

УДК 541.127 : 542.941

© 1991 г.

**РЕАКЦИИ ЦИКЛИЗАЦИИ ВО ВНУТРЕННЕЙ
КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
С УЧАСТИЕМ КАРБЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**

Рубежев А. З.

Суммированы литературные данные по реакциям внутрисферной циклизации в координационной сфере переходных металлов с участием карбеновых комплексов.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	169
II. Реакции, приводящие к образованию трехчленных циклов	170
III. Реакции, приводящие к образованию четырехчленных циклов	172
IV. Реакции, приводящие к образованию пятичленных циклов	181
V. Реакции, приводящие к образованию шестичленных циклов	190

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции циклообразования с участием карбеновых комплексов известны достаточно давно, однако они рассматривались в основном с точки зрения использования металлоорганических реагентов в органическом синтезе (см. обзоры [1—5]), главным образом, для синтеза производных нафтилина, индена и т. д. В настоящем обзоре будут суммированы такие реакции карбеновых комплексов, в ходе которых карбеновый лиганд комбинирует с молекулой субстрата с образованием циклического (или металлациклического) лиганда, причем все реакции протекают во внутренней координационной сфере металла. Следует отметить, что четких критериев, которые позволили бы отнести ту или иную реакцию к внутримолекулярной, нет. Очень часто на внутрисферный характер процессов указывает лишь строение конечных продуктов, так как в большинстве случаев для некоординированных лигандов соответствующие реакции не характерны. Таким образом термин «внутрисферная циклизация» является достаточно условным.

В настоящем обзоре будут рассмотрены в первую очередь процессы, в результате которых происходит взаимодействие уже имеющегося лиганда с молекулой реагента с образованием нового циклического лиганда, остающегося в координационной сфере. Далее будут включены реакции формирования циклического лиганда на атоме переходного металла (теплоплатные реакции), а также предполагается привлечь данные по катализитическим реакциям циклоприсоединения в присутствии комплексов переходных металлов.

В общем виде процессы циклоприсоединения в литературе рассмотрены достаточно подробно, поэтому нет необходимости останавливаться в данном обзоре на их детальном рассмотрении. Что же касается реакций циклоприсоединения во внутренней координационной сфере

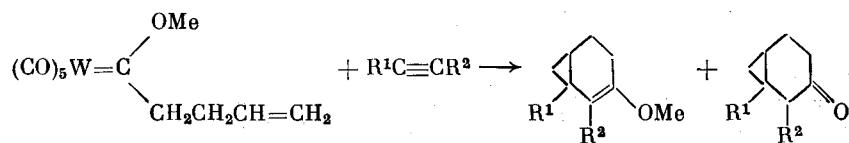
переходных металлов, то количество теоретических работ здесь явно недостаточно, для того чтобы ставить сейчас вопрос о соответствии теории и практики. В тех случаях, когда это сделать было возможно, приведены конкретные примеры.

Обзор охватывает оригинальную литературу вплоть до конца 1989 г.

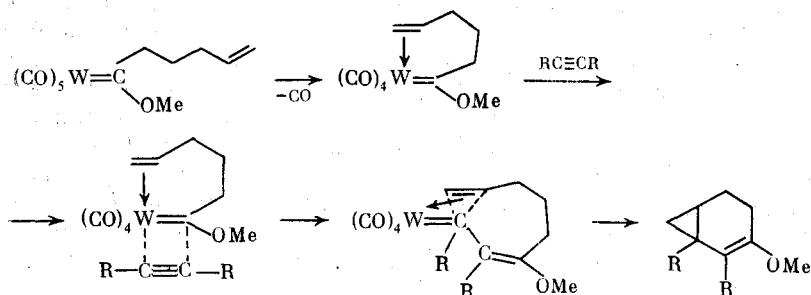
II. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ТРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

Известно [6], что взаимодействие карбенов с олефинами приводит к циклопропанам. Использование карбеновых комплексов переходных металлов как переносчиков карбена на олефин при синтезе циклопропанов было впервые описано Е. О. Фишером [7]. В настоящем обзоре приведены примеры образования циклопропанов из карбеновых комплексов и ацетиленов, которые протекают без формального разрыва связи металл—карбен на промежуточных стадиях реакции.

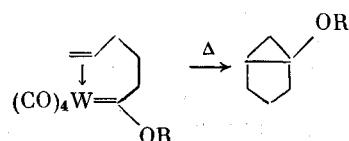
Карбеновые комплексы вольфрама, содержащие кратную связь на «периферии» карбенового лиганда, реагируют с дизамещенными ацетиленами с образованием конденсированных циклопропанов [8, 9]:



Реакции протекают по следующей схеме: на первой стадии происходит внедрение алкина по связи металл—карбен с образованием диенилзамещенного карбенового интермедиата, в котором затем происходит внутримолекулярное циклопропанирование двойной связи карбеновым лигандом, как это описано в [7]; предварительно карбеновый комплекс может претерпевать изомеризацию с элиминированием CO и образованием π-олефинкарбенового комплекса, который может быть выделен [10, 11]:

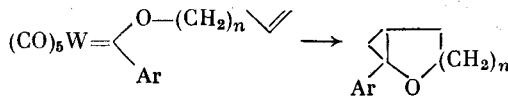


Промежуточный π-олефинкарбеновый комплекс также может образовывать циклопропановое производное за счет внутримолекулярного циклопропанирования [10, 11]:



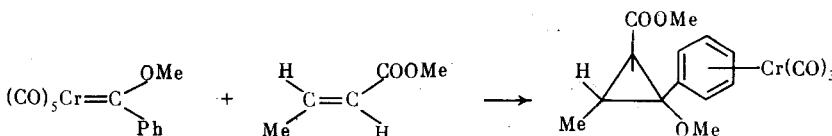
R = Me, Et.

Аналогичные реакции описаны для карбеновых комплексов с непредельным алcoxильным фрагментом [12]:



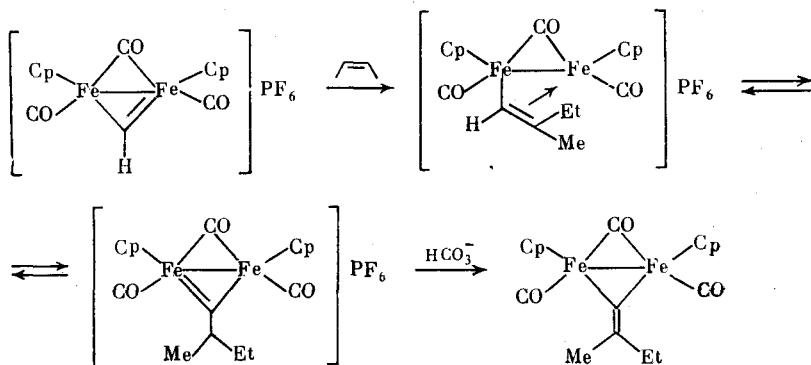
Ar = 4-MeC₆H₄; n = 2, 3.

При $n=1$ был выделен только аллиларилкетон. В качестве побочного продукта был получен π -ареновый комплекс вольфрама. Образование таких π -ареновых комплексов было обнаружено при циклопропанировании олефинов π -алкооксибензилиденовыми комплексами хрома [13]:

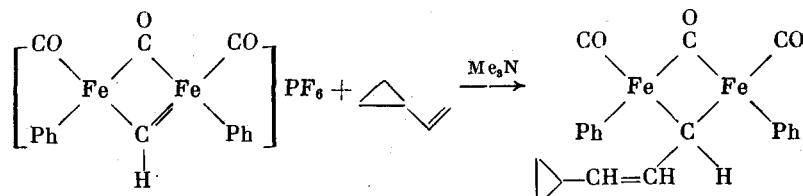


Реакция протекает стереоселективно — из *транс*-олефина образуется *транс*-циклопропан. Энантиоселективный синтез циклопропанов с использованием хиральных карбеновых комплексов железа описан в [14].

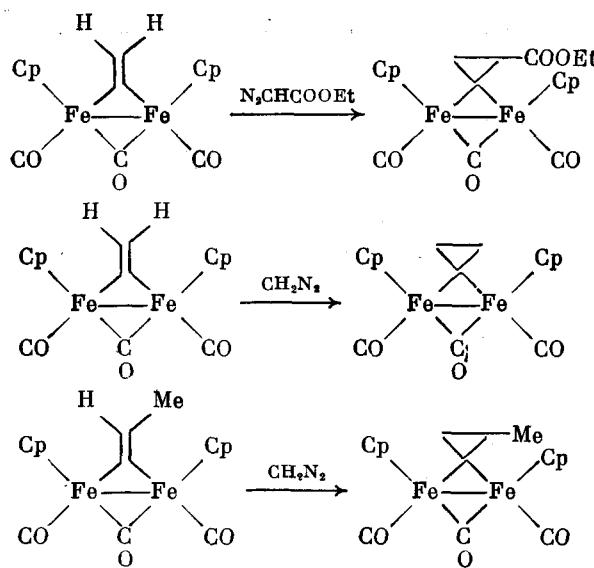
Катионные комплексы железа с мостиковым карбеновым лигандом реагируют с олефинами с образованием дифферациклогептанов [15]:



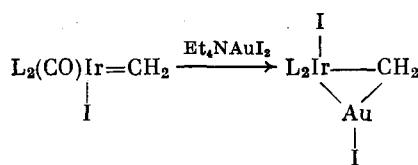
Реакция протекает через σ, π -олефиновые комплексы, образующиеся в результате внедрения олефина по «двойной» связи $C=Fe$ с последующим 1,3-водородным сдвигом. Винилциклогептан реагирует несколько иначе [16]:



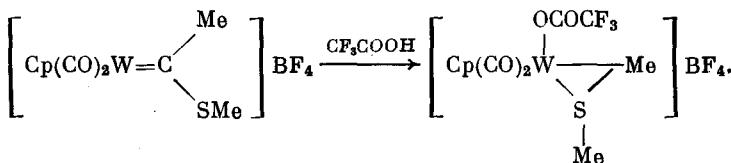
Алкилиденкарбеновые комплексы железа, полученные взаимодействием олефинов с мостиковыми карбеновыми производными, реагируют с diazoалканами с образованием диферраспиропентанов [17—19]:



Образование трехчленного диметаллацикла отмечено [20] при взаимодействии карбенового комплекса иридия с дииодоауратом тетраэтиламмония:



Эту реакцию можно рассматривать как присоединение $IAu-I$ по двойной связи иридий—углерод. Присоединение трифторуксусной кислоты по двойной связи углерод—вольфрам приводит к тиавольфрамацикло-пропану [21]:



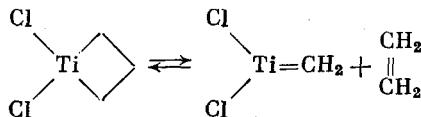
Из рассмотренного материала можно сделать вывод, что реакции $[1+2]$ -циклоприсоединения с образованием π -циклопропеновых или η^3 -циклопренильных комплексов для карбеновых соединений переходных металлов нехарактерны.

III. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

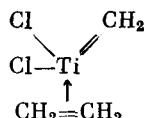
Образование четырехчленных циклов с участием карбеновых комплексов возможно либо в результате $[1+3]$ -циклоприсоединения, либо в результате $[2+2]$ -процесса. В первом случае для внутрисферной реакции следует ожидать образования циклобутенильных или циклобутадиенильных комплексов, во втором — металлациклов. Все это справедливо для согласованных реакций, однако в химии металлоорганических соединений, вследствие участия в реакции атома металла, возможны несогласованные полистадийные процессы, поэтому вероятно,

что образование продуктов циклизации во внутренней координационной сфере не всегда можно будет интерпретировать в строгих рамках того или иного крайнего механизма.

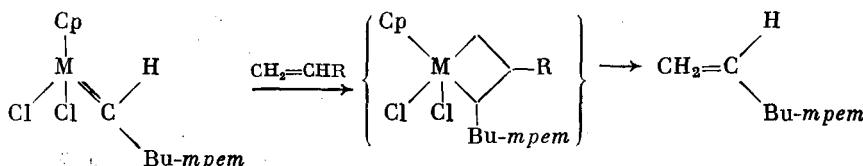
Теоретический анализ $2\pi + 2\pi$ -реакций, происходящих в координационной сфере переходного металла, проведен для системы алкилидено-новый комплекс титана—олефин [22].



Было найдено, что промежуточный олефин(метилиденовый) комплекс

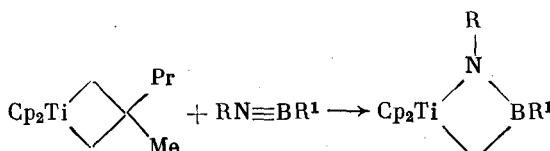


по энергии полностью совпадает с переходным состоянием реакции. Исходный титанациклогубан стабильнее промежуточного комплекса на 11,5 ккал/моль, а переход к конечным продуктам требует еще 10,4 ккал/моль. Таким образом, реакция олефинов с карбеновыми комплексами металлов с образованием четырехчленных металлациклов термодинамически выгодна. Вероятно, таким образом протекает метатезис олефинов с (π -цикlopентадиенил)(неопентилиден)дихлоридами ниobia и тантана [23]:



$\text{M} = \text{Ta, Nb}; \text{R} = \text{H, Me, Ph.}$

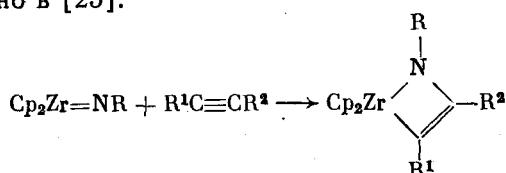
С выводами работы [22] не согласуется предположение [24] о протекании реакции титанациклогубанового комплекса с RNBR^1 через образование промежуточного карбенового комплекса $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$.



$\text{R} = \text{iso-Pr, } m\text{pem-Bu}; \text{R}^1 = \text{iso-Pr, Bu, } m\text{pem-Bu, C}_6\text{F}_5$.

Очевидно, образование азаборатитанациклогубенов происходит каким-то другим способом, или наличие двух геминальных заместителей в четырехчленном цикле исходного комплекса существенно способствует элиминированию олефина с выделением метилиденового комплекса.

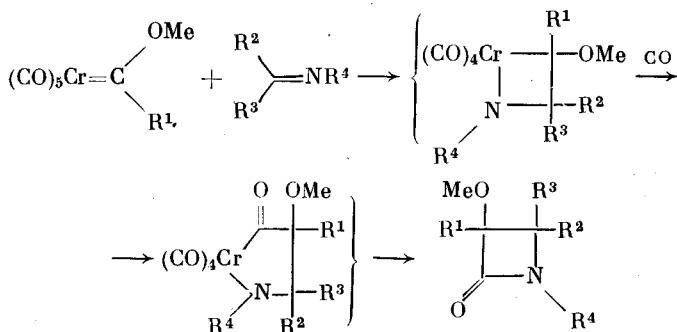
Образование азацирконациклогубенов из азааналогов карбенов и ацетиленов описано в [25].



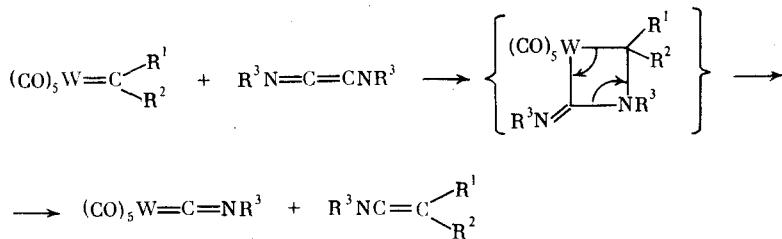
R	R ¹	R ²
<i>tert</i> -BuC ₆ H ₄	Me	Ph
<i>tert</i> -Bu	Ph	Ph
2,6-Me ₂ C ₆ H ₃	Me	Me

Исходные имидоцирконоцены генерированы термолизом соответствующих $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{R}^3)\text{NHR}$ ($\text{R}^3=\text{Me, Ph}$) либо термолизом бис-амидов $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{NHR})_2$. В случае объемного заместителя ($\text{R}=\text{трет-Би}$) соответствующий имид был выделен в виде аддукта с ТГФ и его строение установлено с помощью рентгеноструктурного анализа [25]. Интересно, что при реакции имида с несимметричным $\text{MeC}\equiv\text{CPh}$ образуется только один изомер с метильной группой в α -положении к азоту гетероцикла, т. е. циклоприсоединение протекает против правила Марковникова. Изоэлектронный титанметилиденовый комплекс $\text{Cp}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ вступает в аналогичные реакции с алкинами [26—28].

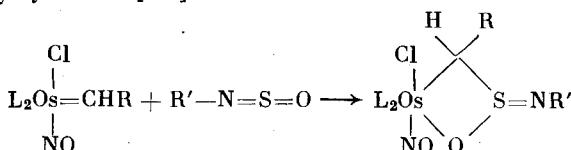
β -Лактамы при реакциях карбеновых комплексов хрома с иминами получаются, по мнению авторов [29, 30], через азахромациклюбутаны, которые являются продуктами [2+2]-циклоприсоединения:



Аналогично протекает метатезис карбодиимидов под действием карбеновых комплексов вольфрама с промежуточным образованием четырехчленных металлациклов [31]:

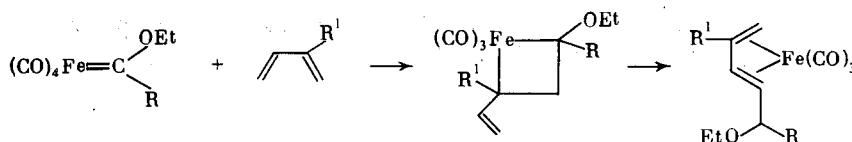


Взаимодействие иминооксусульфуранов с алкилиденовыми комплексами осмия идет как [2+2]-циклоприсоединение только по связи S=O псевдокумуллена [32]:

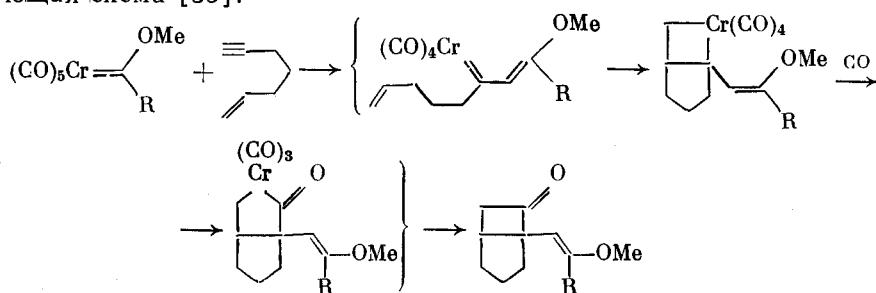


$\text{L}=\text{PPh}_3$, $\text{R}=\text{H, COOEt}$, $\text{R}'=\text{Ts}$.

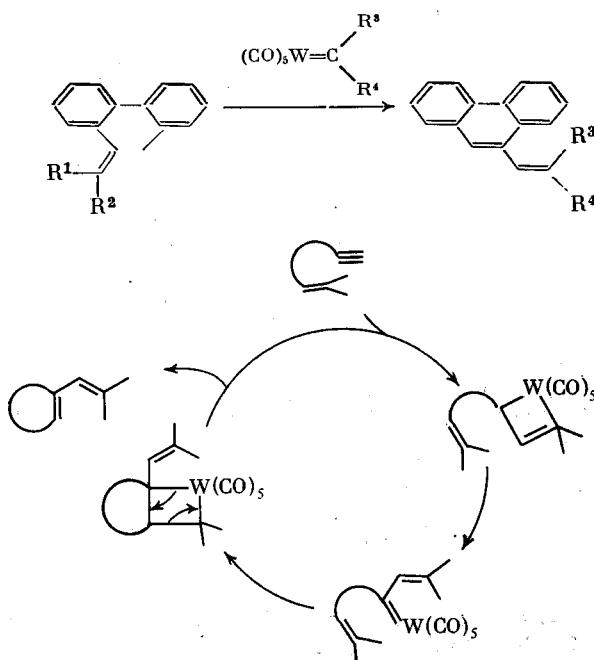
Также только по одной из двух двойных связей протекает реакция 1,3-диенов с карбеновыми производными железа [33, 34]:



Следует отметить, что концепция образования промежуточных четырехчленных металлациклов получила достаточно большое распространение для объяснения как катализитических, так и стехиометрических реакций карбеновых комплексов переходных металлов с олефинами или ацетиленами. Например, для стехиометрического взаимодействия гепт-1-ен-6-ина с метоксикарбеновыми комплексами хрома, приводящего к 1-винилзамещенным бицикло[3.2.0]гептанонам, предложена следующая схема [35]:

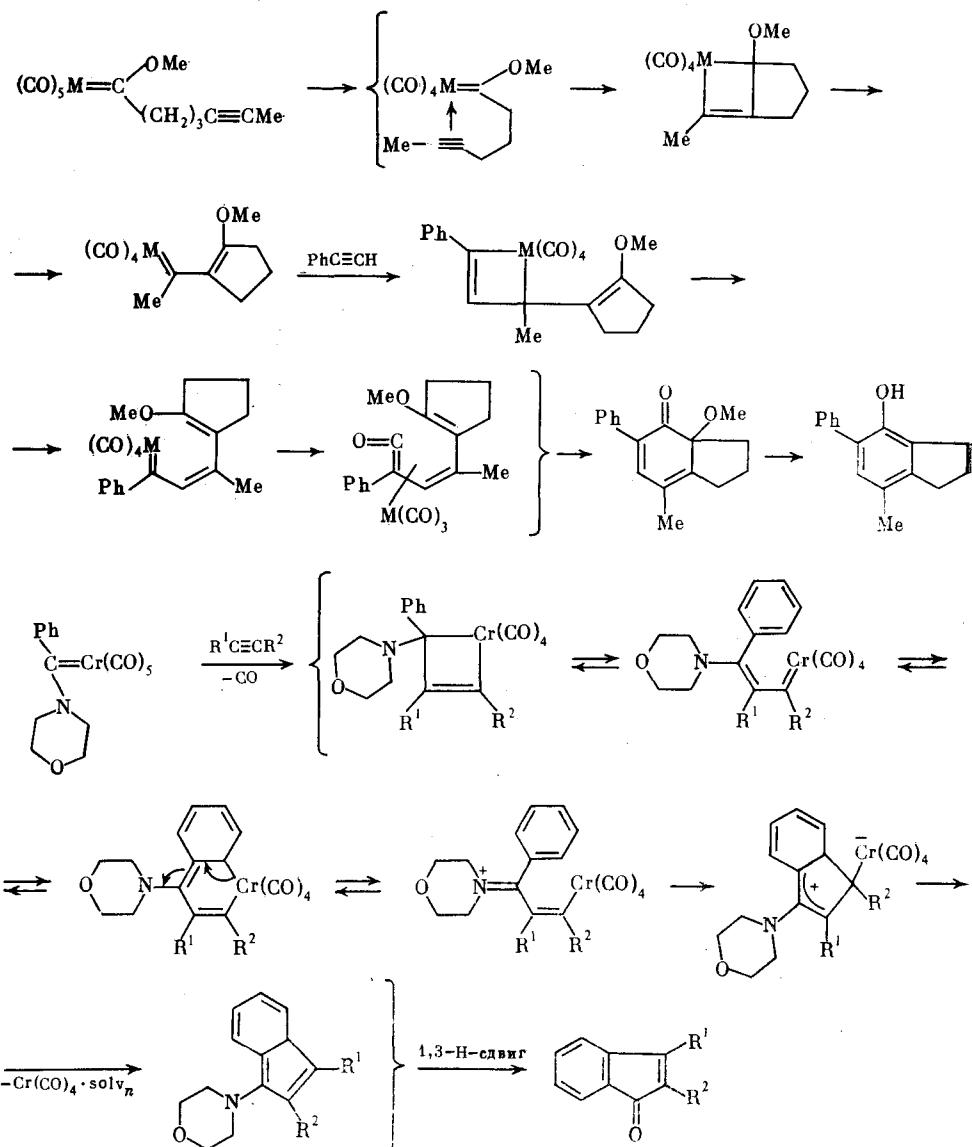


На первой стадии происходит внедрение ацетиlena по связи металл—карбен, затем внутримолекулярная циклизация, внедрение CO и элиминирование. Образование металлациклогубтана может происходить и на первой стадии, как это предположено для катализитической реакции получения 9-винилфенантренов из 1,1'-алкинил(винил)бифенилов [36]:

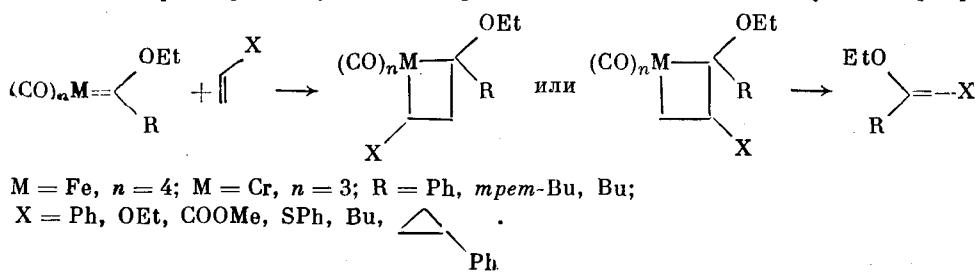


Аналогично протекают реакции алкинов с (1-метоксигепт-5-инилиден)-

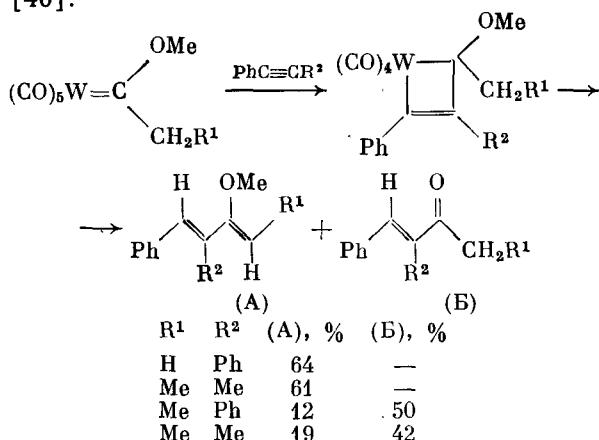
пентакарбонилхромом [37] и ацетиленов с [(фенил) (морфолино) карбен]пентакарбонилхромом [38]:



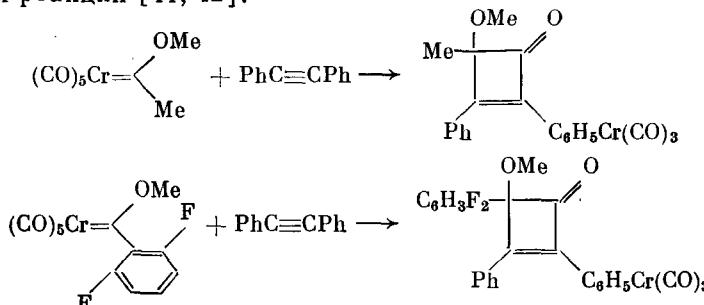
Метатезис олефинов на карбеновых комплексах железа и хрома' также идет через промежуточное образование металлациклогексанов [39]:



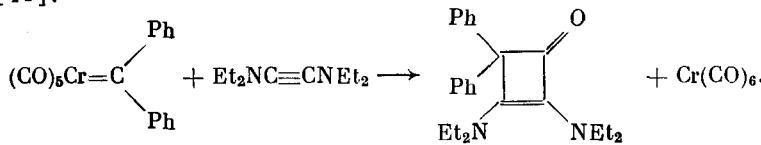
равно как и присоединение координированных карбеновых лигандов к ацетиленам [40]:



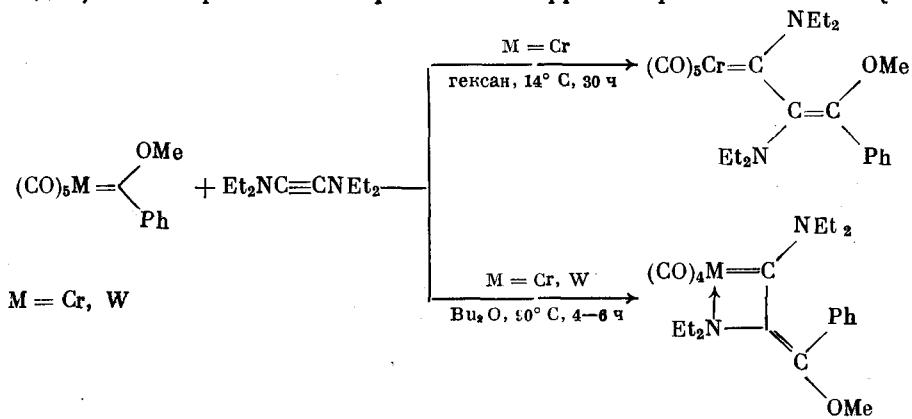
В случае присоединения дифенилацетилена к метоксикарбеновым комплексам хрома $\text{Cr}(\text{CO})_5$ -фрагмент остается координированным в продуктах реакции [41, 42]:



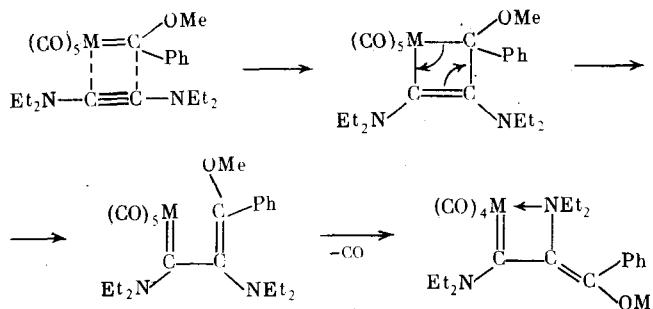
Подтверждением координации $\text{Cr}(\text{CO})_5$ с арилом толана служит реакция *бис*-(диэтиламино)ацетилена с дифенилкарбеновым комплексом хрома [41]:



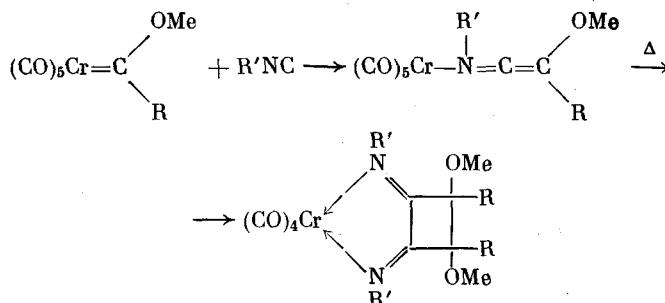
Интересно, что реакция *бис*-(диэтиламино)ацетилена с (метоксибензилиден)пентакарбонилами хрома и вольфрама протекает иначе [43]:



Однако и в этом случае образование обоих комплексов можно объяснить в рамках металлациклического четырехчленного интермедиата:

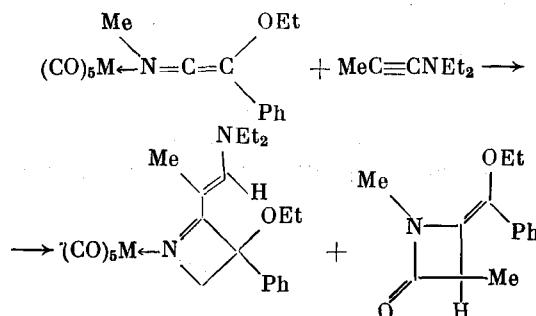


Описаны примеры, когда в результате реакций карбеновых комплексов с изонитрилами формируются четырехчленные циклы, остающиеся в координационной сфере атома металла за счет связей $Cr-NC$ с иминными группировками; эти реакции протекают как $[2+2]$ -циклизации промежуточно образующихся кетенимидных комплексов [44, 45]:

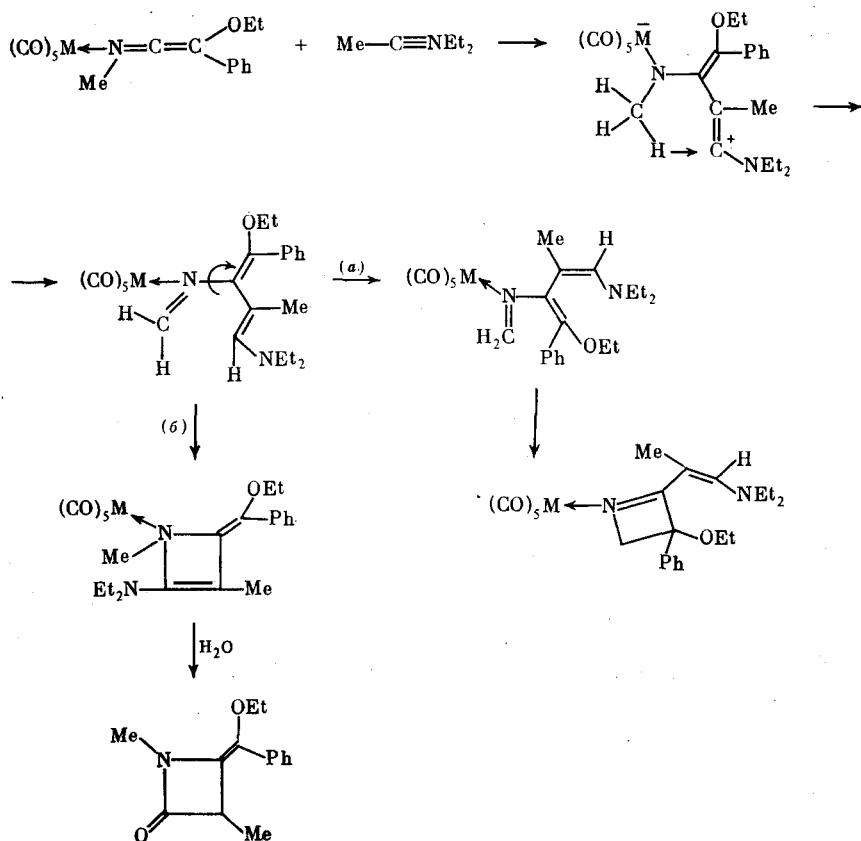


$R = Me, R' = C_6H_{11}$.

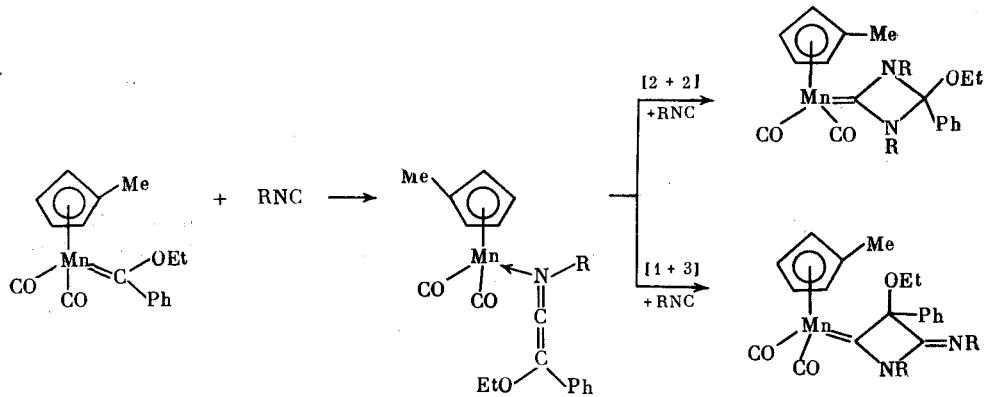
Интересно, что некоординированные кетенимины димеризуются иначе, давая азетидины [44]. Подобный тип циклизации реализуется [46] при взаимодействии кетенимивых комплексов хрома и вольфрама с 1-диэтиламинопропином:



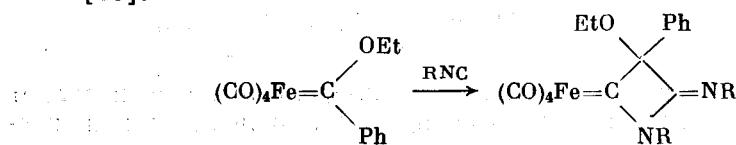
Образование азетинового комплекса объясняют [46] первоначальным присоединением алкина по двойной связи $N=C$ координированного имина, приводящим к цвиттер-ионному диенамидному производному, в котором происходит внутримолекулярное присоединение водорода метильной группы к карбкатионному центру с регенерацией иминного комплекса; последний может претерпевать поворот вокруг $C-N$ -связи и $[2+2]$ -циклизацию в азетин (путь (а)); «нормальная» $[2+2]$ -циклизация без поворота приводит к комплексу с лактамом (путь (б)):



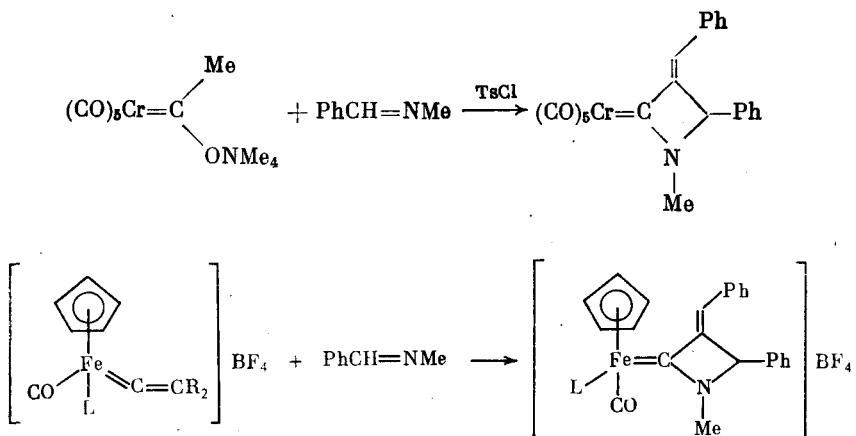
Промежуточные кетениминные производные могут реагировать с избытком изонитрила с образованием продуктов как [2+2]-, так [1+3]-циклоприсоединения [47]:



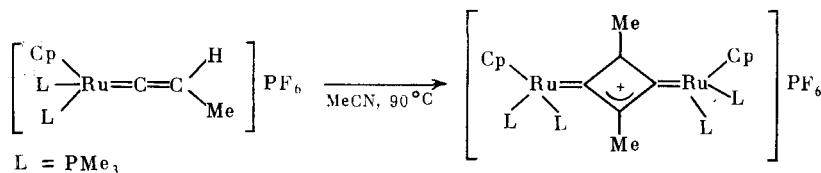
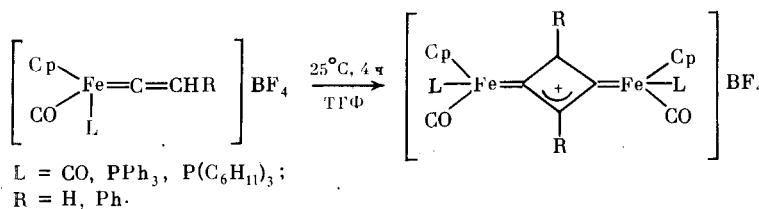
В случае комплекса с железом протекает лишь [1+3]-циклоприсоединение [48]:



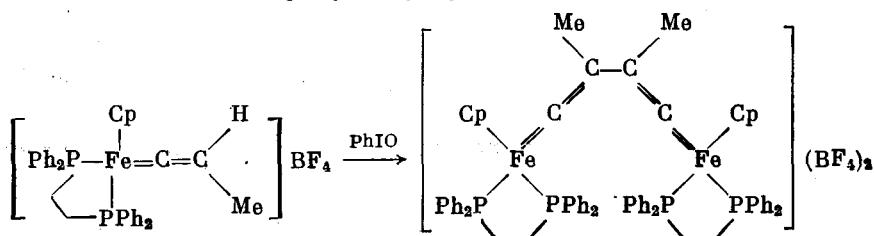
Основания Шиффа реагируют с карбеновыми комплексами хрома [49] и железа [50] аналогично:



В случае хромового производного ход реакции зависит от растворителя — в CH_2Cl_2 или трет- BuOH протекает только циклизация, в MeOH образуется также линейный продукт $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OMe})\text{CH}=\text{CHPh}$ [49]. Катионные винилиденовые комплексы железа [51—53] и рутения [54] могут претерпевать [2+2]-гомоциклизацию с образованием очень интересных продуктов.

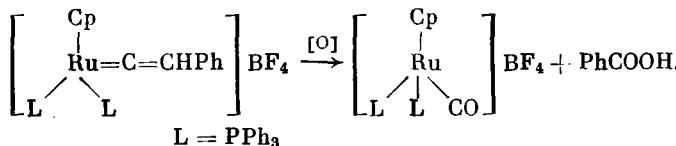


Винилиденовый комплекс железа с хелатным дифосфиновым лигандом под действием иодозилбензола также димеризуется, но с образованием «линейного» продукта [55]:

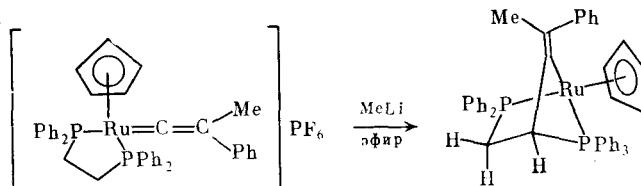


В этих условиях рутениевый аналог не димеризуется, а расщепляет $\text{C}=\text{C}$ -связь [56] с образованием карбонильных производных и кис-

лоты:



С метиллитием рутениевые винилиденовые комплексы реагируют совершенно иначе [57]:

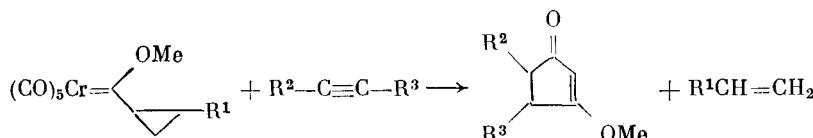


Происходитprotoфильная атака на α -CH₂-группу дифосфина и внутримолекулярная циклизация с формально карбкатионным α -атомом углерода винилиденового лиганда.

Суммируя изложенный в этой главе материал, можно сделать вывод, что «чистых» реакций [1+3]-цикlopрисоединения карбенового лиганда с образованием четырехчленных π -лигандов не существует. Преобладают процессы [2+2]-цикlopрисоединения с образованием металлациклов, циклобутилиденовых комплексов и азациклобутановых производных, связанных с атомом металла координационной связью.

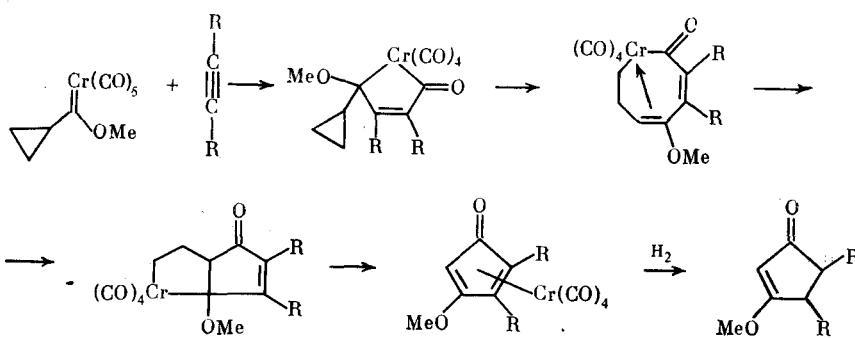
IV. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

Как показывает материал предыдущей главы, попытки рассмотрения реакций внутрисферной циклизации с участием карбеновых комплексов с позиций процессов $[n+m]$ -цикlopрисоединения носят слишком формальный характер, так как в большинстве случаев образование конечных продуктов является результатом вторичных реакций, в циклообразовании может участвовать карбонильный лиганд, который является «поставщиком» еще одного атома углерода в цикл, строго говоря, ни для одной реакции не доказана синхронность, стереохимический результат процессов не всегда однозначен. В настоящей главе будет сделана попытка классифицировать реакции по типу конечных продуктов. Имеющиеся литературные данные позволяют выделить три типа превращений: образование металлациклов, циклопентилиденовых комплексов и пятичленных циклов, остающихся в координационной сфере за счет имеющихся в них N-донорных групп. В работах [58, 59] описано образование циклопентенононов при взаимодействии ацетиленов с (циклогептил)(метокси)карбеновыми комплексами хрома:



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}; \quad \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}; \quad \text{R}^3 = \text{Pr}, \text{Ph}, \text{C}_5\text{H}_{11}.$

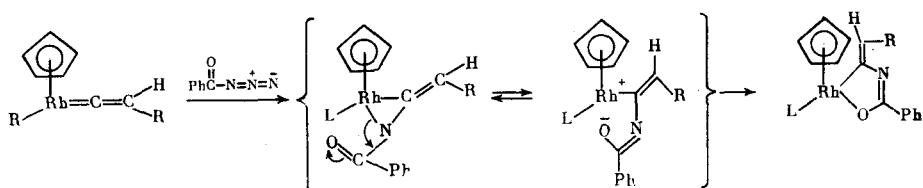
Предложена следующая схема реакции [58]:



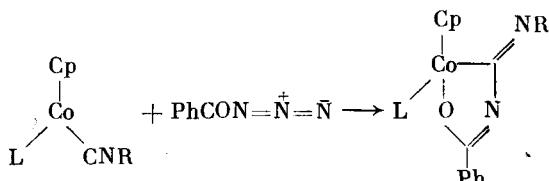
Эта схема, включающая промежуточные пятичленные металлацикли, формально позволяет рассматривать работы [58, 59] в настоящей главе.

1. Образование пятичленных металлациклов

Взаимодействие винилиденовых комплексов родия и осмия с бензоилазидом приводит [60, 61] к металлооксазолиновым производным; реакции сопровождаются элиминированием азота. Возможно, они протекают как [3+2]-цикlopрисоединение диполярного азода по поляризованной связи $\text{Ph}=\text{C}$ с первоначальным образованием пятичлененного металлацикла, который после выделения азота превращается в трехчленный металлацикл. Предложена [61] следующая схема реакций:

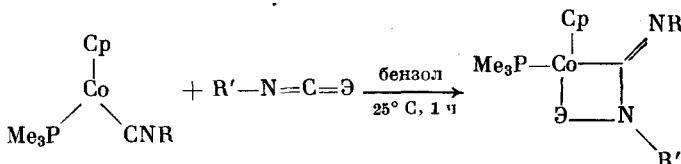


Аналогичные кобальтооксазолиновые производные образуются при реакции бензоилазида с изонитрильными комплексами кобальта [62]:



$\text{L} = \text{PMe}_3$; $\text{R} = \text{Ph, Me}$.

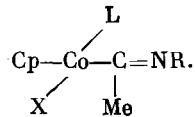
Интересно, что изоцианаты и изотиоцианаты реагируют с изонитрильными комплексами кобальта, давая четырехчленные металлацикли [63]:



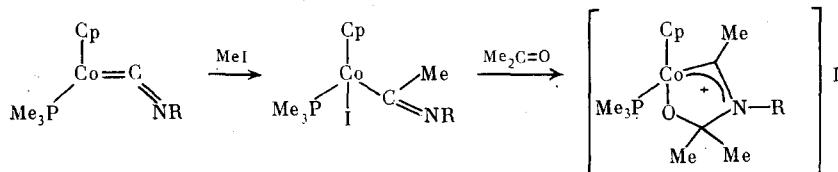
$\Theta = \text{O, S}$.

Серия работ [64—67] посвящена реакции [3+2]-цикlopрисоединения различных субстратов (карбонильных соединений [64], нитрилов [65],

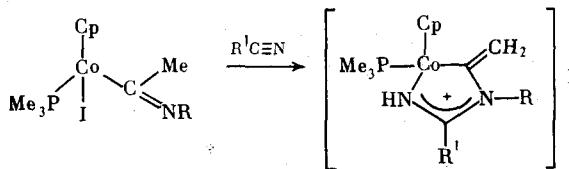
изотиоцианатов [66] и сероуглерода [67]) к имидоилкобальтовым комплексам типа



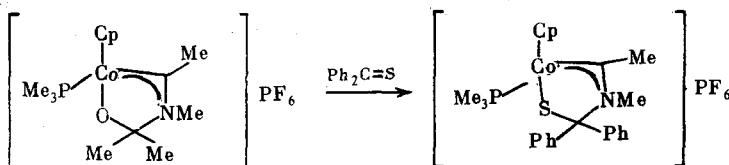
Они легко генерируются присоединением MeI к соответствующим изонитрильным комплексам [64, 65]; в растворах ацетона происходит [64] циклизация с образованием кобальтаоксазолина:



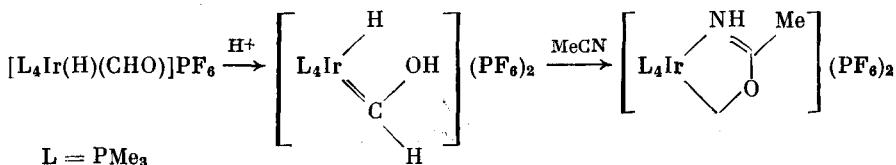
Аналогично протекает реакция и с альдегидами [64] и нитрилами [65, 68]:



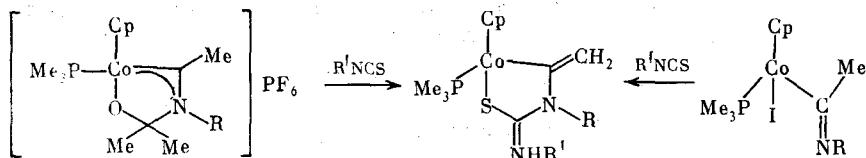
Те же самые кобальтаимидазолины образуются при действии нитрила на циклоаддукты с ацетоном:



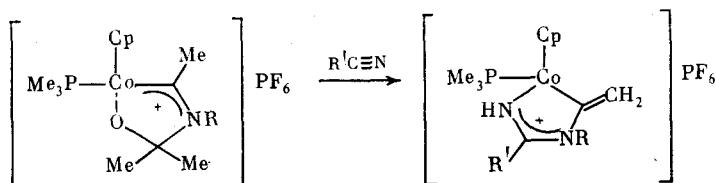
Интересно, что похожие металлацикли получены [69] при взаимодействии ацетонитрила с гидроксикарбеновым комплексом иридия:



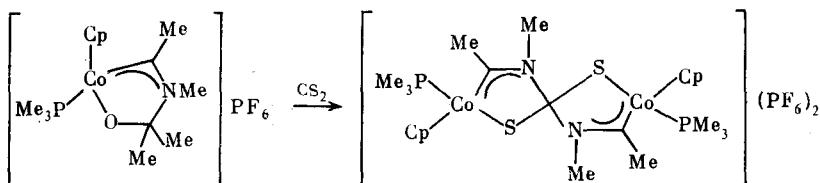
Изотиоцианаты реагируют [66] с имидоилкобальтовыми комплексами или с их ацетоновыми аддуктами с образованием кобальтатиазолиновых производных:



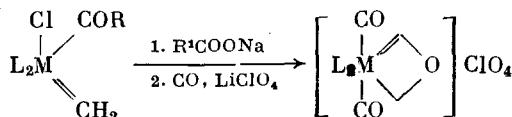
Дифенилтиоуктон также вытесняет ацетон из его аддукта, давая новый гетероциклический [67]:



Сероуглерод образует [67] в этих условиях спироциклический комплекс:

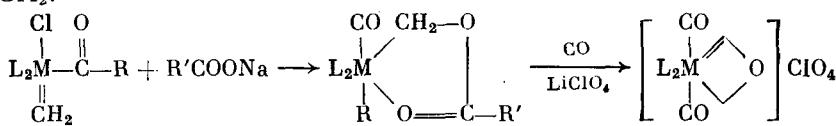


Комплексы, полученные в работах [64—67], содержат металлацикл с кратной связью углерод—металл. Формально они являются продуктами присоединения по связи $M=C$ в псевдокарбеновых комплексах. В работе [70] приведен пример внутримолекулярного сочетания карбенового лиганда с ацильным фрагментом:

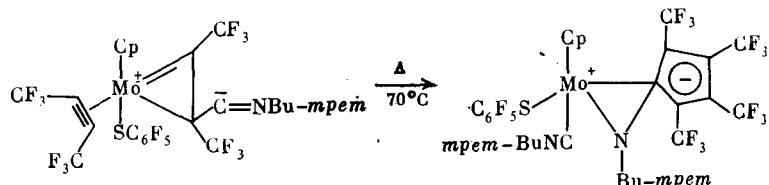


$\text{M} = \text{Ru, Os}; \quad \text{L} = \text{PPh}_3; \quad \text{R} = \text{Ph, MeOC}_6\text{H}_4.$

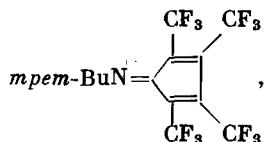
Авторы полагают, что первоначально происходит образование пятивалентного металлацикла за счет присоединения $\text{R}'\text{COONa}$ по связи $\text{M}=\text{CH}_2$:



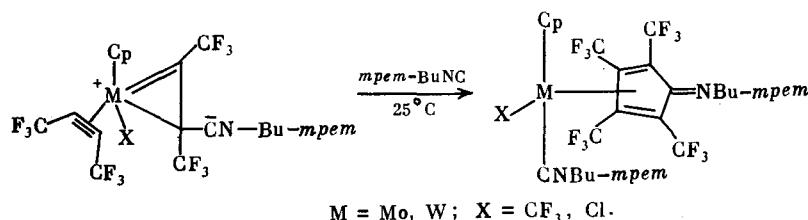
Получение совершенно необычного циклопентадиенильного аниона описано в работе [71]:



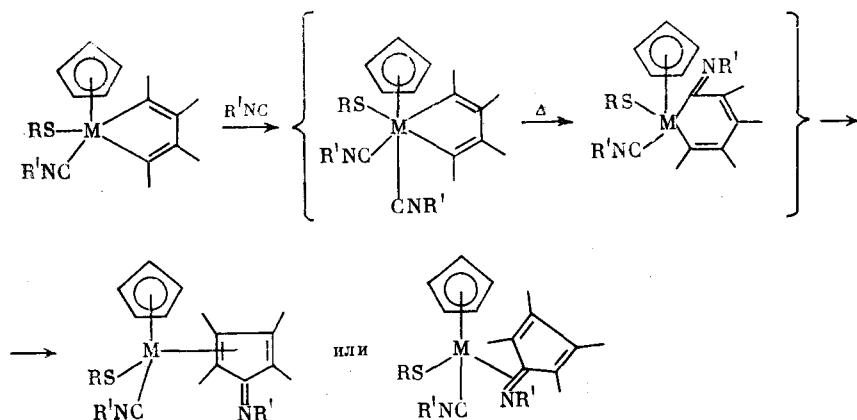
При нагревании циклического карбенового комплекса в запаянной ампуле в качестве единственного продукта выделен комплекс, содержащий иминоцикlopентадиеновый лиганд



координированный не по η^4 -типу, как это имеет место для комплексов, описанных в [72],



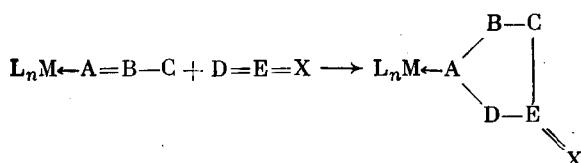
а по η^2 -типу через иминную связь. Предпочтительность того или иного способа координации иминоцикlopентадиена диктуется термодинамическими и кинетическими факторами. Возможно, η^2 -связанный изомер генерируется из первоначально образовавшегося η^4 -комплекса [71].



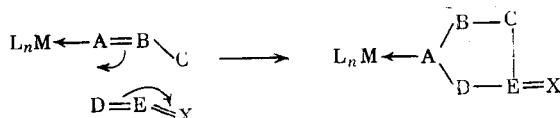
Полагают [71, 73], что оба изомера получаются из одного и того же металлацикlopентадиенового предшественника.

2. Образование цикlopентилиденовых комплексов

В настоящем подразделе будут рассмотрены реакции следующего типа:

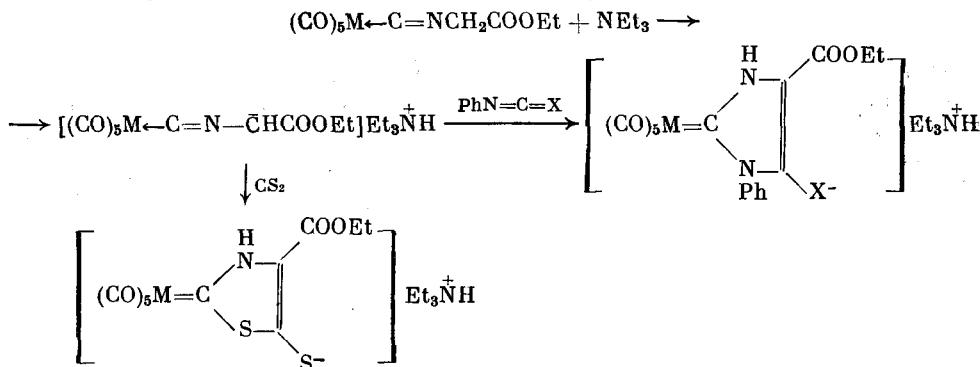


Фактически, это $[3+2]$ -цикlopрисоединение:



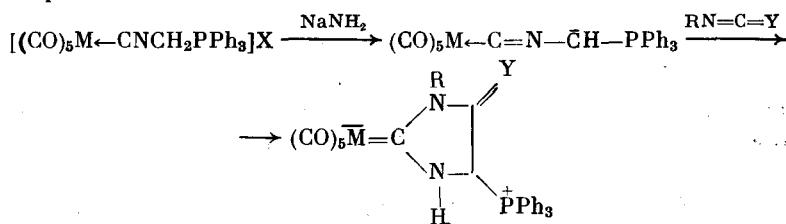
Протекают ли эти реакции согласованно или постадийно — этот вопрос чаще всего остается за пределами исследования, однако авторы всех цитируемых ниже работ придерживаются терминологии $[m+n]$ -процессов. Необходимым условием для протекания подобных реакций является наличие в исходном комплексе кратной связи $A=B$; желательно также, чтобы фрагмент $A=B-C$ имел 1,3-диполярную природу.

Это достигается различными способами. Например, при взаимодействии изоцианатов, -тиоцианатов [74] и сероуглерода [75] с этоксикарбонилметилизоцианопроизводными хрома или вольфрама используют в качестве катализатора основание (Et_3N , *трет*- BuOK), которое отрывает протон от метиленовой группы, в результате чего образуется 1,3-биполярный интермедиат; последний претерпевает циклизацию:



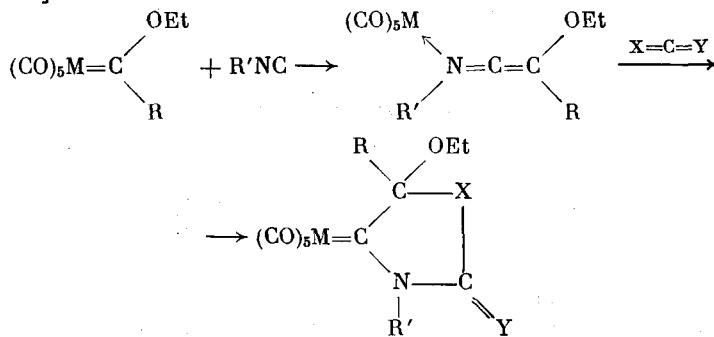
$\text{X} = \text{O}, \text{S}$.

В случае комплексов с трифенилfosфоранилметилизонитрилом депротонирование протекает под действием амида натрия [76, 77]; полученные изоцианометиленfosфораны вступают в реакции [3+2]-циклоприсоединения с изоцианатами, -тиоцианатами, сероуглеродом, нитрилами, олефинами и ацетиленами:



$\text{M} = \text{Cr}, \text{W}; \text{R} = \text{Ph}, \text{Me}; \text{X} = \text{Cl}, \text{PF}_6^-; \text{Y} = \text{O}, \text{S}$.

Аналогичным образом реагируют [78, 79] кетениминовые комплексы металлов (о кетениминовых комплексах упоминалось на с. 179), которые образуются при действии изонитрилов на карбеновые производные [78–80]:



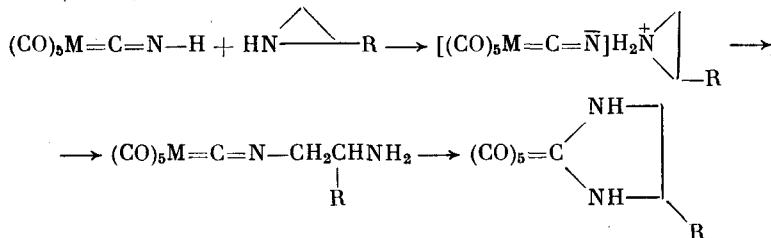
$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}; \text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_2-2,6$;

$\text{R}' = \text{Ph}, 2\text{-тиенил}$;

$\text{X} = \text{O}, \text{NPh}, \text{NMe}$;

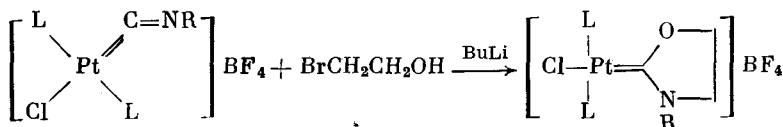
$\text{Y} = \text{O}, \text{NBu-}m\text{pem}, \text{NC}_6\text{H}_{11}$.

Комплексы изосинильной кислоты реагируют с азиридинами с образованием циклических диаминокарбеновых производных [81]; в данном случае азиридин выполняет роль и основания и фрагмента образующегося цикла:



$M = Cr, Mo; R = H, Me, Et.$

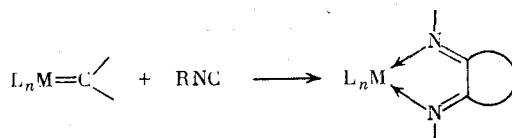
Образование оксазолинилиденового комплекса в ходе реакции:



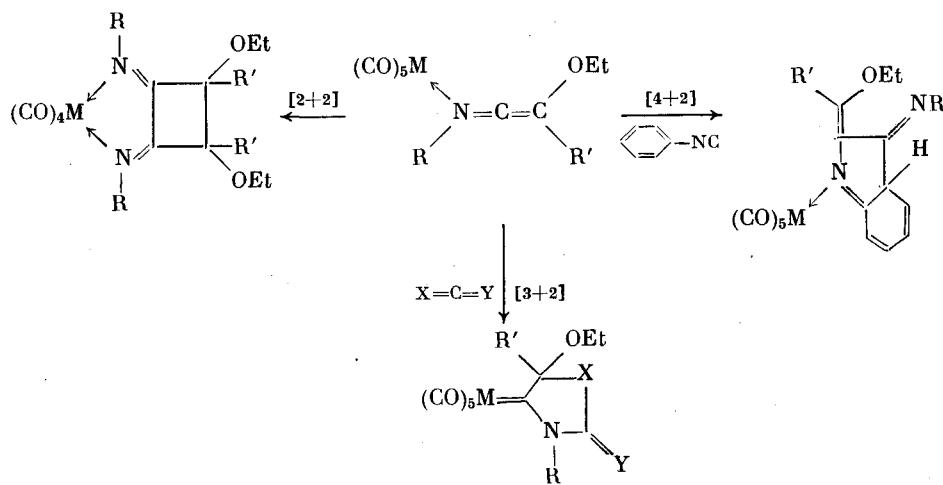
можно рассматривать как атаку дианиона $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ на соответствующим образом поляризованную связь $\text{C}=\text{N}$ изонитрильного лиганда [82].

3. Образование пятичленных циклов, координированных N-донорными группами

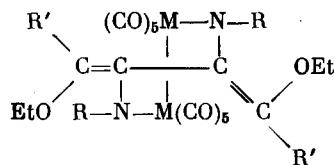
В этом подразделе будут суммированы реакции следующего типа:



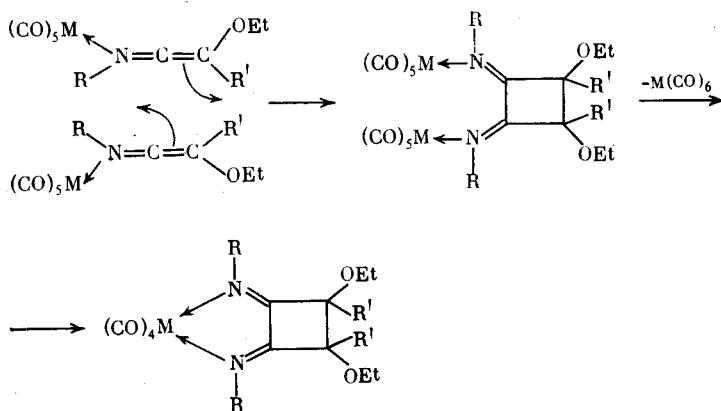
Все эти реакции протекают с промежуточным образованием кетениминовых комплексов $L_u M \leftarrow N(R) = C = C \backslash$ (см. с. 179), которые в ряде случаев были выделены [83—85]. Согласно данным [44, 45, 79] кетениминовый фрагмент в комплексах может испытывать [2+2]-, [2+3]- и [2+4]-циклоприсоединение:



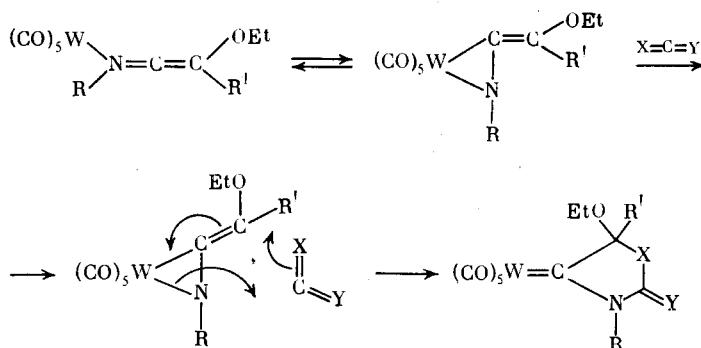
Реакция [2+2]-цикlopрисоединения протекает [44, 45] через интермедиат типа



который образуется при действии изонитрила на исходный кетениминий-новый комплекс. Не следует исключать также протекание процесса как согласованного:

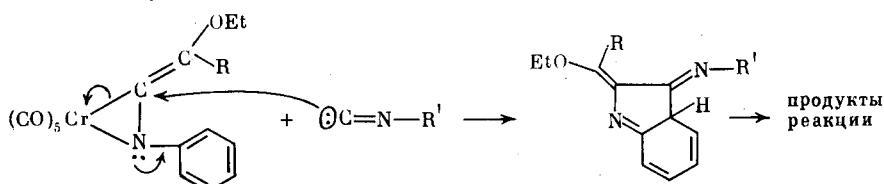


Для объяснения [3+2]-реакции привлекают [79] идею равновесия между N- и π -координированными кетениминовыми комплексами (см. с. 179); далее, π -iminовое производное испытывает обычное [3+2]-цикlopрисоединение:

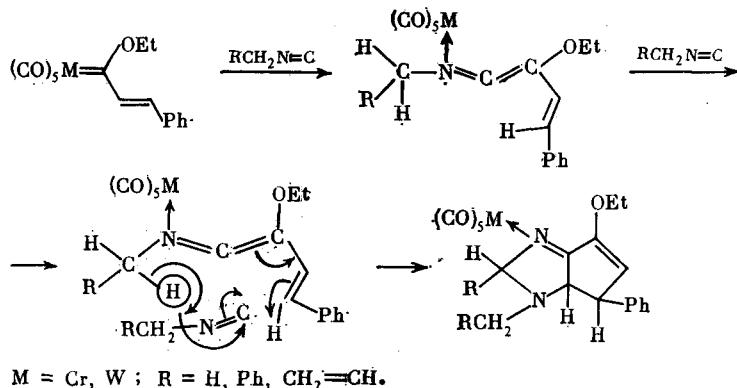


Выбор между [2+2]- и [3+2]-процессами определяется пространственными факторами: с увеличением пространственных затруднений преобладает [3+2]-цикlopрисоединение.

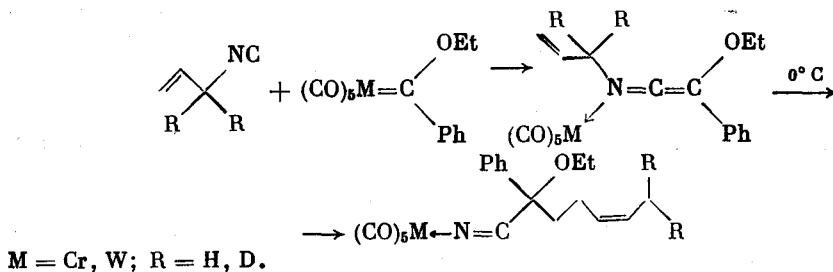
Несколько сложнее интерпретация [4+2]-реакций [79]. Предполагается участие π -кетениминового интермедиата и C=C-связи ароматического кольца:



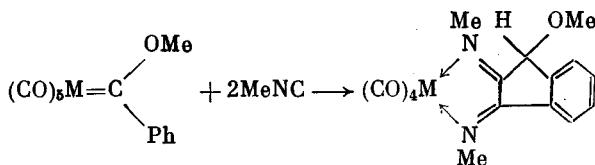
В работах [83, 85] образование пятичленных циклов объясняют в терминах [4+1]-цикlopрисоединения с участием четырех кратных связей и одной α -C—H-связи изонитрильного лиганда:



Аллилизонитрилы реагируют с карбеновыми комплексами, не содержащими кратной связи в карбеновом лиганде, без образования циклических продуктов; при низкой температуре промежуточные кетениминоевые комплексы перегруппировываются в бут-4-енилизонитрильные [84]:

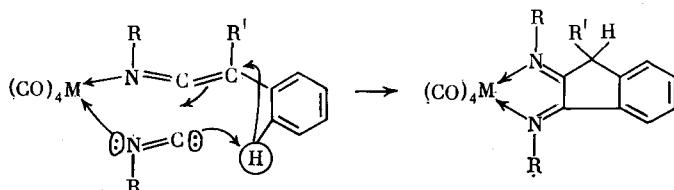


Иногда промежуточный кетениминоный аддукт не выделяют [86]:

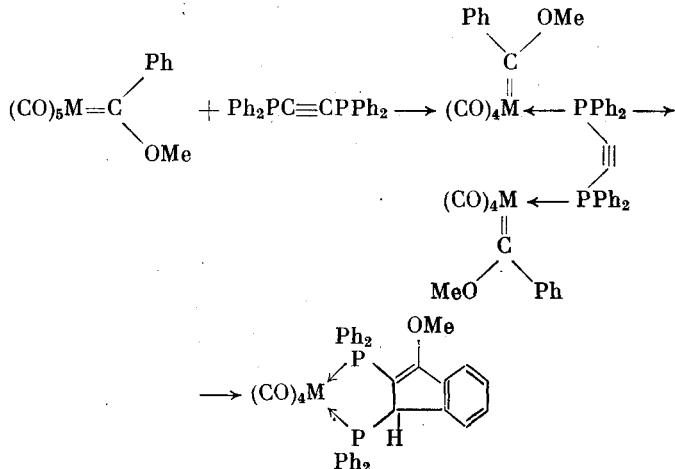


$M = Cr, W$.

В данном случае в реакции участвуют α - и *ipso*-углеродные атомы арильной группы карбенового лиганда. Совершенно очевидно, что реакция протекает не синхронно — на первой стадии образуется кетениминоный интермедиат, который присоединяет вторую молекулу изонитрила, а водород при α -углеродном атоме претерпевает 1,3-сдвиг



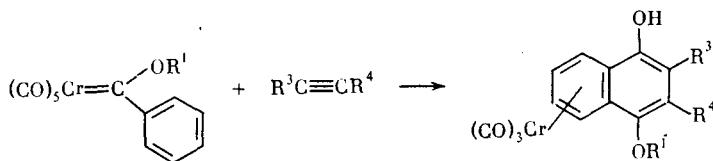
По-видимому, образование фосфинового комплекса хрома в работе [87] протекает аналогичным путем:



Таким образом, несмотря на формализм концепции $[n+m]$ -цикло-присоединения (см. с. 181), попытка классифицировать реакции по типу конечных продуктов свелась, по сути, к той же самой концепции. Из материала этой главы видно, что образование пятичленных циклов с участием карбеновых комплексов может являться результатом $[4+1]$ -, $[3+2]$ - и $[2+2]$ -процессов. В последнем случае вследствие участия атома металла формируются металлациклы.

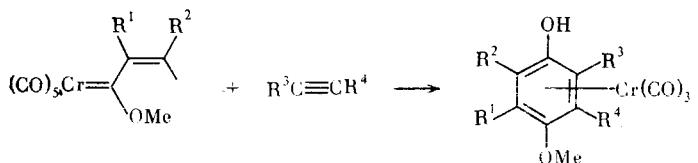
V. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

Имеется большое количество работ (см. обзоры [1—5, 88]), в которых описано образование ареновых комплексов хрома взаимодействием алкинов с пентакарбонилхромкарбеновыми производными, содержащими арильный заместитель у карбенового атома углерода:



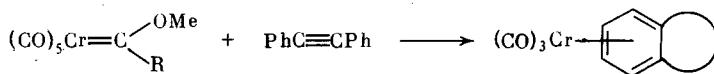
Совершенно очевидно, что в реакции участвует α -атом углерода фенильной группы карбенового лиганда и одна из карбонильных групп, связанных с хромом.

Другой тип реакций, приводящих к ареновым комплексам, характеризуется наличием у карбенового атома углерода винильной группировки:



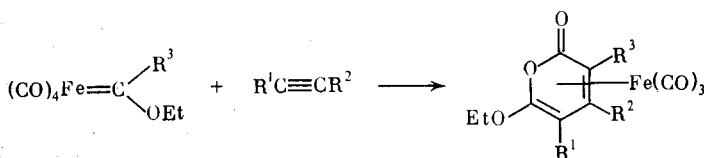
Возможно, это частный случай указанного выше процесса, так как α -метоксиаллилиденовые комплексы могут образовываться взаимодействием алкинов с карбеновыми комплексами.

Описан синтез ареновых комплексов и из карбеновых производных с пятичленным циклом у карбенового атома углерода:



R — ферrocенил, циклоалкенил, пирролидинил, фурил, тиенил, пирролил.

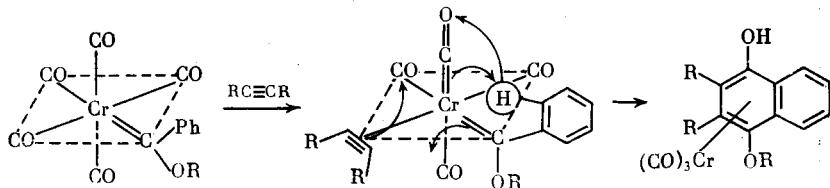
По-видимому, в этом случае образование ареновых комплексов является вторичным процессом. И наконец, имеется небольшая группа реакций, в результате которых образуются комплексы с α -пираном:



Эти реакции протекают в присутствии CO.

1. Образование ареновых комплексов из α -алоксибензилиденовых производных

Для успешного протекания процесса образования ареновых комплексов из α -алоксибензилиденовых производных металлов необходима координация на металлическом центре одновременно трех компонент — алкина, карбена и карбонила. Для координации алкина нужно вытеснить из координационной сферы один карбонильный лиганд. Согласно данным [89, 90], в пентакарбонилкарбеновых комплексах хрома легче всего замещается CO-лиганд, находящийся в *цис*-положении к карбеновому лиганду. В результате образуется *fac*-(алкин)(карбен)карбонильный интермедиат, и дальнейшую реакцию можно представить как [3+2+1]-циклоприсоединение [2]:



В кинетически контролируемых условиях (низкие температуры, непролонгированное время реакции) получается комплекс, в котором металл связан с вновь образующимся кольцом ($1-8a-\eta^6$ -координация). При более высоких температурах и продолжительных реакциях происходит миграция $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -группы в свободное кольцо, и в выделенных комплексах нафтилиновый лиганд координирован по $4a-8a-\eta^6$ -типу. В таблице суммированы литературные данные по синтезу ареновых комплексов хрома, исходя из алкинов и α -алоксибензилиденпентакарбонилхрома.

Возможно проведение реакции во внутримолекулярном варианте, когда все три компонента — алкин, карбен и карбонил — находятся в одной молекуле [101, 102]:

Ареновые комплексы хрома, полученные по реакции

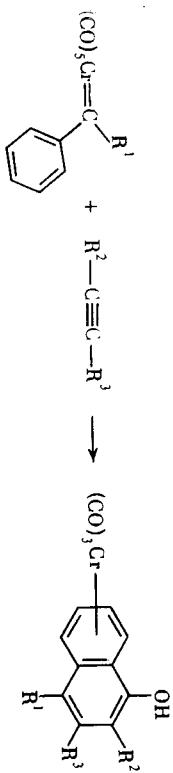


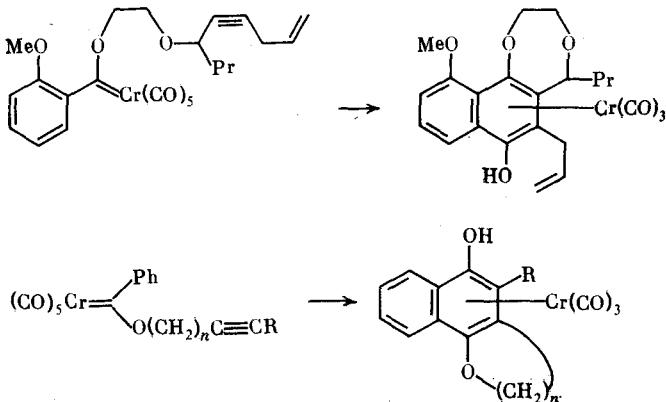
Таблица (окончание)

R ¹	R ²	R ³	Выход, %	Ссылки	Примечания
OMe	Me	CH ₂ CH=CMe ₂	85	[98]	Выделен в виде 8a-4a- η^6 -изомера
OMe	Me	C ₁₀ H ₁₇ ^{*2}	91	[98]	То же
OMe	Me	C ₁₅ H ₂₅ ^{*3}	90	[98]	»
OMe	Ph	Ph	—	[99]	»
OMe	Ph	4-MeC ₆ H ₄	52	[99]	Смесь 8a-4a- η^6 - и 4a-8a- η^6 -изомеров
OMe	Ph	4-CF ₃ C ₆ H ₄	66	[99]	То же
OMe	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	62	[99]	»
OMe	Ph	Me	73	[99]	Выделен в виде 8a-4a- η^6 -изомера
OMe	Ac	H	42	[100]	Выделен после окисления в виде соответствующего 2-замещенного 4-метокси- α -нафтола
OMe	EtOCO	H	41	[100]	То же
OMe	<i>m</i> pen-BuMe ₂ SiOCMe ₂ —OSiMe ₂ Bu- <i>m</i> pen	EtO	54	[100]	»
		EtO	45	[100]	»
OMe	Ph	COOEt	22	[100]	Выделен после окисления в виде соответствующего замещенного 4-метокси- α -нафтола
OMe	C ₅ H ₁₁	COOEt	60	[100]	То же
OMe	Et	COOEt	38	[100]	»

*1 Phytyl — 3,7,11,15-тетраметилгексаде-2-енил.

*2 R² = CH₂CH=C(Me)CH₂CH₂CH=CMe₂.

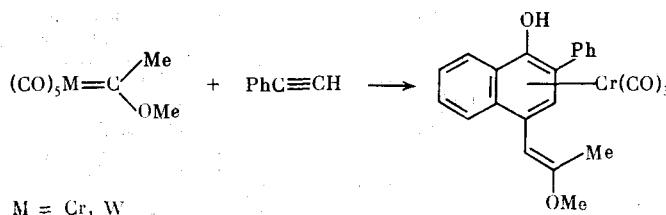
*3 R² = CH₂CH=C(Me)CH₂CH₂CH₂CH=C(Me)CH₂CH₂CH=CMe₂.



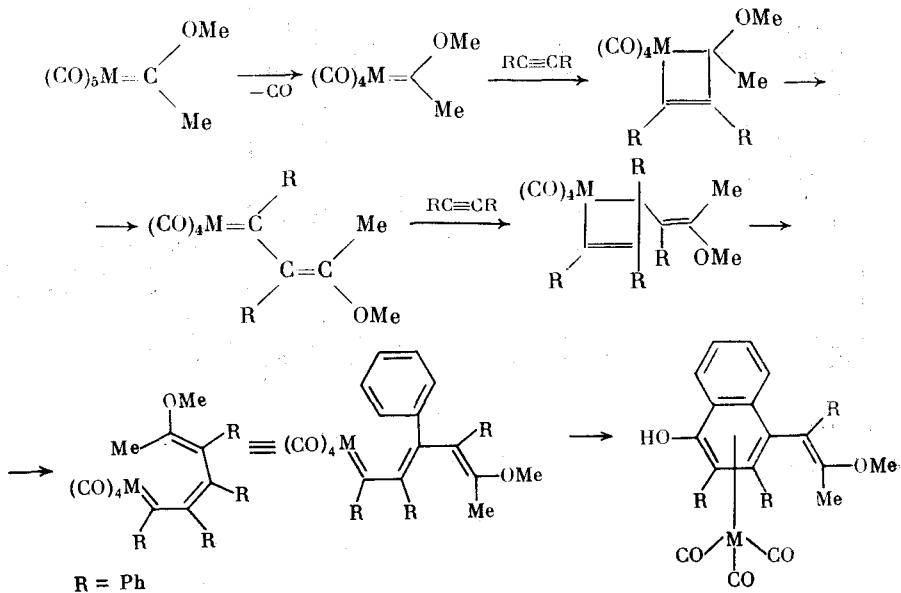
n = 2–4; R = H, Me

Эти реакции являются ключевыми стадиями в синтезе антибиотиков (дезоксифренолицин, дауномицин) антрациклинового ряда [2]. Обращает на себя внимание региоселективность реакции в случае орто-заместителя в фенильном кольце. Это явление изучено в [103, 104].

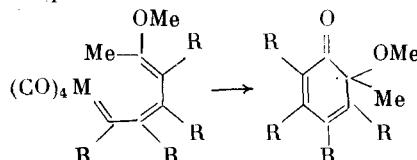
В ряде случаев [105, 106] хромтрикарбонильные комплексы α -нафтолов образуются в реакциях с карбеновыми производными хрома, в которых у карбенового атома углерода отсутствует арильный заместитель:



Совершенно очевидно, что в формировании нафтилового скелета участвует фенильная группа фенилацетилены. Полагают [105], что в отличие от $[3+2+1]$ -механизма (см. с. 191) в данном случае реализуется $[2+2+2+2]$ -циклоприсоединение с участием двух молекул алкина:

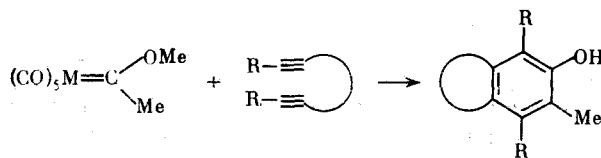


В случае $R =$ алкил образуются не нафтиловые комплексы, а циклогексадиеноны, что объясняют [105] наличием двух изомеров у гекса-2,4-диенилиденового интермедиата:

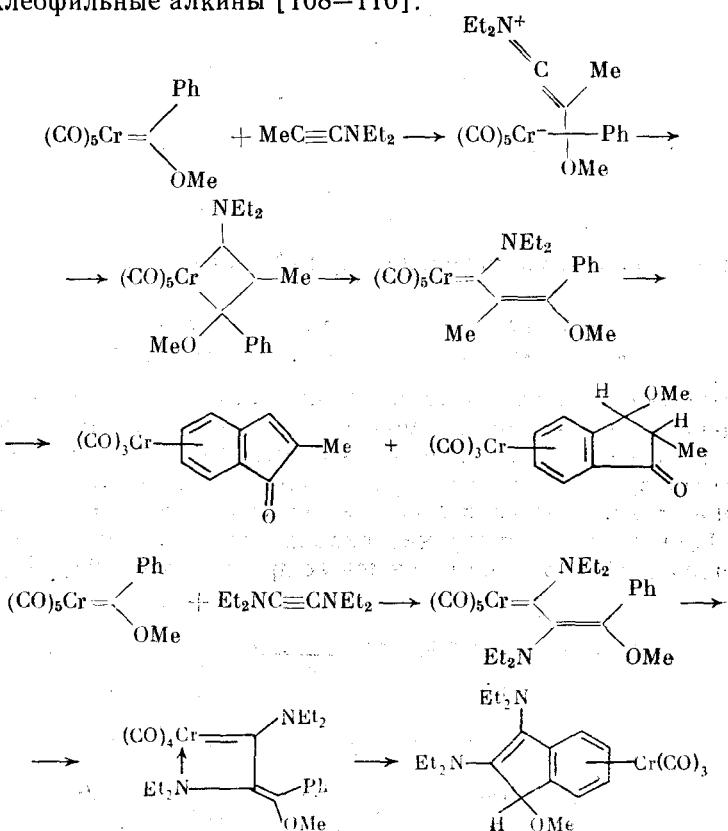


$R = Me, Pr.$

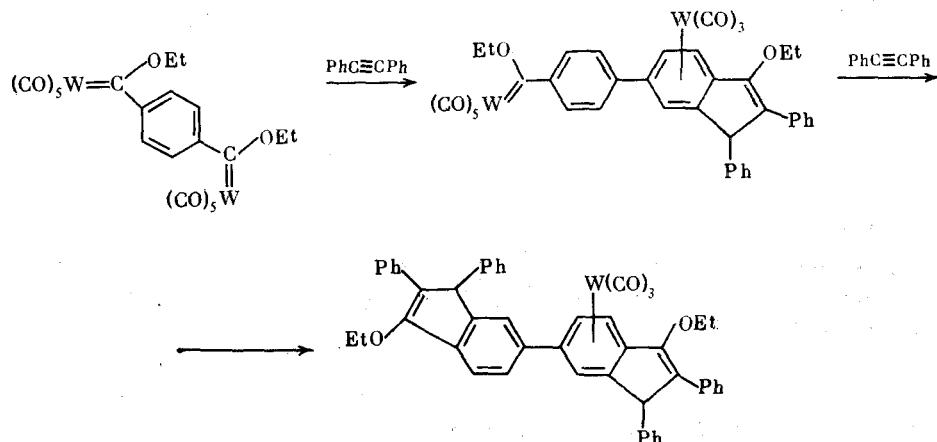
Реакции аннелирования с участием двух алкинильных фрагментов могут быть проведены во внутримолекулярном варианте [106]:



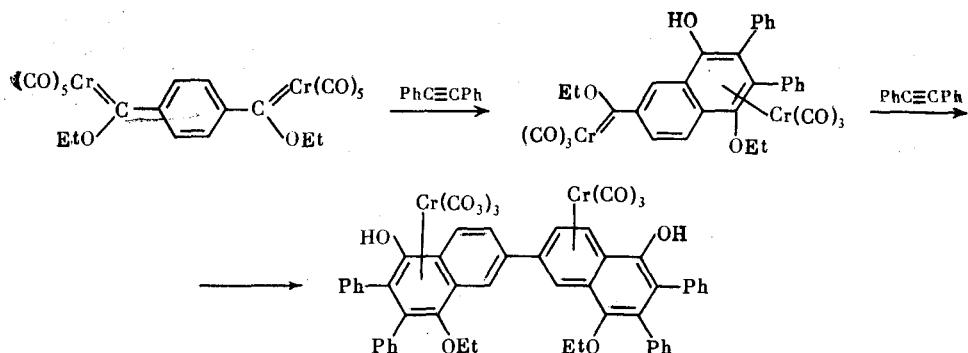
Так получают производные индена и нафталина [107]. Согласно [2] образование соединений с инденовым скелетом происходит внедрением алкина в связь металл-карбен, возможно, через четырехчленный металлациклический интермедиат. В таких реакциях участвуют, как правило, нуклеофильные алкины [108–110]:



Возможно, однако, образование инденов и при реакциях обычных алкинов (например, толана) [92, 111]. Интересная реакция описана в работе [112].



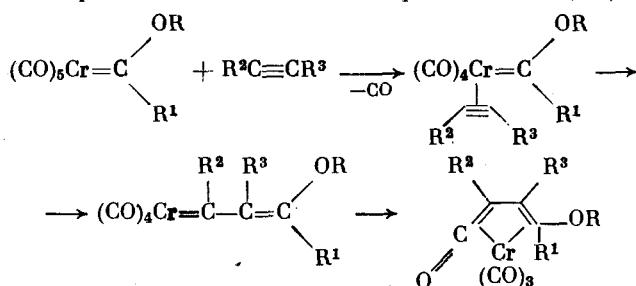
В случае хромового аналога образуется нафталиновый комплекс хрома [112]:



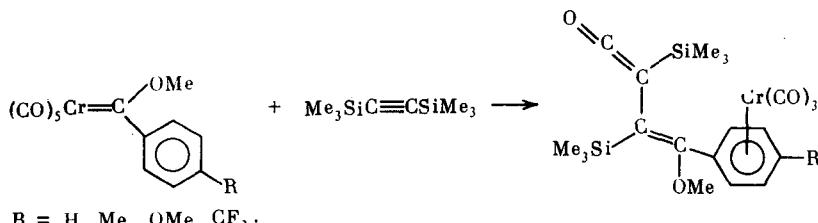
В отличие от вольфрама выделено $\mu\text{-}\eta^6$: η^6 -производное.

2. Образование ареновых комплексов из α -алкоксиаллиленовых производных

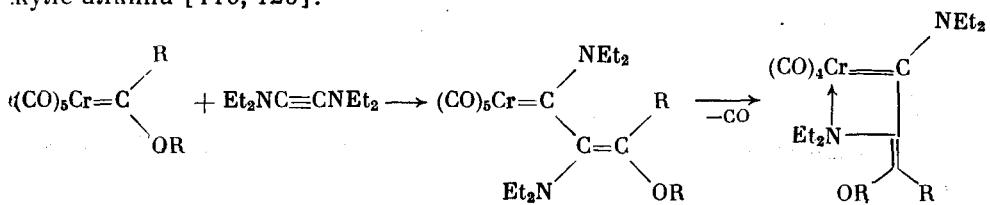
Как уже указывалось выше, α -алкоксиаллиленовые интермедиаты могут образовываться при взаимодействии алкинов с карбеновыми комплексами переходных металлов. Иногда [97, 105] это постулируется, но в ряде случаев, особенно для нуклеофильных алкинов [113–118], эти интермедиаты были выделены. Они могут участвовать в дальнейших реакциях. Одна из них – внедрение карбонильного лиганда по связи металл–карбен с образованием кетеновых производных [97, 117, 119]:

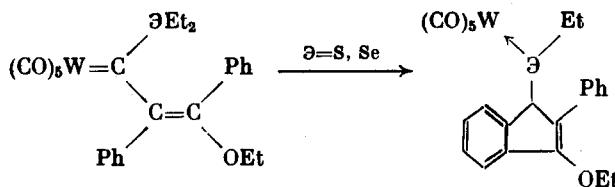


Действительно, в ряде случаев [97] такие кетены были выделены, например

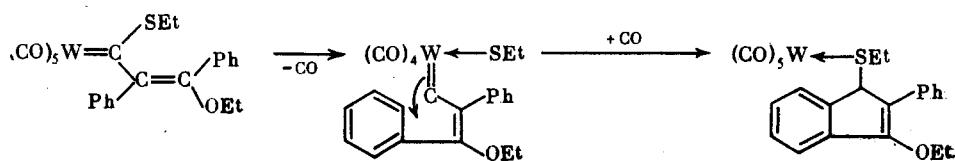


Другая реакция – внутримолекулярное замыкание цикла за счет координации атома металла с N-донорными группами, имеющимися в молекуле алкина [110, 120]:

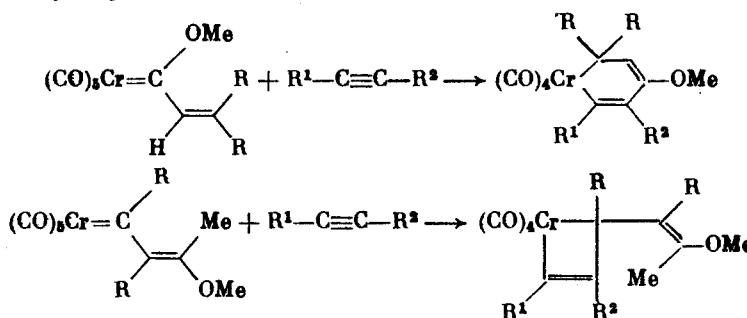




Последняя реакция выглядит необычно: ее можно представить схемой, одной из стадий которой является образование трехчленного металлациклического интермедиата. В дальнейшем этот металлациклик распадается за счет разрыва двойной связи металл–углерод карбенового лиганда, при этом происходит замыкание пятичленного цикла:

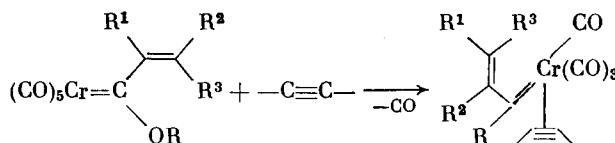


Возможно также образование «истинных» металлациклов с α -связями металл–углерод [105, 121]:



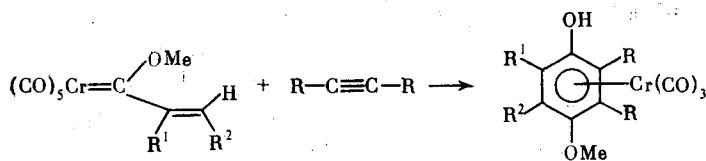
Интересно, что независимо от размера цикла в образующемся интермедиате в последних двух случаях был выделен один и тот же конечный продукт — 2-метокси-2-метил-3,4,5,6-тетразамещенный циклогекса-3,5-диенон, — хотя авторы [121] в случае шестичленного металлациклического интермедиата ожидали получить 3-метоксицикlopентадиен — продукт β -элиминирования $\text{HCr}(\text{CO})_5$. Однако в работе [122] при взаимодействии пентакарбонил[(метокси)(цикlopропил)карбен]хрома с толаном был выделен 4,5-дифенилцикlopент-3-енон — ожидаемый продукт реакции.

Таким образом, все реакции α -замещенных аллилиденовых комплексов с алкинами могут быть представлены [2] как протекающие с образованием (алкин) (карбен) карбонильного интермедиата:



Это, по существу, тот же интермедиат, что был представлен на с. 191; дальнейшая его судьба зависит от природы заместителей R^1 , R^2 и R^3 .

При $R^3=H$ образуются ареновые комплексы [123–126]:

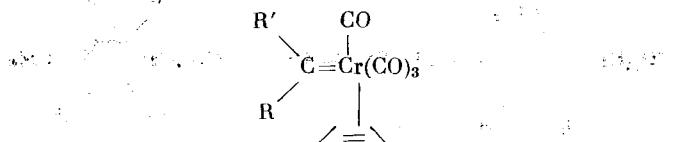


$R^1 = Me, H; R^2 = H, Me, Ph; R^1, R^2 = -(CH_2)_n$, где $n = 3, 4$.

Терминальные ацетилены реагируют региоселективно, заместитель становится в орто-положение к OH-группе [125].

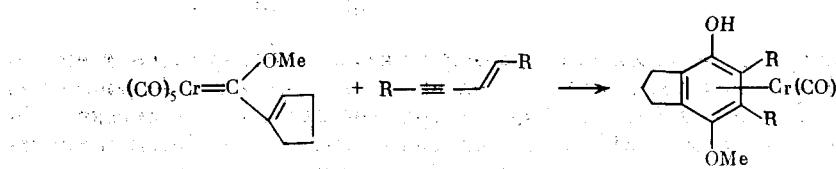
3. Образование ареновых комплексов из карбеновых производных с пятичленным циклом у карбенового атома углерода

Пятичленный цикл у карбенового атома углерода в карбеновых комплексах может быть гетероциклом [117, 127–132], алициклическим [125, 127] или циклопентадиенильным кольцом ферроценильного остатка [133]. Во всех случаях образующийся (алкин)(карбен)карбонильный интермедиат (см. с. 191) имеет следующий вид:

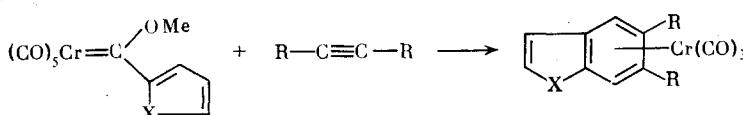


R' — пятичленный цикл

Судьба этого интермедиата в случае алициклического радикала R' известна [125, 127] — происходит образование η^6 -индановых производных. Интересно, что при реакции

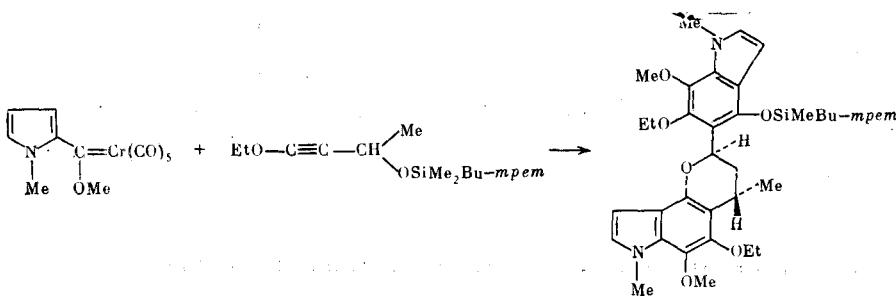


в процесс циклоприсоединения включается двойная связь $C=C$ цикла, а не винилацетилен [125]. При $R'=\alpha$ -пирролил [129], α -фурил [127, 132] и α -тиенил [127] аннелирование также протекает нормальным путем — образуются соответствующие бензопроизводные гетероциклов:

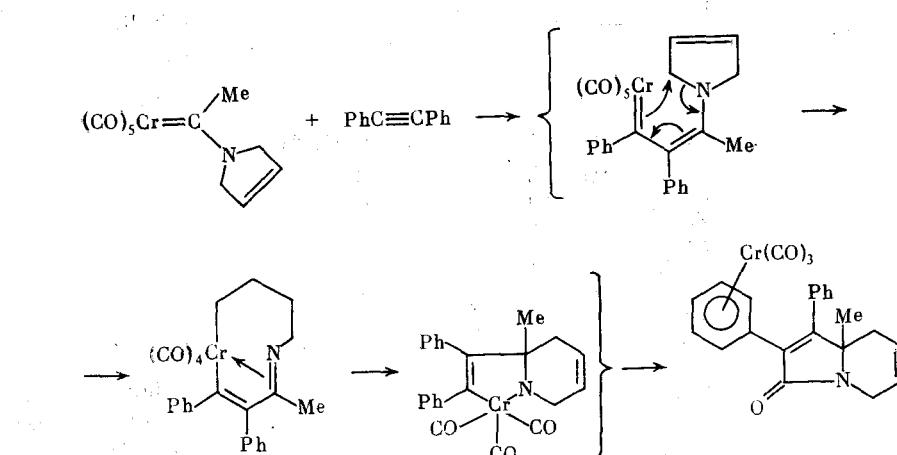
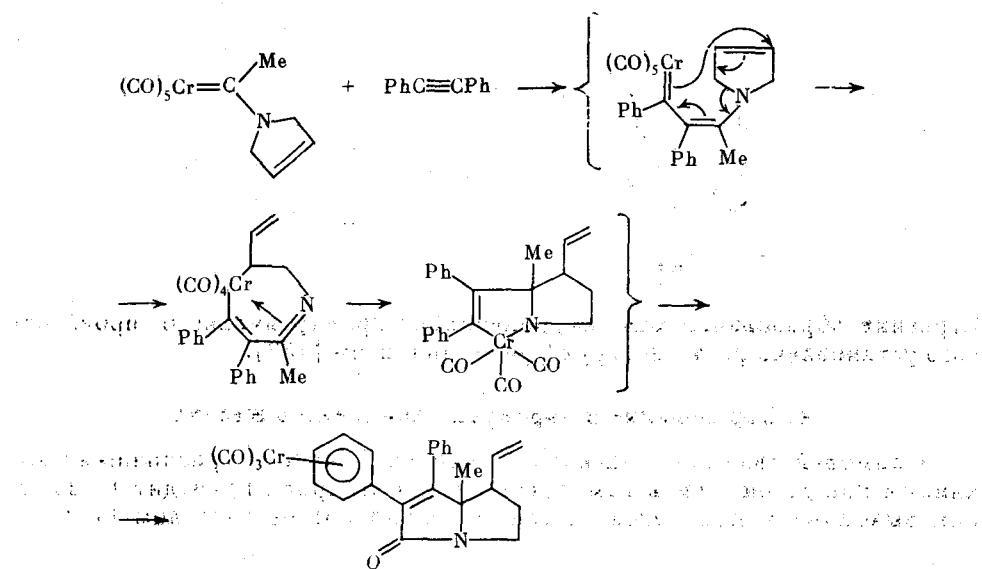


$X=O, S, NMe; R=H, Me, Et, EtO, COOMe, Bu, Ph$.

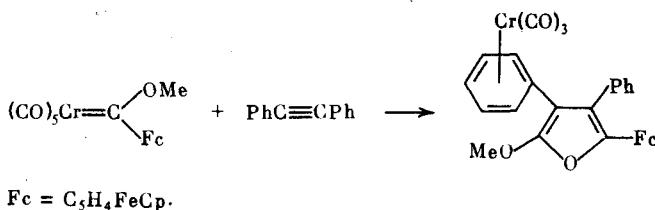
Однако имеются исключения. Например, взаимодействие α -пирролилкарбенового производного хрома с 1-этокси-3-[диметил(трет-бутил)-силокси]бут-1-ином дает не ожидаемый индол, а его димер [128]:



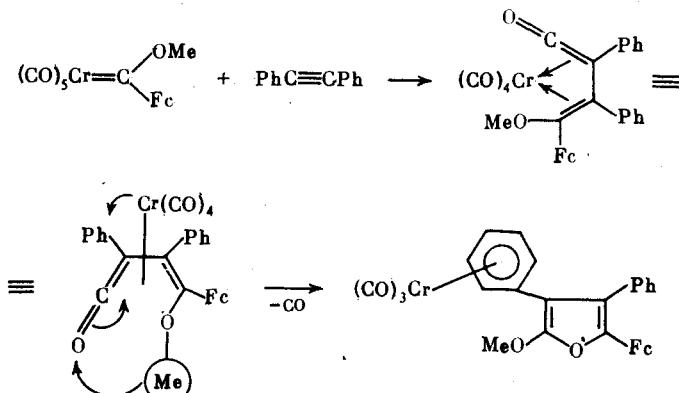
Аннелирование может происходить и за счет более удаленной кратной связи [130, 131]:



В случае α -ферроцилкарбенового комплекса образуется производное фурана [133]:



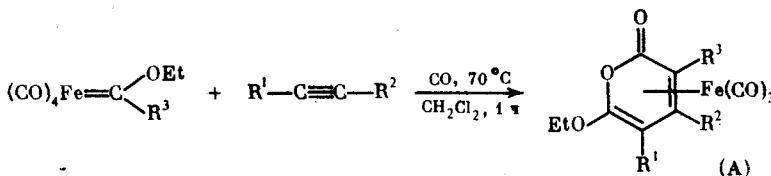
Возможно, реакция протекает через кетеновый интермедиат:



Строение образовавшегося ферроцинилбензхромтренильного производного установлено рентгеноструктурным анализом [133].

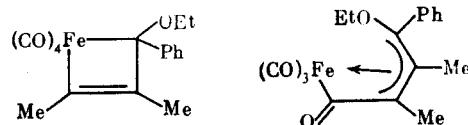
4. Образование α -пироновых комплексов железа

Взаимодействие алкилиденовых соединений железа с различными алкинами под давлением в атмосфере оксида углерода приводит (с высоким выходом) к комплексам железа с α -пироновым лигандом [134]:

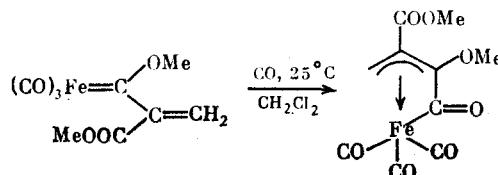


R^1	R^2	R^3	Выход (A), %
Me	Me	Ph	89
Ph	H	Ph	74
Et	H	Ph	33
Ph	Ph	Ph	93
COOMe	Me	Ph	15
Me	Me	<i>tert</i> -Bu	60
Ph	H	<i>tert</i> -Bu	39
Me	Me	Bu	33

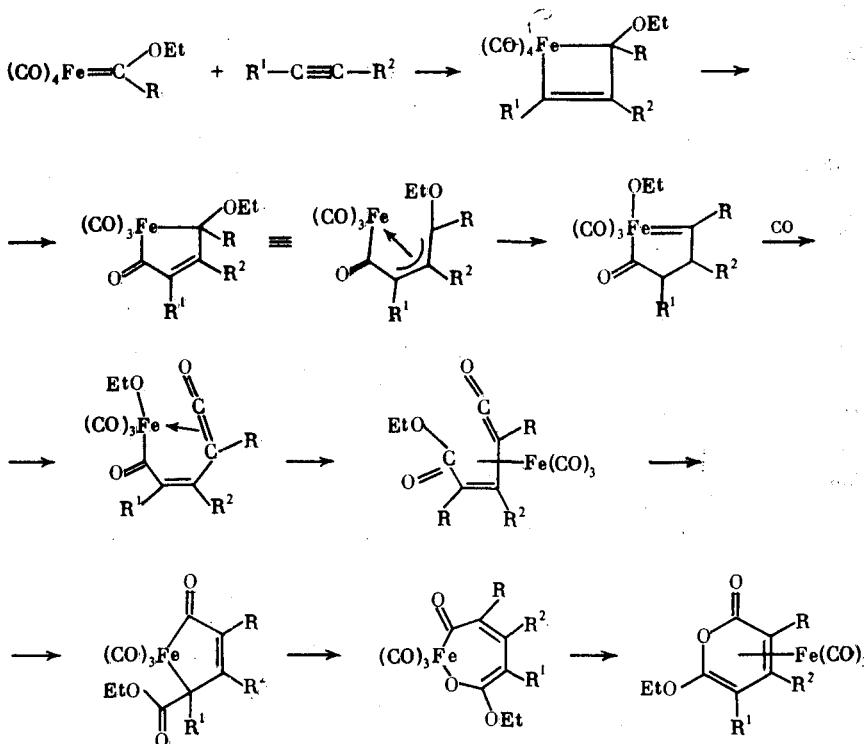
Строение полученных комплексов (A) установлено рентгеноструктурным анализом. Образование α -пиронового скелета требует участия двух карбонильных лигандов; кроме того, в ходе реакции происходит миграция этоксильной группы от карбенового атома углерода. При проведении реакции в отсутствие оксида углерода был выделен нестабильный продукт, для которого на основании ПМР- и ИК-спектров предложены две альтернативные структуры — металлациклическая и π -аллилациклическая:



В пользу второго интермедиата свидетельствует факт образования π -аллилацильного комплекса при взаимодействии оксида углерода с (1-метокси-2-метоксикарбонилпроп-2-енилиден)трикарбонильным соединением железа [135, 136]:



Однако авторы [134] отдают предпочтение металлациклическому интермедиату, так как в спектре ЯМР ^{13}C выделенного комплекса отсутствует сигнал ацильного атома углерода. Они предлагают следующую схему образования комплексов с α -пироном [134]:



Эта схема включает оба альтернативных интермедиата; образование промежуточных кетеновых комплексов тоже известно [97], так что приведенная последовательность реакций достаточно объективно отражает механизм процесса.

Таким образом, «карбеновый центр» в комплексах переходных металлов является своеобразной матрицей, на которой в результате внутрисферной реакции могут конструироваться самые разнообразные цик-

лические лиганды. Эти процессы трактуются в рамках реакций $[n+m]$ -цикlopрисоединения, однако они не являются таковыми, а протекают несогласованно, включают типичные для химии π -комплексов стадии, такие как предварительная координация субстрата, внедрение лигандов, элиминирование и т. п. Рассмотренные процессы циклообразования во внутренней координационной сфере с участием карбеновых комплексов представляют интерес для химиков-органиков, так как являются удобными моделями для понимания механизмов превращений органических соединений в присутствии комплексов переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dötz K. H., Popall M., Müller G.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 334. P. 57.
2. Dötz K. H.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1984. V. 23. P. 587.
3. Wulff W. D., Tang P.-C., Chan K.-S. et al.//Tetrahedron. 1985. V. 41. P. 5813.
4. Semmelhack M. F.//Pure Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2379.
5. Dötz K. H.//Ibid. 1983. V. 55. P. 1689.
6. Kirmse W.//Carbene chemistry. N. Y.: Acad. Press, 1971. 271 p.
7. Fischer E. O., Dötz K. H.//Chem. Ber. 1972. B. 105. S. 3966.
8. Parlier A., Rudler H., Platzer N. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 287. P. C8.
9. Parlier A., Rudler H., Platzer N. et al.//J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1987. P. 1041.
10. Tolédano C. A., Rudler H., Dazan J.-C. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1984. P. 574.
11. Tolédano C. A., Levisalles J., Rudler M. et al.//J. Organometal. Chem. 1982. V. 228. P. C7.
12. Casey C. P., Shuterian A. J.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 736.
13. Fischer E. O., Dötz K. H.//Chem. Ber. 1970. B. 102. S. 1273.
14. Brookhardt M., Timmers D., Tucker J. R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6721.
15. Casey C. P., Meszaros M. W., Marder S. R. et al.//Organometallics. 1986. V. 5. P. 1873.
16. Casey C. P., Meszaros M. W., Collorn R. E. et al.//Ibid. 1986. V. 5. P. 1879.
17. Casey C. P., Austin E. A.//Ibid. 1986. V. 5. P. 584.
18. Hoel E. L., Ansell G. B.//Ibid. 1986. V. 5. P. 585.
19. Hoel E. L.//Ibid. 1986. V. 5. P. 587.
20. Clark G. R., Roper W. R., Wright A. H.//J. Organometal. Chem. 1984. V. 273. P. C17.
21. Kreipl F. R., Müller F. X., Wilkinson D. L. et al.//Chem. Ber. 1989. B. 122. S. 289.
22. Upton T. H., Rappe A. K.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 1206.
23. McLain S. J., Wood C. D., Schrock R. R.//Ibid. 1977. V. 99. P. 3519.
24. Paetrold P., Delpy K., Hughes R. P. et al.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 1724.
25. Walsh P. J., Hollander F. J., Bergman R. G.//J. Amer. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 8729.
26. Tebbe F. N., Parschall G. W., Reddy G. S.//Ibid. 1978. V. 100. P. 3611.
27. Howard T. R., Lee J. B., Grubbs R. H.//Ibid. 1980. V. 102. P. 6876.
28. Finch W. C., Anslyn E. V., Grubbs R. H.//Ibid. 1988. V. 110. P. 2406.
29. McGuire M. A., Hegedus L. S.//Ibid. 1982. V. 104. P. 588.
30. Hegedus L. S., McGuire M. A., Schultz L. M.//Ibid. 1984. V. 106. P. 2680.
31. Weiss K., Kindl P.//Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 616.
32. Herberhold M., Hill A. F.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 354. P. 227.
33. Semmelhack M. F., Park J.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 935.
34. Semmelhack M. F., Park J., Schnatter W.//Chem. Scr. 1987. V. 27. P. 509.
35. Wulff W. D., Koesler R. W.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1461.
36. Katz T. J., Sivache T. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 737.
37. Wulff W. D., Xu Y. C.//Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. P. 415.
38. Yamashita A.//Ibid. 1986. V. 27. P. 5915.
39. Semmelhack M. F., Tamura R.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6750.
40. Macomber D. W.//Organometallics. 1984. V. 3. P. 1589.
41. Dötz K. H., Dietz R.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 157. P. C55.
42. Dötz K. H., Strum W.//Ibid. 1986. V. 310. P. C22.
43. Dötz K. H., Kreiter C. G.//Chem. Ber. 1976. B. 109. S. 2026.
44. Aumann R., Heinen H., Krüger C.//Angew. Chem. 1984. B. 96. S. 234.
45. Aumann R., Heinen H.//Chem. Ber. 1985. B. 118. S. 952.
46. Aumann R., Kuckert E., Krüger C. et al.//Ibid. 1988. B. 121. S. 1475.
47. Aumann R., Heinen H.//Ibid. 1988. B. 121. S. 1085.
48. Aumann R., Heinen H.//Ibid. 1987. B. 120. S. 1297.
49. Barrett A. G. M., Brook C. P., Sturgess M. A.//Organometallics. 1985. V. 4. P. 1903.

50. *Barrett A. G. M., Sturgess M. A.*//*Tetrahedron Lett.* 1986, V. 27, P. 3811.
51. *Boland B. E., Hughes R. P.*//*Organometallics*. 1982, V. 1, P. 635.
52. *Kolobova N. E., Skripkin V. V., Alexandrov G. G. et al.*//*J. Organometal. Chem.* 1979, V. 169, P. 293.
53. *Davison A., Solar J. P.*//*Ibid.* 1978, V. 155, P. C8.
54. *Bullock R. M.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1987, V. 109, P. 8087.
55. *Iyer R. S., Selegue J. P.*//*Ibid.* 1987, V. 109, P. 910.
56. *Bruce M. I., Swincer A., Wallis R. C.*//*J. Organometal. Chem.* 1979, V. 171, P. C5.
57. *Bruce M. I., Cifuentes M. P., Humphrey M. G. et al.*//*Ibid.* 1988, V. 338, P. 237.
58. *Herndon J. W., Turner S. U., Schnatter W. F. K.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1988, V. 110, P. 3334.
59. *Herndon J. W., Turner S. U.*//*Tetrahedron Lett.* 1989, V. 30, P. 295.
60. *Werner H., Höhn A., Weinand R.*//*J. Organometal. Chem.* 1986, V. 299, P. C15.
61. *Höhn A., Werner H.*//*Chem. Ber.* 1988, B. 121, S. 881.
62. *Werner H., Heiser B., Otto H.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 3932.
63. *Werner H., Heiser B., Burschka Ch.*//*Ibid.* 1982, B. 115, S. 3069.
64. *Werner H., Heiser B., Ackermann K.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 1517.
65. *Heiser B., Kühn A., Werner H.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 1531.
66. *Werner H., Heiser B.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 2282.
67. *Schübert U., Heiser B., Hee L., Werner H.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 3151.
68. *Werner H., Heiser B., Kühn A.*//*Angew. Chem.* 1981, B. 93, S. 305.
69. *Thorn D. L., Calabrese J. C.*//*J. Organometal. Chem.* 1984, V. 272, P. 283.
70. *Bohle D. S., Wright L. J., Clark G. K. et al.*//*Ibid.* 1988, V. 358, P. 411.
71. *Davidson J. L., Wilson W. F.*//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988, P. 27.
72. *Carlton L., Davidson J. L.*//*Ibid.* 1987, P. 895.
73. *Davidson J. L., Green M., Nyathi J. Z. et al.*//*Ibid.* 1977, P. 2246.
74. *Fehlhammer W. P., Völke A., Plaia U. et al.*//*Chem. Ber.* 1987, B. 120, S. 2031.
75. *Fehlhammer W. P., Achais D., Plaia U. et al.*//*Z. Naturforsch.* 1987, B. 42b, S. 720.
76. *Fehlhammer W. P., Zinner G., Christianopoulou M. B.*//*J. Organometal. Chem.* 1987, V. 331, P. 193.
77. *Zinner G., Fehlhammer W. P.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1985, V. 24, P. 979.
78. *Aumann R., Kuckert E.*//*Chem. Ber.* 1987, B. 120, S. 1939.
79. *Aumann R., Kuckert E., Heinen H.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1985, V. 24, P. 978.
80. *Aumann R., Kuckert E., Heinen H.*//*Chem. Ber.* 1987, B. 120, S. 1293.
81. *Fehlhammer W. P., Bär E., Boyadjiev B.*//*Z. Naturforsch.* B. 1986, B. 41, S. 1023.
82. *Michelin R. A., Zanotto L., Broga D. et al.*//*Inorg. Chem.* 1988, V. 27, P. 85.
83. *Aumann R., Heinen H., Krüger C.*//*Chem. Ber.* 1987, B. 120, S. 1287.
84. *Aumann R., Kuckert E., Heinen H.*//*Ibid.* 1987, B. 120, S. 1293.
85. *Aumann R., Heinen H.*//*Ibid.* 1986, B. 119, S. 3801.
86. *Aumann R., Heinen H.*//*Ibid.* 1985, B. 118, S. 4186.
87. *Dötz K. H., Pruskil I., Schubert U. et al.*//*Ibid.* 1983, B. 116, S. 2337.
88. *Wulff W. D., Yang D. C., Murray C. K.*//*Pure. Appl. Chem.* 1988, V. 60, P. 137.
89. *Casey C. P., Cesa M. C.*//*Organometallics*. 1982, V. 1, P. 87.
90. *Foley H. C., Staubinger L. M., Targos T. S. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983, V. 105, P. 3064.
91. *Dötz K. H.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1975, V. 14, P. 644.
92. *Dötz K. H.*//*J. Organometal. Chem.* 1977, V. 140, P. 177.
93. *Dötz K. H., Pruskil I.*//*Ibid.* 1981, V. 209, P. C4.
94. *Dötz K. H., Mühlmeier J., Schubert U. et al.*//*Ibid.* 1983, V. 247, P. 187.
95. *Dötz K. H., Dietz R., Umhot A. et al.*//*Chem. Ber.* 1976, B. 109, S. 2033.
96. *Dötz K. H., Dietz R.*//*Ibid.* 1977, B. 110, S. 1555.
97. *Dötz K. H., Fügen-Köster B.*//*Ibid.* 1980, B. 113, S. 1449.
98. *Dötz K. H., Pruskil I., Mühlmeier J.*//*Ibid.* 1982, B. 115, S. 1278.
99. *Fischer H., Mühlmeier J., Märke R. et al.*//*Ibid.* 1982, B. 115, S. 1355.
100. *Yamashita A., Toy A.*//*Tetrahedron Lett.* 1986, V. 27, P. 3471.
101. *Semmelhack M. F., Bozell J. J.*//*Ibid.* 1982, V. 23, P. 2931.
102. *Semmelhack M. F., Bozell J. J., Suto T. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1982, V. 104, P. 5850.
103. *Wulff W. D., Tang P.-C., McCallum J. C.*//*Ibid.* 1981, V. 103, P. 2777.
104. *Chan K. S., Peterson G. A., Brandvold T. A. et al.*//*J. Organometal. Chem.* 1987, V. 334, P. 9.
105. *Wulff W. D., Kaesler R. W., Peterson G. A. et al.*//*J. Amer. Chem. Soc.* 1985, V. 107, P. 1060.
106. *Dietz R., Dötz K. H., Neugebauer D.*//*Nouv. J. chim.* 1978, V. 2, P. 56.
107. *Xu Y. C., Wulff W. D.*//*J. Org. Chem.* 1987, V. 52, P. 3263.
108. *Dötz K. H., Pruskil I.*//*Chem. Ber.* 1978, B. 111, S. 2059.
109. *Dötz K. H., Kreiter C. G.*//*Ibid.* 1976, B. 109, C. 2026.
110. *Dötz K. H., Neugebauer D.*//*Angew. Chem. Intern. Ed.* 1978, V. 17, P. 851.
111. *Dötz K. H., Dietz R., Kappenstein C. et al.*//*Chem. Ber.* 1979, B. 112, S. 3682.
112. *Hoa T. H. N., Lefloch P.*//*J. Organometal. Chem.* 1988, V. 344, P. 303.
113. *Dötz K. H., Kreiter C. G.*//*Ibid.* 1975, V. 99, P. 309.

114. Dötz K. H.//Chem. Ber. 1977. B. 110. S. 78.
115. Dötz K. H., Pruskil I.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 132. P. 115.
116. Fischer H., Dötz K. H.//Chem. Ber. 1980. B. 113. S. 193.
117. Yamashita A., Scahill T. A.//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 3765.
118. Dötz K. H.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 118. P. C13.
119. Dötz K. H., Strum W.//Ibid. 1985. V. 285. P. 205.
120. Raubenheimer H. G., Kruger G. J., Marais C. F. et al.//S. Afr. J. Chem. 1987. V. 40. P. 207; РЖХим. 1988. Т. 4. Б. 159.
121. Tang P.-C., Wulff W. D.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 1132.
122. Herndon J. W., Turner S., Schnatter W. et al.//Abstr. Pap. 1946h ACS Nat. Meet. (Amer. Chem. Soc.)—New Orleans, La.—Aug. 30—Sept. 4. 1987. Washington. D. C., 1987. P. 846; РЖХим. 1989. Т. 1. Б. 140.
123. Dötz K. H., Kuhn W.//Angew. Chem. Intern. Ed. 1983. V. 22. P. 732.
124. Dötz K. H., Kuhn W.//J. Organometal. Chem. 1983. V. 252. P. C78.
125. Wulff W. D., Chon K.-S., Tang P.-C.//J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 2293.
126. Wulff W. D., Tang P.-C.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 434.
127. Dötz K. H., Dietz R.//Chem. Ber. 1978. B. 111. S. 2517.
128. Yamashita A., Scahill T. A., Chidester C. G.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 1159.
129. Yamashita A., Scahill T. A., Toly A.//Ibid. 1985. V. 26. P. 2969.
130. Rudler H., Parlier A., Yefsah R. et al.//J. Organometal. Chem. 1988. V. 358. P. 245.
131. Parlier A., Rudler H., Yefsah R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988. P. 635.
132. Yamashita A.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 5823.
133. Dötz K. H., Dietz R., Neugebauer D.//Chem. Ber. 1979. B. 112. S. 1486.
134. Semmelhack M. F., Tamura R., Schnatter W. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. P. 5363.
135. Mitsudo T.-A., Sasaki T., Watanabe Y. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 252.
136. Mitsudo T.-A., Watanabe H., Watanabe K. et al.//J. Organometal. Chem. 1981. V. 214. P. 87.

Институт элементоорганических соединений
им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва