природа галогена существенным образом не влияют на протекание перегруппировки.

Другим примером, ярко иллюстрирующим кислые по Льюису свойства реактива Гриньяра может служить изомеризация Кляйзена, приведенного ниже простого эфира под действием бромистого фенилмagnия [49]:



Тозилат фенола, по мнению авторов [50], также подвергается перегруппировке под действием реактива Гриньяра, причем считается, что последняя протекает через пиротрициклический комплекс:



Вопрос о существовании комплекса, по-видимому, является спорным, однако можно полагать, что под действием $RMgX$ может реализовываться карбенийподобное переходное состояние.

Таким образом, магниорганические соединения, воздействуя на некоторые субстраты как слабые кислоты Льюиса, могут вызывать глубокие изменения в их молекулярном скелете.

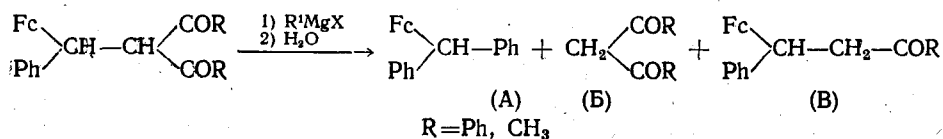
Последующий материал будет посвящен разбору закономерностей в строении субстрата и реагента, необходимых для протекания фрагментации σ -связей под действием реактива Гриньяра.

III. РЕАКЦИЯ ГЕТЕРОЛИЗА σ -СВЯЗИ УГЛЕРОД — ЭЛЕМЕНТ РЕАКТИВАМИ ГРИНЬЯРА

1. C — C-Гетеролиз

σ -C—C-Гетеролиз под действием $RMgX$ сам по себе является очень интересной реакцией, так как в данном случае легко фрагментируется обычно очень прочная связь. Авторами данного обзора эта реакция была подробно изучена в приложении к β -дикарбонильным соединениям, выявлены основные закономерности ее протекания, которые позволили рассматривать σ -C—C-гетеролиз как частный случай более общей фрагментации σ -связи C — элемент магниорганическими соединениями, другими кислотами Льюиса. Поэтому мы решили начать рассмотрение указанной в заголовке статьи проблемы с расщепления именно σ -C—C-связи.

В 1980 г. обнаружена интересная реакция фрагментации σ -C—C-связи ферроценсодержащих β -дикетонных реактивами Гриньяра (табл. 2) [51, 52]:



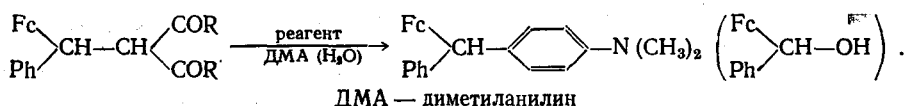
Выходы продуктов реакции RMgX с β -дикетонами

R	Реагент	Выход продуктов, %			Ссылки
		(А)	(Б)	(В)	
CH_3	PhMgBr	35	см.*	см.*	[51]
CH_3	CH_3MgI	17	см.*	см.*	[52]
Ph	PhMgBr	60	74	незначительные	[53]

* Не выделялись.

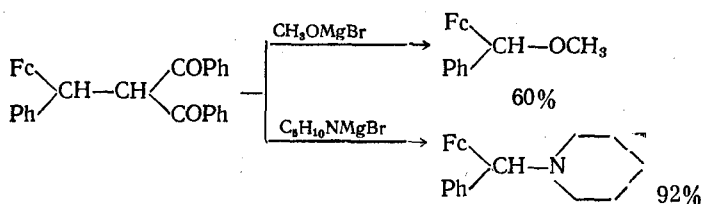
Наряду с продуктами C—C -расщепления были обнаружены также следовые количества продукта кетонного расщепления. Различие в выходах продуктов $\sigma\text{-C—C}$ -фрагментации авторы [51, 52] объяснили различием в нуклеофильных свойствах реактивов Гриньяра.

В другой работе [53] те же авторы показали, что ферроценсодержащие β -дикетоны расщепляются по $\sigma\text{-C—C}$ -связи сильными кислотами Льюиса: MgBr_2 , ZnCl_2 , SnCl_4 , а также трифторуксусной кислотой:

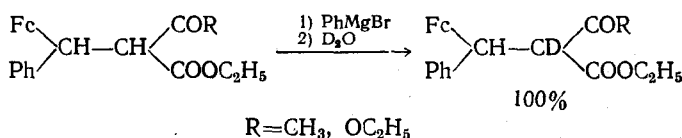


Природа обсуждаемого расщепления действием RMgX и сильных кислот Льюиса различна по мнению авторов [52, 53].

Нами подробно исследована природа взаимодействия α -монозамещенных β -дикарбонильных соединений с реактивами Гриньяра [54]. Прежде всего мы установили, что именно кислые по Льюису свойства RMgX обуславливают $\sigma\text{-C—C}$ -фрагментацию. Этот вывод следовал из следующих наблюдений: во-первых, увеличение сольватационной силы растворителя приводило к резкому снижению выхода продукта обсуждаемой фрагментации, вплоть до полного его исчезновения в реакционной смеси в присутствии краун-эфиров, во-вторых, в отличие от пиперида лития и спиртовой щелочи, фенилферроценилметилдibenзоилметан расщепляется пиперидилмагний бромидом и метоксилмагнийбромидом [55]:

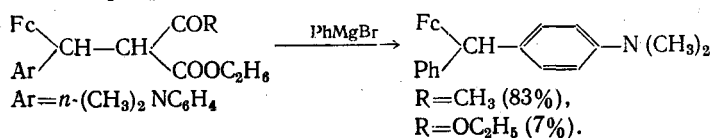


Установлено также, что данная реакция зависит от строения β -дикарбонильной части субстрата. В отличие от β -дикетонов, β -кетозэфир и диэфир бромистым фенилмагнием не расщепляются по $\sigma\text{-C—C}$ -связи. В данном случае количественно протекает енолизация β -дикарбонильных соединений:

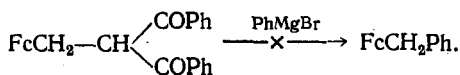


$\sigma\text{-C—C}$ -Фрагментация во многом зависит от устойчивости карбкатиона, который может образовывать α -заместитель. *n*-Диметиламинофенилферроценилметилмалоновый и ацетоуксусный эфиры расщепляются

по σ -C—C-связи [56]:

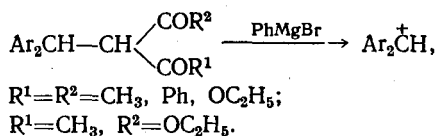


Наоборот, снижение устойчивости карбениевого иона, образуемого α -заместителем, приводит к тому, что ферроценилметилдibenзоилметан бромистым фенилмагнием не фрагментируется [57].



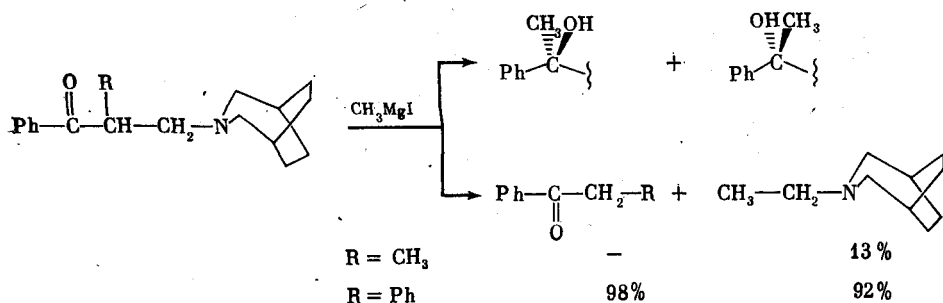
Таким образом, нами были сделаны следующие выводы: протекание реакции σ -C—C-расщепления определяется устойчивостью карбокатиона, образуемого α -заместителем субстрата, а также стабильностью карбаниона, образуемого незамещенным β -дикарбонильным соединением, роль кислых по Льюису свойств магниорганических соединений определяющая [57, 59]. Поэтому реакция σ -C—C-фрагментации должна быть характерной и для соединений, не содержащих ферроцильный фрагмент, а также не только для β -дикарбонильных соединений.

Обсуждаемая реакция наблюдается, например, с производными бис-(пара-диметиламинофенил) метильного ряда [60]:



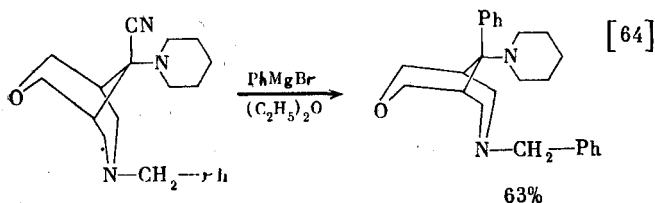
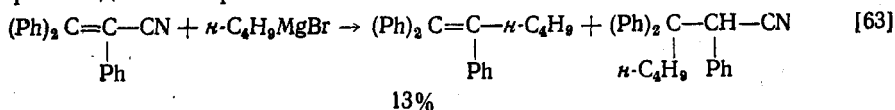
О протекании фрагментации судили по появлению полосы $\lambda_{\text{макс}} = 611$ нм, характерной для бис-(пара-диметиламинофенил) метильного карбокатиона [61].

Реакция σ -C—C-фрагментации, как это установлено авторами [62], протекает также и с некоторыми монокарбонильными соединениями:



Параллельно с этой «аномальной», по мнению авторов [62], протекает также «нормальная» реакция нуклеофильного присоединения.

Реакцию σ -C—C-расщепления наблюдали авторы [63—65] на примере производных нитрилов:



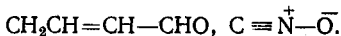


Таким образом, σ -C—C-фрагментация органических соединений реактивами Гриньяра — одно из возможных направлений реагирования при условии, если: 1) молекула субстрата мысленно может быть расщеплена на стабильный карбокатион и карбанион (стабильность фрагментов коррелируется с величинами pK_{R^+} и pK_a карбокатиона, образованного α -заместителем и карбаниона незамещенного β -дикарбонильного соединения соответственно); 2) силы кислых льюисовых кислот $RMgX$ должно быть достаточно для фрагментации молекулы субстрата.

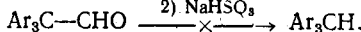
Избежать это препятствие можно, применяя мощные кислоты Льюиса или протонные кислоты. Так, хотя монокарбонильные соединения реактивом Гриньяра не фрагментируются, они расщепляются по $\sigma\text{-C}-\text{C}$ -связи эфиром бромистого магния [54]:


$$\text{Ar}_3\text{C}-\text{R} \xrightarrow[2) \text{NaHSO}_3]{1) \text{ reagent}} \text{Ar}_3\text{CH},$$

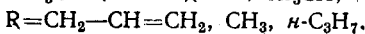
реагент— MgBr_2 , CH_3COOH ; $\text{R}=\text{CH}_2\text{CHO}$, CH_2NO_2 ,
 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$, $\text{C}\equiv\text{N}^+-\text{O}^-$.



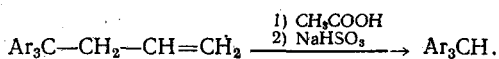
Взаимосвязь двух величин, оцениваемых значениями pK_a и pK_{R+} , может быть продемонстрирована следующим примером. Несмотря на высокую термодинамическую стабильность Ag_2CN , соединения, образующие нестабильные карбанионы расщеплению не подвергаются [66]:


$$\text{Ar}_3\text{C}-\text{R} \xrightarrow[2) \text{NaHSO}_3]{1) \text{MgBr}_2} \text{Ar}_3\text{CH},$$

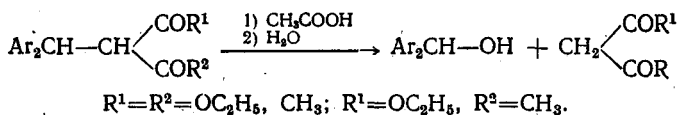
$\text{R}=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}_3, n\text{-C}_3\text{H}_7.$



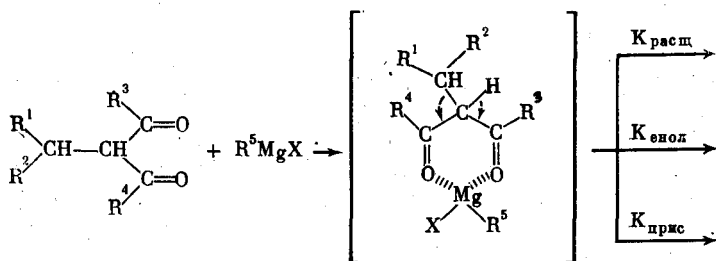
При условии образования двух устойчивых ионов появляется возможность протонирования олефиновой связи уксусной кислотой, что приводит к σ -C—C-фрагментации *трис*-(пара-диметиламинофенил)метилаллила [68]:



Становится также вполне объяснимой обнаруженная в 1909 г. Фоссе легкая фрагментация по σ -C—C-связи β -дикарбонильных соединений *бис*-(пара-диметиламинофенил)метильного ряда уксусной кислотой [69]:



Предложена следующая схема σ -C—C-фрагментации реактивами Гриньяра (другими кислотами Льюиса) β -дикарбонильных соединений (различных классов органических соединений) [54]:



На первой стадии реакции происходит координация (хелатообразование) [70] β -дикарбонильного соединения с реактивом Гриньяра. Хорошо известно, что координация кислот Льюиса, в частности иона Mg^{2+} [71], делает подвижным протон, находящийся в α -положении к карбонильной группе [72]. При наличии в молекуле α -заместителя, способного давать стабильный карбкатион, α -заместитель начинает конкурировать по лабильности с протоном, т. е. конкурируют реакции σ -C—C-расщепления и енолизации, при этом координация реагента усиливает и электрофильные свойства карбонильных групп.

Таким образом, координация (хелатообразование [73, 74]) реактива Гриньяра приводит к поляризации (в экстремальных случаях — к ионизации) и без того поляризованных [75] C—C-, C—H- и C=O-связей. На второй стадии происходит атака с различной эффективностью по трем образовавшимся центрам криптооснования. Соотношение продуктов по трем направлениям — σ -C—C-расщепление, енолизация, присоединение по карбонильной группе — будет зависеть от соотношения парциальных констант $K_{\text{расщ}}$ (расщепления), $K_{\text{енол}}$, $K_{\text{прис}}$.

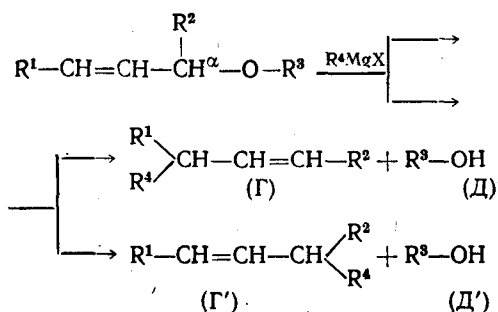
Закономерности, замеченные для σ -C—C-фрагментации β -дикарбонильных и монокарбонильных соединений соблюдаются и для других классов органических соединений.

2. C — O-Гетеролиз

а) Расщепление простых эфиров

Ряд простых эфиров под действием реактивов Гриньяра подвергаются гетеролизу по σ -C—O-связи. Эта реакция наблюдается лишь при определенном строении этого класса органических соединений.

Расщеплению по σ -C—O-связи подвергаются виниловые и аллильные простые эфиры. Обсуждаемое превращение на примере α,β -непредельных простых эфиров может быть представлено схемой:



В табл. 3 собраны данные по σ -C—O-гетеролизу непредельных простых эфиров.

Авторы [77, 78], по аналогии с кетонами, считают, что сначала образуется комплекс реактива Гриньяра с простым эфиром, затем этот комплекс перегруппировывается с образованием продуктов обсуждаемой реакции.

Координация молекулы RMgX с молекулой простого эфира, по мнению авторов [77], приводит к увеличению дефицита электронной плотности на α -атоме углерода с дальнейшей на него атаккой криптооснования (1,2-присоединение). Продукты 1,4-присоединения укладываются в схему шестичленного переходного состояния [77].

С другой стороны, сами авторы [76, 78] отмечали, что модель шестичленного состояния в применении к данной реакции не универсальна, так как не объясняет состав продуктов реакции RMgX с молекулами эфиров с объемными заместителями во 2-ом или 4-ом положении (табл. 3, пример 4).

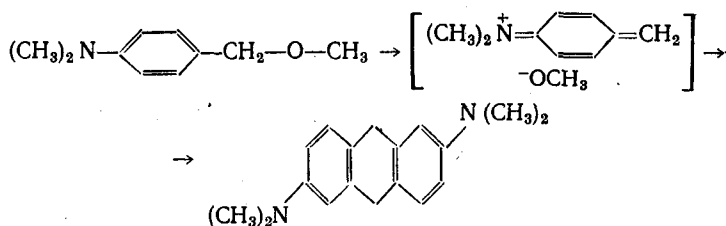
Заметим, что молекулы непредельных простых эфиров, представленных в табл. 3, могут расщепляться на два фрагмента: стабильный аллильный карбокатион и алколят(енолят)-анион.

Наличие в переходном состоянии карбениевого иона хорошо объясняет наличие в реакционной смеси продукта изомеризации Кляйзена простого эфира фенола, присутствие в молекуле хорошо уходящей группы делает возможным расщепление тозилата, производного стерически затрудненного фенола по σ -C—O-связи (см. с. 407).

Как и в случае σ -C—C-гетеролиза, координация RMgX по атому кислорода простого эфира приводит к сильной поляризации (ионизации) σ -C—C-связи, атака нуклеофила завершает гетеролиз.

Доводом в пользу протекания изучаемой реакции по ионному механизму могут быть данные работ, представленных в табл. 4.

Авторы работы [79] предполагали существование в переходном состоянии иммониевых структур. По их мнению, это объясняет наличие в реакционной смеси конденсированных систем:



Причем, иммониевый ион образовался не под действием RMgX , а, как это следует из схемы, предложенной авторами [79], за счет σ — σ -сопряжения.



σ -C—O-связь в перечисленных в табл. 4 эфирах настолько лабильна, что, в отличие от приведенных в табл. 3 соединений, расщепляющихся в эфире или эфирно-бензольных смесях, σ -C—O-гетеролиз простых эфиров магнийорганическими соединениями в ТГФ происходит с высокими выходами.

Таблица 3

Выходы продуктов расщепления простых эфиров

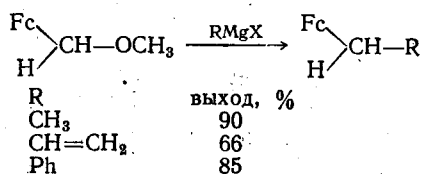
№ п/п	Субстрат	Реагент	Выход продуктов, %		Ссылки
			(Г), (Г')	(Д), (Д')	
1	$\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{Ph}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{MgBr}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ n\text{-C}_6\text{H}_{13} \end{array} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 15	$\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 23	[76]
2	$\text{PhCH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{MgBr}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \diagup \\ n\text{-C}_7\text{H}_{15} \end{array} \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 52	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 76	[77]
3	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ph}$	PhMgBr	$\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 30	PhOH 60	[77]
4	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{трет-}\text{C}_4\text{H}_9}{\text{CH}}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{MgBr}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)_3 \\ \\ n\text{-C}_8\text{H}_{17} \end{array}$ 62	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 88	[78]

Выходы продуктов расщепления простых эфиров

№ п/п	Субстрат	Реагент	Выход продукта, %	Ссылка
1	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	PhMgBr	$\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{Ph}$ 84	[79]
2	 $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	 $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_9-n$ 43	[80]
3	$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	PhMgBr	$(\text{Ph})_2\text{CH}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 89	[81]
4	$\text{PhO}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 90	[82]
5	$\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2\text{NR}_2$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2\text{MgCl}$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCH}_2-\text{CH}_2\text{NR}_2$ 70	[83]
6	$\text{PhOCH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{MgBr}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 70	[84]
7	$(\text{PhO})_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CHOC}_2\text{H}_5$ 74	[85]
8	$(\text{PhO})\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgBr}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 80	[86]
9	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$	CH_3MgBr	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_2$ 89	[87]

Во всех приведенных в табл. 4 примерах, связь $\sigma\text{-C}-\text{O}$ расщепляется селективно — со стороны наиболее стабильного иммониевого катиона. С другой стороны, при наличии соизмеримых по стабильности карбокатионов в молекуле, расщепление происходит со стороны более стабильного аниона (табл. 4, примеры 4, 6—8).

Нет ничего удивительного в том, что простые эфиры, содержащие ферроцильную группу — мощный стабилизатор α -карбениевого иона — подвергаются $\sigma\text{-C}-\text{O}$ -гетеролизу магниорганическими соединениями [88]:

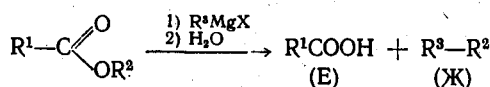


В данном случае обсуждаемая σ -связь сильно поляризована (ионизирована), координация RMgX приводит, при наличии хорошей уходящей группы, к $\sigma\text{-C}-\text{O}$ -фрагментации.

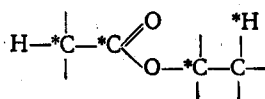
Таким образом, простые эфиры селективно расщепляются по $\sigma\text{-C}-\text{O}$ -связи, последняя фрагментируется со стороны, с которой образуются стабильные карбокатионы и алколяты.

б) Расщепление сложных эфиров

$\sigma\text{-C}-\text{O}$ -Фрагментация под действием RMgX происходит с рядом сложных эфиров:



Одновременно протекают по крайней мере три параллельные реакции, обусловленные существованием следующих четырех реакционных центров [89]:



Все возможные направления реагирования реализуются после образования координационного комплекса RMgX и субстратов за счет его перегруппировки [90]. Для $\sigma\text{-C—O}$ -гетеролиза, аномальной реакции, по мнению авторов [91, 92], предлагалась схема с шестичленным переходным состоянием. В более поздней работе [93] схема с шестичленным переходным состоянием ставилась под сомнение и предлагался ионный механизм протекания реакций, для которых характерно: 1) алкильный заместитель, связанный с атомом кислорода, способен давать устойчивый карбокатион; 2) вокруг карбэтоксильной группы существуют препятствия, замедляющие «нормальное» присоединение по карбонильной группе.

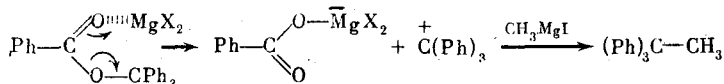
В табл. 5 собраны данные по $\sigma\text{-C—O}$ -гетеролизу сложных эфиров.

Положения работы [93] применимы в случаях 2, 3, 6, 7 (табл. 5), в других — они не объясняют протекание $\sigma\text{-C—O}$ -гетеролиза. Действительно, в примерах 1, 4, 5, 8, 9 карбэтоксильная группа не блокирована для нуклеофильной атаки криптооснования, однако, обсуждаемое расщепление происходит.

Необъяснимо с точки зрения этих двух постулатов расщепление в случае 5. Во-первых, карбонильная группа сложного эфира достаточно активна в реакциях нуклеофильного присоединения, во-вторых, димезитилкарбениевый ион, по-видимому, нестабилен [98]. Достаточно заметить, что, по данным Физера [98], ни бензгидрилацетат, ни флуоренилацетат бромистым фенилмагнием не расщепляются по $\sigma\text{-C—O}$ -связи.

В данном случае важную роль приобретает, на наш взгляд, стабильность уходящей группы: для CH_3COOH $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$, а для PhCOOH $K_a=6,5 \cdot 10^{-5}$. Нельзя, впрочем, исключить и важный вклад — I -эффекта метильных групп для устойчивости димезитилкарбениевого иона.

Важно заметить, что, как в самих работах [89—99], так и в монографиях, ссылающихся на эти работы, интерпретируя $\sigma\text{-C—O}$ -расщепление сложных эфиров RMgX авторы работ апеллируют к кислым по Льюису свойствам эфирата бромистого магния [100]:



Рассмотрение ранее (с. 402) строения RMgX показывает, что даже при больших разбавлениях содержание MgX_2 , образовавшегося в соответствии с равновесием Шленка в эфирных растворах, в других слабосольватирующих растворителях, в которых протекает обсуждаемый гетеролиз, весьма незначительное. Образование галогенидов магния за счет протекающей параллельно с образованием несимметричных и симметричных магниорганических соединений реакции, аналогичной реакции Вюрца, маловероятно [101].

В условиях эксперимента (эфирный раствор, $c > 0,01$ моль/л) всегда существуют полиассоциаты, а следовательно, образовавшийся MgX_2 будет входить в состав этих макромолекулярных образований, снижая при этом свои кислые свойства.

В случае магниорганических соединений с разветвленными алкильными радикалами (табл. 5, пример 4) наряду с реакцией нуклеофильного замещения наблюдается реакция восстановления. Это, на наш взгляд, связано с тем, что при координации RMgX с молекулой сложного эфира $\sigma\text{-C—O}$ -связь сильно поляризуется, причем настолько, что становится возможной атака на новый электрофильный центр не только R^- , но и гидрид-иона.

Наличие продуктов 1,2- и 1,4-присоединения у аллильных сложных эфиров хорошо объясняется с точки зрения карбенийподобного переходного состояния, схема шестичленного переходного состояния с синхронным перераспределением электронов не объясняет, например, случай 7 в табл. 5.

Таким образом, реакция $\sigma\text{-C—O}$ -расщепления может наблюдаться или не наблюдаться для сложных эфиров с объемным заместителем R^1 ,

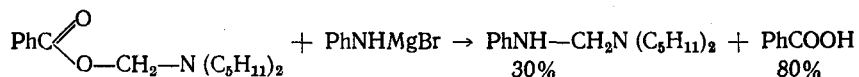
Таблица 5

Выход продуктов расщепления сложных эфиров

№ п/п	R ¹	R ²	Реагент	Выход продуктов, %		Ссылки
				(Е)	(Ж)	
1	Ph	CH ₂ —CH=CH ₂	Mez* MgBr	Mez—CH ₂ —CH=CH ₂ 57	PhCOOH 26	[90]
2	$\begin{array}{c} \text{PhCH}_2 \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array}$	CH ₂ —CH=CH ₂	PhMgBr	Ph—CH ₂ —CH=CH ₂ 70	$\begin{array}{c} \text{PhCH} \diagdown \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \diagup \end{array}$ 87	[92]
3	Mez	C(CH ₃) ₃	PhMgBr	Ph—C(CH ₃) ₃ 24	MezCOOH 9	[93]
4	CH ₃	C(Ph) ₃	(CH ₃) ₃ CMgCl	(Ph) ₃ C—C(CH ₃) ₃ + (Ph) ₃ C—H 20 10	см. 3*	[94]
5	Ph	CH(Mez) ₂	C ₂ H ₅ MgBr	(Mez) ₂ CH—C ₂ H ₅ + (Mez) ₂ CH ₂ 32 12	PhCOOH 9	[95]
6	Dur ^{3*}	CH ₂ CH=CH ₂	PhMgBr	Ph—CH ₂ —CH=CH ₂ 70	DurCOOH 35	[96]

т. е. стерические препятствия, создаваемые им для нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, не являются обязательными, определяющими для обсуждаемой реакции. С другой стороны, σ -С—О-гетеролиз можно ожидать, если заместитель R^2 способен образовывать стабильные карбокатионы. Влияние строения R^3 на протекание обсуждаемого расщепления выражается в том, что, наряду с продуктами расщепления (Ж) (в схеме на с. 414) можно ожидать и продукты восстановления ($H-R_2$) в случае разветвленных радикалов R^3 , а также во вкладе в силу кислотности по Льюису, выраженную, например, в терминах f^* (см. с. 403).

Нуклеофильность реактива Гриньяра, по-видимому, неважна для реакции гетеролиза, так как сложные эфиры расщепляются различными магнийорганическими соединениями, в работах [102, 103] описано расщепление сложных эфиров $RNHNMGX$:

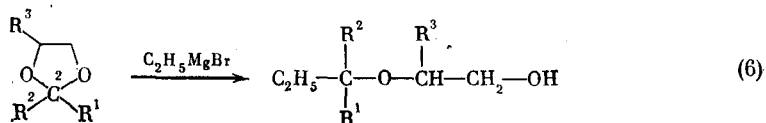


Аналогично протекает С—О-фрагментация с простыми эфирами и R_2NMGX [104].

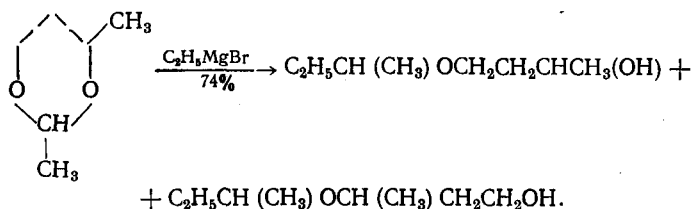
Таким образом, рассмотренный выше гетеролиз аналогичен реакции для простых эфиров и определяется устойчивостью карбоксилат-ионов, карбениевых ионов, которые может образовывать заместитель R^2 , причем роль кислых по Льюису свойств $RMGX$ определяющая.

в) Расщепление 1,3-диоксоланов

σ -С—О-Гетеролизу под действием магнийорганических соединений подвергаются циклические кетали и ацетали. Эта реакция, как правило, протекает в более жестких условиях, чем рассмотренные выше — в кипящих бензоле или толуоле [105].

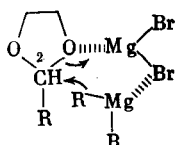


Диоксоланы, образующие шестичленные циклы, расщепляются в еще более жестких условиях, чем пятичленные. Это связано, по мнению авторов [105], с меньшим напряжением шестичленных циклов:



В табл. 6 собраны данные по σ -С—О-гетеролизу 1,3-диоксоланов.

Практически во всех работах, представленных в табл. 6, дается схема σ -С—О-гетеролиза с шестичленным переходным состоянием:

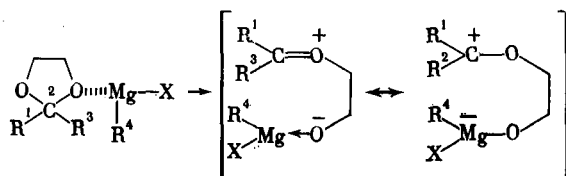


В работах [106—110] предположили, что движущей силой процесса σ -С—О-гетеролиза является поляризация расщепляемой С—О-связи эфиром бромистого магния. Процесс расщепления рассматривался как согласованный круговой перенос электронов. Такую схему, по мне-

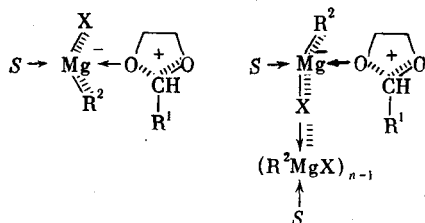
нию авторов [106—110], подтверждает выделение комплексов 1,3-диоксоланов с MgX_2 (2,4-диметилдиоксолан-1,3: $MgX_2 = 1,65:1$).

Оценивая влияние заместителей во втором положении на легкость раскрытия диоксоланового цикла, в работе [108] отмечается симбатная зависимость выхода продуктов σ -C—O-гетеролиза от донорной силы заместителей (например, незамещенный диоксолан $RMgX$ не расщепляется). Однако обнаруженную зависимость авторы [106—110] не объясняют.

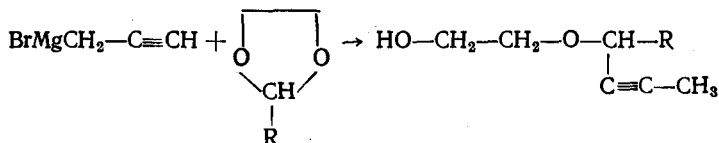
Авторы [111] объясняют влияние заместителя во втором положении молекулы диоксолана тем, что в мезомерной форме переходного состояния присутствует C(2)-карбениевый ион, который стабилизируется донорными заместителями:



В более поздней работе [114] предполагается, что при взаимодействии ряда диоксоланов с реактивами Гриньяра реализуется оксокарбениевое переходное состояние, причем движущей силой процесса являются кислые по Льюису свойства всех существующих в растворе магнийсодержащих конгломератов: при низкой концентрации — мономеров $RMgX$, при высокой — полимеров $(RMgX)_n$:



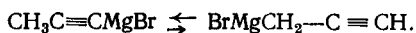
В работе [115] при рассмотрении σ -C—O-расщепления диоксолана реактивом Гриньяра, образование конечного продукта реакции связывается с нуклеофильными свойствами $RMgX$, его структуру — с миграцией тройной связи под действием основания и температуры:



Мы считаем, что, во-первых, в данном случае происходит σ -C—O-гетеролиз, во-вторых, в работе [115] приведена ошибочная структура реагента.

Ввиду большей основности карбаниона с sp^3 -гибридизованным атомом углерода, чем sp -гибридизованным [116], структура реагента представляется формулой $CH_3-C\equiv CMgBr$.

Возможно установление в растворе равновесия:



Авторы [117] обнаружили реакцию гетеролитического расщепления σ -C—O-связи диоксолана:

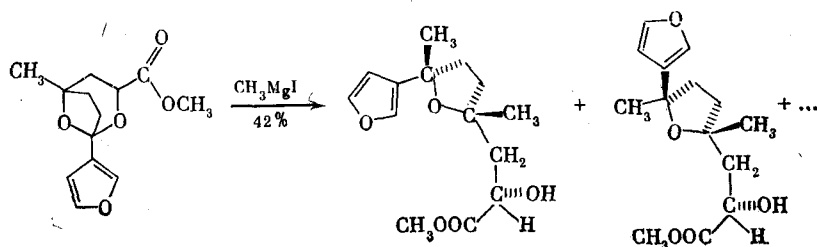
Таблица 6

Выходы продуктов расщепления диоксоланов по реакции (6)

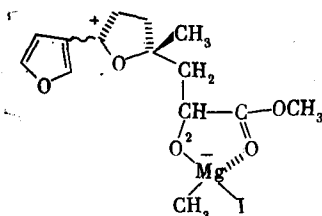
№ п/п	R ¹	R ²	R ³	Реагент	Выход продукта, %	Ссылки
1	CH ₃	H	H	CH ₂ =CH—C≡CMgBr	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 58	[106]
2	CH ₃	H	CH ₃	C ₂ H ₅ MgBr	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ 54	[107]
3	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃ CH ₂ —C≡CMgBr	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 80	[108]
4	CH ₃	H	H	PhC≡CMgBr	$\text{PhC}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 67	[109]

Таблица 6 (окончание)

№ п/п	R ¹	R ²	R ³	Реагент	Выход продукта, %	Ссылки
5	CH ₃	C ₂ H ₅	CH ₃	BrMgOCH ₂ C≡CMgBr	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{O}}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 75	[110]
6	n-C ₃ H ₇	H	H	C ₂ H ₅ MgBr	$\begin{matrix} \text{n-C}_3\text{H}_7 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 78	[111]
7	CH ₃	$\begin{matrix} \text{SCH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	H	CH ₂ =CH-C≡CMgBr	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}-\text{CH}_2\text{SCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 53	[112]
8	H	CH ₃	CH ₃	(CH ₃) ₂ CHMgBr	$\text{(CH}_3\text{)}_2\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OH}$ 71	[113]

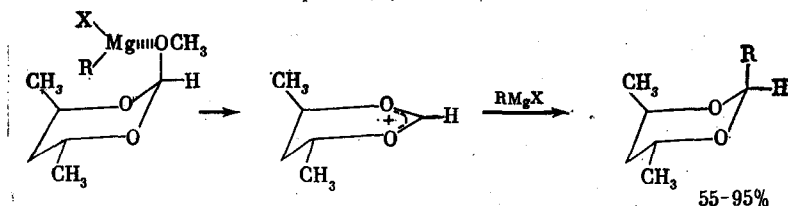


Селективность реакции, отражаемая в продуктах реакции, по мнению авторов [117], объясняется хелатированием карбметоксильной группы, O(2)-атома с иодистым метилмагнием и последующим образованием оксокарбениевого иона:

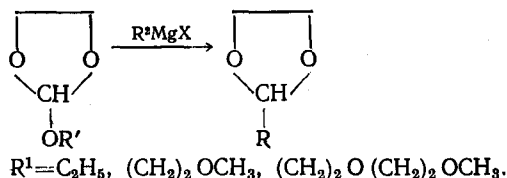


Параллельно протекает конкурирующая реакция нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Взаимосвязь устойчивости двух фрагментов, на которые после координации может фрагментироваться молекула диоксолана, в данной работе не исследовалась.

В [118] описано стереоспецифическое получение 1,3-диоксоланов с аксиальным заместителем при C(2)-атоме.



Такой характер реагирования, по мнению авторов [118], определяется требованием стереоэлектронного фактора при образовании и дальнейшем превращении оксокарбениевого иона. Авторы [119] показали, что при высоких температурах циклические ортоэфирные расщепляются реактивами Гриньяра и в сильноосновном растворителе — тетрагидрофуране:



Движущей силой представленного выше процесса, по мнению авторов [119], является координация MgX_2 по атому кислорода, связанному непосредственно с C(2)-атомом. Увеличение числа атомов кислорода в заместителе R приводит к падению выхода продукта σ -C—O-гетеролиза, это связано с насыщением координационных мест магния за счет удаленных от C(2)-атомов кислорода заместителя R^1 (т. е. снижением кислых по Льюису свойств реактива Гриньяра).

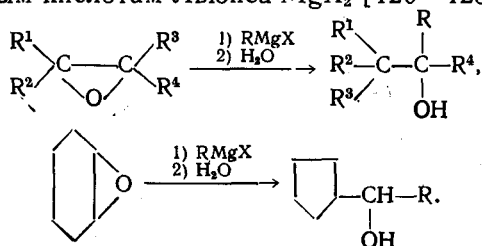
Таким образом, σ -C—O-гетеролиз 1,3-диоксоланов $RMgX$ является одним из примеров фрагментации субстратов кислот Льюиса. Эта реакция протекает, если в молекуле диоксолана может сформироваться под действием $RMgX$ стабильный карбокатион. В качестве уходящей группы неизменно выступает алколюлят-ион. Ускорение гетеролиза вве-

дением донорных заместителей во 2-е положение происходит, на наш взгляд, из-за стабилизации в переходном состоянии карбениевого иона. Введение во 2-е положение алкоксизаместителей, т. е. хорошей уходящей группы в случае циклических ортоэфиров, приводит к образованию 1,3-диоксоланов.

Сильная зависимость от сольватирующей силы растворителя, нехарактерность протекания σ -C—O-гетеролиза для литийорганических соединений доказывает то, что кислые по Льюису свойства RMgX для обсуждаемой реакции определяют возможность протекания σ -C—O-гетеролиза диоксоланов.

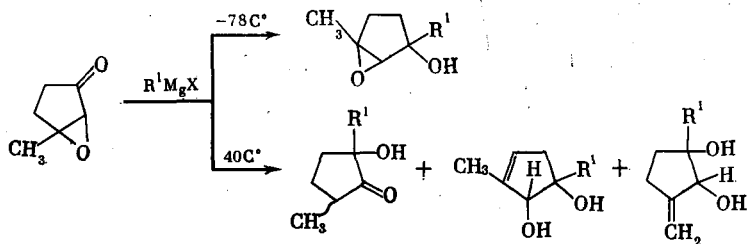
г) Изомеризация α -окисей

Магнийорганические соединения вызывают изомеризацию α -окисей, аналогично сильным кислотам Льюиса MgX_2 [120—125]:



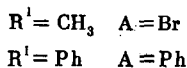
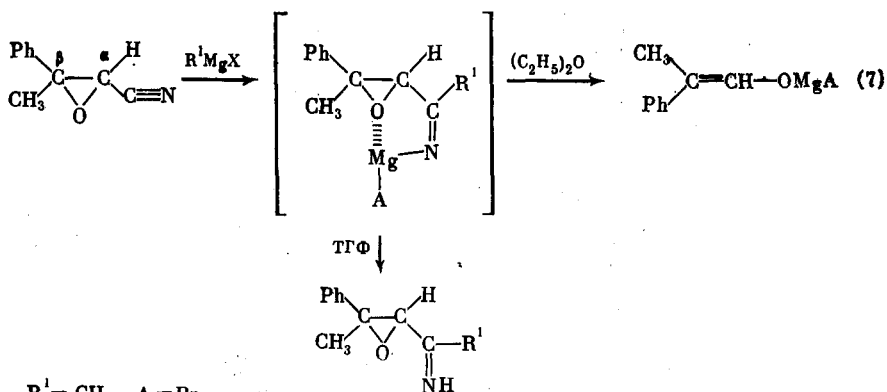
Параллельно описанной реакции изомеризации протекает, по мнению авторов [122—125], «нормальное» нуклеофильное раскрытие кольца. Реакция изомеризации α -окисей магнийорганическими соединениями полностью подавляется в сильно основных растворителях.

Иногда удается выделить сами продукты изомеризации α -окисей. Авторы [126, 127] идентифицировали α -оксикетон в реакционной смеси α -эпоксидциклопентанов с RMgX :



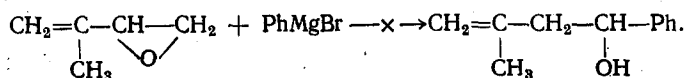
Как видно из приведенной выше схемы, продукты обсуждаемой реакции определяются температурой реакционной смеси. Увеличение температуры приводит к усилению кислых свойств, т. е. к протеканию изомеризации.

Частицами, вызывающими изомеризацию некоторых α -окисей, являются алкил(арил)магнийимины [128—130]:

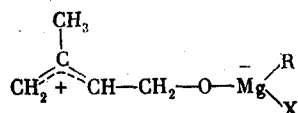


Как видно из схемы (7), кислые свойства магнийсодержащих конгломератов определяют возможность протекания изомеризации.

Авторы [131] изучали расщепление изопропенилоксирана бромистым фенилмагнием, не обнаружили в реакционной смеси продуктов изомеризации окиси:



На наш взгляд, в рассматриваемом случае карбенийподобное состояние с первичным атомом углерода не реализуется, ввиду большей устойчивости карбенийподобного переходного состояния со вторичным атомом углерода, стабилизированного за счет $\pi - \pi$ -сопряжения:



Изомеризация, на наш взгляд, протекает благодаря тому, что молекула α -окиси может расщепляться на два стабильных, противоположно заряженных фрагмента внутри этой молекулы, быстро и необратимо изомеризующихся в кетоны или альдегиды. Образовавшиеся карбонильные соединения присоединяют молекулу RMgX и превращаются в карбинолы.

д) Расщепление карбинолов, алколюатов

Ряд кетонов после взаимодействия с RMgX в слабосольватирующих растворителях образуют продукты «аномальной» реакции: после «нормального» присоединения по карбонильной группе образовавшийся алколюат магния реагирует еще с одной молекулой RMgX и расщепляется по $\sigma\text{-C}-\text{O}$ -связи [132—137] (табл. 7):

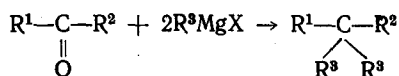
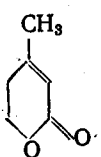
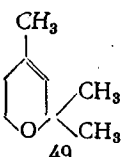
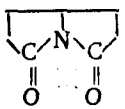
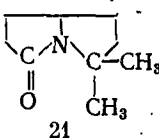
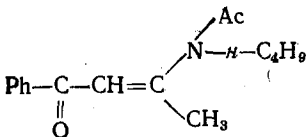
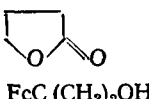
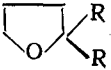
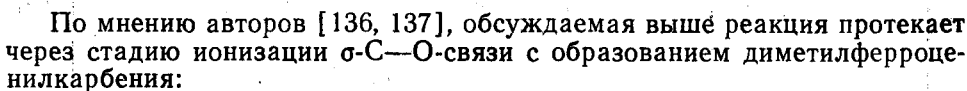


Таблица 7

Выход продуктов расщепления карбинолов, алколюатов

Субстрат	Реагент	Выход продукта, %	Ссылки
	CH_3MgI	 49	[132]
	CH_3MgBr	 21	[133]
	CH_3MgI	$\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{Ph}$ 68	[134]
	RMgX		[135]
$\text{FcC}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	CH_3MgI	$\text{FcC}(\text{CH}_3)_3$ 14	[136, 137]

В пользу того, что реакции рассматриваемых классов органических соединений протекают через стадию образования иона карбеня (карбенийподобное переходное состояние) говорит тот факт, что из реакционной смеси ацетилферроцена и метилмагний иодида выделены продукты внутримолекулярного гомо- и гетероаннулярного алкилирования феррофенильного заместителя, а также ферроценсодержащих олефинов:



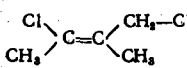
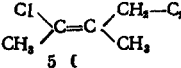
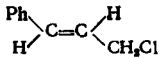
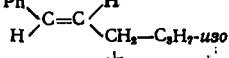
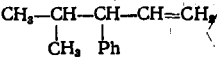
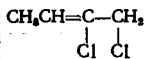
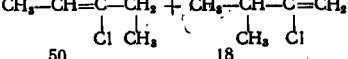
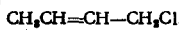
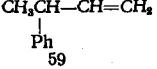




Обращает на себя внимание тот факт, что все расщепляющиеся соединения могут образовывать стабильные карбениевый ион и анион — причем при наличии двух атомов хлора в молекуле субстрата (двух хорошо уходящих групп) (табл. 8, примеры 1,6) расщепляется $\sigma\text{-C}^+-\text{Cl}^-$ связь (см. табл. 8, пример 1).

Авторы [142] заметили, что замещение атома хлора в Z-1-фенил-3-хлорпропене протекает лишь в эфире, в ТГФ продукты C—Cl-гетеролиза — Z-1-фенил-4-метилпент-1-ен и Z-3-фенил-4-метилпент-1-ен не образуются. Хотя этот факт в работе [142] не был объяснен, мы считаем, что в данном случае снижение кислот по Льюису свойств RMgX в ТГФ приводит к нефрагментируемости хлорсодержащего олефина.

По-видимому, иод- и фторсодержащие соединения также могут расщепляться RMgX .

Выход продуктов расщепления хлорсодержащих соединений

№ п/п	Субстрат	Реагент	Выход продукта, %	Ссылки
1		PhMgBr	 5—70	[138—140]
2		C ₆ H ₅ MgBr	 5	[141]
3		iso-C ₆ H ₇ MgBr	 +  37	[142]
4		CH ₃ MgI	 50 18	[143]
5		PhMgBr	 59	[144]
6		PhMgBr	 55	[145]

4. Расщепление соединений различных классов

В литературе встречаются единичные примеры, касающиеся гетеролиза σ -связи углерод—элемент магниорганическими соединениями различных классов органических соединений.

Рассмотрение примеров 1—7 (табл. 9) показывает, что это родственные реакции, так как выход указанных в табл. 9 продуктов зависит от сольватационной силы растворителя, а также от стабильности фрагментов молекул исходных соединений, на которые они могут гетеролитически расщепляться RMgX по связи углерод—элемент.

Примеры 8—10 (табл. 9) показывают, что рассмотренный в настоящем обзоре гетеролиз σ -связи углерод—элемент является частной проблемой общего круга реакций расщепления связи элемент—элемент реактивами Гриньяра.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение обзора необходимо отметить, что реакция гетеролиза σ -связи углерод—элемент вряд ли будет иметь большое значение для органического синтеза. Прежде всего потому, что существуют отработанные синтетические методы получения стабильных карбокатионов или карбанионов. Используя последние в качестве исходных соединений, можно достаточно легко получить требуемый продукт, не прибегая к помощи расщепления субстратов, составленных из обсуждаемых: карбокатиона (и противоиона) и карбаниона (и противоиона) RMgX .

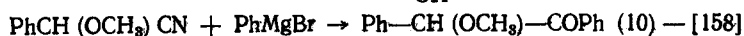
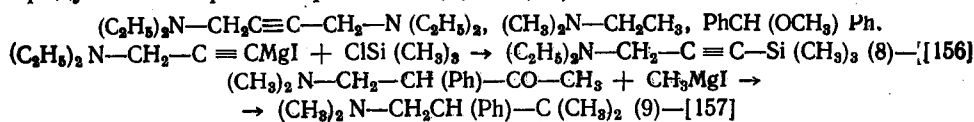
Однако возможность протекания гетеролиза σ -связи углерод—элемент (элемент—элемент) магниорганическими соединениями всегда надо учитывать для соединений, которые могут фрагментироваться на стабильные заряженные частицы [156—158].

Так, в литературе описаны реакции, в которых, по-видимому, протекают реакции расщепления связи углерод—элемент, хотя авторы цити-

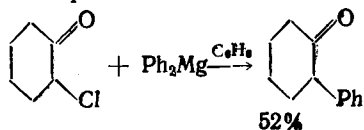
Выход продуктов расщепления различных классов органических соединений

№ п/п	Субстрат	Реагент	Выход продукта, %	Ссылки
1		PhMgBr	 100	[146]
2	$R-S-C\equiv N$	R^1MgX	$R-S-R^1$ >40	[147]
3		C_2H_5MgBr	 41	[148]
4		PhMgBr	 >80	[149]
5		PhMgBr	 85%	[150]
6	$(CH_3)_2N-CH(SCH_3)_2$	PhMgBr	$(CH_3)_2N-CH(Ph)_2$ 30	[151]
7		$n-C_8H_{17}MgBr$	$n-C_8H_{17}CO(CH_2)_3NH-COPh$ 77	[152]
8		CH_3MgI	$(C_2H_5)_2C(CH_2SCH_3)SH$ 86	[153]
9		C_4H_9MgI	 57	[154]
10		C_2H_5MgI	 64	[155]

руемых работ не описывают идентификацию следующих соединений, продуктов гетеролиза реакций (8) — (10) соответственно:



С другой стороны, при рассмотрении реакционной способности магнийорганических соединений следует помнить, что не только несимметричные реактивы Гриньяра могут вызывать расщепления или изомеризации. Описана реакция, в которой в качестве кислоты Льюиса выступает симметричное магнийорганическое соединение [145]:



По-видимому, можно подобрать субстраты, составные части молекул которых будут иметь такие высокие значения pK_{R^+} (например, Ag_3CH^+ , $Fe(Ag)CH^+$) и низкие значения pK_a (например, $C\equiv N^-$), которые позволят расщепляться в слабоосновных растворителях (бензол, эфир) обсуждаемым субстратом симметричными реактивами Гриньяра. Кислотную по Льюису силу R_2Mg можно повышать не только заменой растворителя с меньшей сольватирующей силой, но и вводя в осто́в криптооснования акцепторные заместители (например, $\phi^*(C_6F_5)_2Mg > \phi^*(C_6H_5)_2Mg$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashby E. C. // Pure and Appl. Chem. 1980. V. 52. P. 545.
2. Allen P., Haggias S., Lincoln S. // Ber. Bunsenges Phys. Chem. 1982. V. 86. № 6. P. 515.
3. Allen P., Hagias S., Mair C. // Ibid. 1984. V. 88. № 7. P. 623.
4. Bufinska A., Beun R., Lehmkuhl H. et al. // Angew. Chem. 1984. V. 96. № 7. P. 521.
5. Sobota P., Duda B. // J. Organomet. Chem. 1987. V. 332. № 3. P. 339.
6. Eliet E., Morris S. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 10. P. 2937.
7. Туулметс А., Хырак М., Ханзен Э. и др. // Реакц. способн. орг. соед. 1987. Т. 24. Вып. 4. С. 408.
8. Kahn S., Dobbs K., Hehre W. // J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. № 14. P. 4602.
9. Ducornet J., Brodsky A. // J. Organomet. Chem. 1973. V. 59. P. 83.
10. Westera G., Blomberg C., Bickelhaupt F. // (Ibid.) 1978. V. 155. P. C55.
11. Deters J. F., McCusker J., Pilger R. C. // J. Amer. Chem. Soc. 1968. V. 90. P. 4583.
12. Туулметс А. // Реакц. способн. орг. соед. 1974. Т. 11. Вып. 1(39). С. 79.
13. Вийдрайд С., Куррикофф С., Туулметс А. // Там же. 1974. Т. 11. Вып. 1(39). С. 69.
14. Туулметс А. // Там же. 1964. Т. 1. Вып. 1(1). С. 196.
15. Thoenes D., Weiss E. // Chem. Ber. 1978. B. 111. S. 3726.
16. Ashby E. C., Arnott R. C. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 21. P. 29.
17. Ashby E. C., Arnott R. C. // Inorg. Chem. 1975. V. 14. P. 2422.
18. Coats G., Heslop J. // J. Chem. Soc. A. 1966. P. 26.
19. Corrin R., Jean P., Cerveau G. et al. Пат. 2604708 Франция // С. А. 1989. V. 110. 213070 z.
20. Chuit C., Corrin R., Reye C. // Tetrahedron. 1989. V. 45. № 1. P. 171.
21. Freije F., Wal G., Schat G. et al. // J. Organomet. Chem. 1982. V. 240. P. 229.
22. Nomoto T., Akkerman O., Bickelhaupt F. // Angew. Chem. 1988. B. 100. № 8. S. 1143.
23. Pinkus A. // Coord. Chem. Revs. 1978. V. 254. P. 173.
24. Greiser T., Korf J., Weiss E. // Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 209.
25. Klopsch A., Dennicke K. // Ibid. 1975. B. 108. S. 420.
26. Weiss W. // J. Organomet. Chem. 1964. V. 2. P. 314.
27. Кресс И., Новак А. // Журн. структ. химии. 1977. Т. 18. С. 852.
28. Evans D., Khan M. // J. Chem. Soc. 1967. № 10. S. 1643.
29. Wotiz J., Hollingsworth C., Dessy R. // J. Amer. Chem. Soc. 1956. V. 76. P. 1221.
30. Chevrot C., Folest J., Troupel M. // J. Electroanal. Chem. 1974. P. 263.
31. Wright G. // J. Amer. Chem. Soc. 1939. V. 61. P. 1152.
32. Wiberg N., Joo W., Olbert P. // J. Organomet. Chem. 1970. V. 22. P. 341.
33. Wiberg N. // Ibid. 1970. V. 22. P. 349.
34. Ketchmer R., Respass W. // J. Org. Chem. 1972. V. 37. P. 2747.
35. House H., Respass W. // Ibid. 1965. V. 30. P. 301.
36. Zakharkin L. I., Okhlobystin J. Yu., Bilevitch K. A. // Tetrahedron. 1965. V. 21. P. 881.
37. Sugita T., Sakabe Y., Sasahara T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1984. V. 57. № 7. P. 231.
38. Lacmann J., Ashby E. C., Neumann H. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 5120.
39. Bullett J., Smith S. // Ibid. 1968. V. 90. P. 4180.
40. Lidsell W. E. // Comprehensive Organometallic Chemistry. N. Y.: Pergamon Press; 1982. V. 1. P. 155.
41. McBee S., Pierce D., Meyer D. // J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 83.
42. Вайга Ю., Луук М., Туулметс А. // Реакц. способн. орг. соед. 1971. Т. 8. Вып. 1 (27). С. 27.
43. Луук М., Туулметс А. // Там же. 1973. Т. 10. Вып. 2(36). С. 515.
44. Луук М., Туулметс А. // Там же. 1973. Т. 10. Вып. 2(36). С. 527.
45. Хырак М., Туулметс А., Вахер М. // Там же. 1980. Т. 17. Вып. 2(62). С. 217.
46. Cannone P., Foscolos G., Caron H. et al. // Tetrahedron. 1982. V. 38. № 24. P. 3563.
47. Holm T. // Acta Chem. Scand. 1987. V. 41. B. № 4. P. 278.
48. Hattori K., Maruoka K., Yamamoto H. // Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 3395.
49. Meltzer R., King J. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 1355.
50. Ершов В. В., Володькин А. А., Володькина В. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1969. С. 1861.
51. Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. С. 364.
52. Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А. // Там же. 1979. Т. 246. С. 886.

53. Несмеянов А. Н., Пушин А. Н., Сазонова В. А.//Там же. 1980. Т. 255. С. 885.
54. Поливин Ю. Н. Дис. ... канд. хим наук. М.: МГУ им. М. В. Ломоносова, 1984. 206 с.
55. Постнов В. Н., Поливин Ю. Н., Сазонова В. А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 113.
56. Polivin Yu. N., Postnov V. N., Sazonova V. A.//J. Organomet. Chem. 1985. V. 288. P. 201.
57. Postnov V. N., Polivin Yu. N., Sazonova V. A.//Ibid. 1985. V. 288. P. 197.
58. Поливин Ю. Н.//Материалы конференции молодых ученых химического факультета МГУ. 1984. С. 508. Деп. в ВИНТИ 30.08.84. № 6054.
59. Постнов В. Н., Поливин Ю. Н., Сазонова В. А.//Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. С. 1399.
60. Поливин Ю. Н.//Материалы конференции молодых ученых УДН им. П. Лумумбы. 1988. С. 151. Деп. в ВИНТИ. 1.07.88, № 5304.
61. Deno N. C., Jaruzelsky J. J., Schriesheim A.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3044.
62. Angiolini L., Bizzazzi P., Soapini G.//Tetrahedron. 1981. V. 37. P. 2137.
63. Shuhua W., Yingqi P.//Huaxue Xuebao. 1982. V. 40. P. 267; C. A. 1982. V. 96. 217408 f.
64. Eiden F., Schmidt M.//Arch. Pharm. 1987. V. 320. № 2. P. 130.
65. Ahlbrecht H., Döllinger H.//Synthesis. 1985. № 8. P. 743.
66. Несмеянов А. Н., Волькенау Н. А., Перевалова Э. Г.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1951. С. 699.
67. Несмеянов А. Н., Лаврушина В. Ф., Шаева Т. М.//Там же. 1956. С. 309.
68. Несмеянов А. Н., Перевалова Э. Г., Волькенау Н. А.//Там же. 1951. С. 692.
69. Fosse R.//Ann. 1909. Ser. 8. S. 400.
70. Kraft H. G., Rode B. M.//Z. Naturforsch. 1979. B. 34. S. 886.
71. Cox D. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6823.
72. Петренко Т. В., Новиков В. Т.//Журн. общ. химии. 1983. Т. 53. С. 2516.
73. Mirek J., Rachwal S., Kawalek B.//J. Organomet. Chem. 1983. V. 248. P. 107.
74. Lochman L., Sorm M.//Coll. Czech. Chem. Commun. 1976. V. 38. P. 3449.
75. Постнов В. Н., Поливин Ю. Н., Сазонова В. А.//Тез. III Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. Уфа. 1985. С. 218.
76. Hill C. M., Simmons D. E., Hill M. E.//J. Amer. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 3889.
77. Hill C. M., Simmons D. E., Hill M. E.//Ibid. 1953. V. 75. P. 5408.
78. Hill C. M., Prigmore R. M., Moore G. J.//Ibid. 1955. V. 77. P. 352.
79. Mann F., Stewart F.//J. Chem. Soc. 1954. P. 4127.
80. Mason J. P., Zief M.//J. Amer. Chem. Soc. 1940. V. 62. P. 1450.
81. Walther H., Haase L., Gross H.//J. Pract. Chem. 1980. B. 322. S. 902.
82. Stetter H., Reske E.//Chem. Ber. 1970. B. 103. S. 643.
83. Courtois G., Miginiac P.//Bull. Soc. chim. France. 1982. Pt II. P. 395.
84. Barbot F., Poncini L.//J. Chem. Res. Synop. 1981. V. 11. P. 343.
85. Poncini L.//N. Z. J. Sci. 1983. V. 26. № 1. P. 31.
86. Poncini L.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. № 11. P. 2031.
87. Betmann H., Wolfen G., Mecler K.//Synthesis. 1987. № 9. P. 848.
88. Combs C. S., Wills T. S., Giles R. D.//J. Org. Chem. 1971. V. 36. P. 2027.
89. Hauser C. R., Superstein P., Shivers J. C.//J. Amer. Chem. Soc. 1948. V. 70. P. 606.
90. Arnold R. T., Liggett R. W., Searles S.//Ibid. 1948. V. 70. P. 3938.
91. Arnold R. T., Liggett R. W.//Ibid. 1945. V. 67. P. 357.
92. Arnold R. T., Liggett R. W.//Ibid. 1942. V. 64. P. 2875.
93. Arnold R. T., Searles S.//Ibid. 1949. V. 71. P. 2021.
94. Fuson R. C., Brasure D. E., Fuller J. A.//Ibid. 1955. V. 77. P. 3131.
95. Fuson R. C., Jackson H. L., Fuller J. A.//Ibid. 1954. V. 76. P. 499.
96. Arnold R. T., Bank H., Liggett R. W.//Ibid. 1941. V. 63. P. 3444.
97. Wilson K. W., Roberts J. D., Yong W. G.//Ibid. 1949. V. 71. P. 2019.
98. Fieser L. F., Heymann H.//Ibid. 1942. V. 64. P. 376.
99. Miller B., Haggerty J.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. V. 23. P. 1617.
100. Гого Т., Хирата И., Струт Г.//Современная органическая химия в вопросах и ответах. М.: Мир, 1971. С. 145.
101. Вольнский Н. П.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 187.
102. Мизуч К. Т., Гельфер Ц. М.//Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. С. 637.
103. Мизуч К. Т.//Журн. общ. химии. 1946. Т. 16. С. 1471.
104. Fuson R., Rachlin A.//J. Amer. Chem. Soc. 1942. V. 64. P. 1564.
105. Houghton R. P., Morgan A. D.//J. Chem. Soc. Perk. Trans. I. 1981. P. 756.
106. Трофимов Б. А., Атавин А. С., Орлова С. Е.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 2023.
107. Трофимов Б. А., Атавин А. С., Орлова С. Е.//Там же. 1967. С. 2727.
108. Трофимов Б. А., Атавин А. С., Орлова С. Е.//Там же. 1969. С. 1343.
109. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Трофимов Б. А.//Журн. общ. химии. 1964. Т. 34. С. 2089.
110. Шостаковский М. Ф., Атавин А. С., Трофимов Б. А.//Журн. орган. химии. 1964. Т. 1. С. 1170.
111. Blomberg C., Vreugdenhil A., Hansa T.//Rec. trav. Chim. 1963. V. 82. P. 355.
112. Сабиров С. С., Гневашева Л. М., Исмаилов М. И.//Докл. АН Тадж. ССР. 1984. Т. 27. С. 243.
113. Мельницкий А. А., Глухова О. Ф., Киладзе Т. К. и др.//Докл. АН СССР. 1987. Т. 292. № 6. С. 1390.

114. Westera G., Blomberg C., Bickelhaupt//J. Organomet. Chem. 1974. V. 82. P. 291.
115. Караев С. Ф., Шихиев И. А., Хабибова А. К.//Азерб. хим. журн. 1977. С. 661.
116. Рейров О. А., Белецкая И. П., Бутин К. П.//СН-Кислоты. М.: Наука, 1980. С. 64.
117. Abell A. D., Massy-Westropp R. A.//Aust. J. Chem. 1985. V. 38. P. 1031.
118. Eliel E., Nader F.//J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. P. 584.
119. Morgan A., Houghton R.//J. Chem. Soc. Perk. Trans. I. 1981. P. 756.
120. Bartlett P. D., Berry C. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1934. V. 56. P. 2683.
121. Gaylord N. G., Saul L. D.//Ibid. 1955. V. 77. P. 3132.
122. Казарян П. И., Кизациян Н. И., Геворкян А. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1984. № 2. С. 267.
123. Cloux R., Schlessner M.//Helv. Chim. acta 1984. V. 67. № 6. P. 1470.
124. Schander J. R., Krief A.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. № 42. P. 4389.
125. Crombie L., Hardy R., Knight D.//J. Chem. Soc. Perk. Trans. I. 1985. № 7. P. 1373.
126. Sepulveda S., Soto S., Mestres R.//Bull. Soc. chim. France. 1983. P. 11. S. 5237.
127. Лысенко Н. Л., Бобров А. Н.//Укр. хим. журн. 1983. Т. 49. № 10. С. 1113.
128. Normant J. M., Cantacuzene J.//Tetrahedron Lett. 1971. P. 2405.
129. Cantacuzene J., Richard D., Theze M.//Ibid. 1967. P. 1365.
130. Cantacuzene J., Katamat A.//Bull. Soc. chim. France. 1968. P. 11. P. 4540.
131. Геворкян А. А., Казарян П. И., Авакян С. В.//Химия гетероцикл. соединений. 1985. № 4. С. 450.
132. Саргосян М. С., Петросян К. А., Мкртумян С. А.//Арм. хим. журн. 1987. Т. 40. С. 705.
133. Takahashi K., Bossi A.//Heterocycles. 1988. V. 27. № 10. P. 2475.
134. Kashima C., Yamamoto Y., Tsukuba S.//Ibid. 1982. V. 19. № 7. P. 1211.
135. Marquardt N., Lehnmann J.//Synthesis. 1987. № 12. P. 1064.
136. Horspool W. H., Stanley P., Sutherland R.//J. Chem. Soc. C. 1971. № 8. P. 1365.
137. Horspool W. H., Sutherland R., Sutton J. R.//Can. J. Chem. 1969. V. 47. P. 3085.
138. Арбузов Б. А., Климовицкий Е. И., Юлдашев Л. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 2. С. 377.
139. Leslie C., Hardy R.//J. Chem. Soc. Perk. Trans. I. 1981. № 9. P. 1971.
140. Giancarlo B., Catelani G., Anwar M.//Tetrahedron. 1986. V. 42. № 14. P. 3973.
141. Мкрян Г. М., Мкртычан А. М., Авакян С. В.//Арм. хим. журн. 1981. Т. 34. № 10. С. 847.
142. Margaoka K., Nojima M., Kasabayashi S.//J. Chem. Soc. Perk. Trans. II. 1986. № 5. P. 761.
143. Восканян Е., Акопян О., Мкртычан А.//Арм. хим. журн. 1988. Т. 41. № 7. С. 411.
144. Onistchenko A., Buchholz P., Stamm H.//Tetrahedron. 1987. V. 43. № 3. P. 565.
145. Hori M., Kataoka T., Shimizu H.//Chem. Pharm. Bull. 1986. V. 34. № 9. P. 3599.
146. Кралина Л. Н., Кругликова Р. И., Тарулина Г. И.//Химия гетероцикл. соединений. 1970. С. 311.
147. Sature A.//J. Amer. Chem. Soc. 1920. P. 2369.
148. Ogura K., Arai K., Tsuchihashi G.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1982. V. 55. № 11. P. 3669.
149. Fuzukawa N., Fujiwara T., Tsuvuoka M. Пат. 61280474 Япония//С. А. 1987. V. 107. 77643 х.
150. Naomishi F., Tadao S., Nasashi F.//Tetrahedron. Lett. 1987. V. 28. № 2. P. 2727.
151. Anand N., Singh J.//Tetrahedron. 1988. V. 44. № 19. P. 5975.
152. Giavannini A., Savoia D.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. № 1. P. 228.
153. Tazaki M., Nagahama S., Takag. M.//Chem. Lett. 1982. № 8. P. 1339.
154. Makata G. Пат. 58162558 Япония/С. А. 1984. V. 100. 85604f.
155. Campbell J., Noyee S., Storr R.//J. Chem. Cos. Chem. Communs. 1983. P. 1344.
156. Khuttier A., Sheat H.//J. Chem. Res. Synop. 1987. V. 6. P. 184.
157. Papadaki-Valiraki P., Siatra T.//Chem. Crom. 1987. V. 16. № 2. P. 63.
158. Murata S., Yamabe K., Tashiro K.//Chem. Express. 1988. V. 3. № 6. P. 363.

Московский институт нефти и
газа им. И. М. Губкина
МГУ им. М. В. Ломоносова