

УДК 541.127:542.941

© 1991 г.

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

*Рубежов 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 нафталина, 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 металациклического) 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 (темплатные реакции), а также предполагается привлечь данные по каталитическим 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

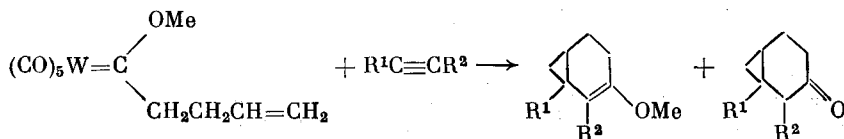
переходных металлов, то количество теоретических работ здесь явно недостаточно, для того чтобы ставить сейчас вопрос о соответствии теории и практики. В тех случаях, когда это сделать было возможно, приведены конкретные примеры.

Обзор охватывает оригинальную литературу вплоть до конца 1989 г.

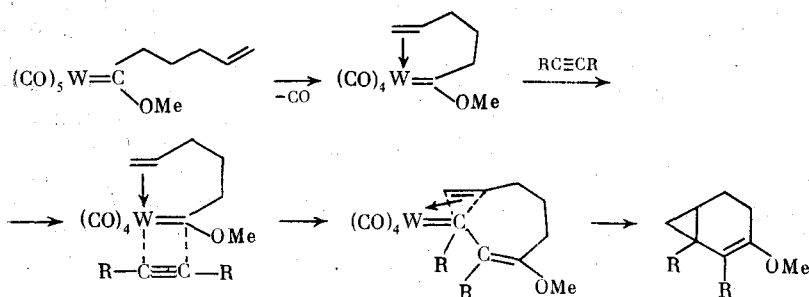
## II. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ТРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

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.

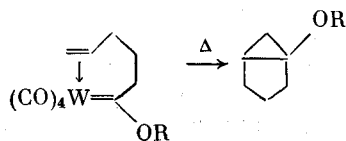
Карбеновые комплексы вольфрама, содержащие кратную связь на «периферии» карбенового лиганда, реагируют с дизамещенными ацетиленами с образованием конденсированных циклопропанов [8, 9]:



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 СО и образованием  $\pi$ -олефинкарбенового комплекса, который может быть выделен [10, 11]:

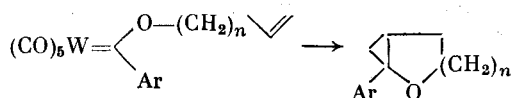


Промежуточный  $\pi$ -олефинкарбеновый комплекс также может образовывать циклопропановое производное за счет внутримолекулярного циклопропанирования [10, 11]:



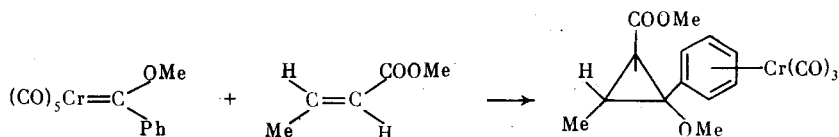
R = Me, Et.

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



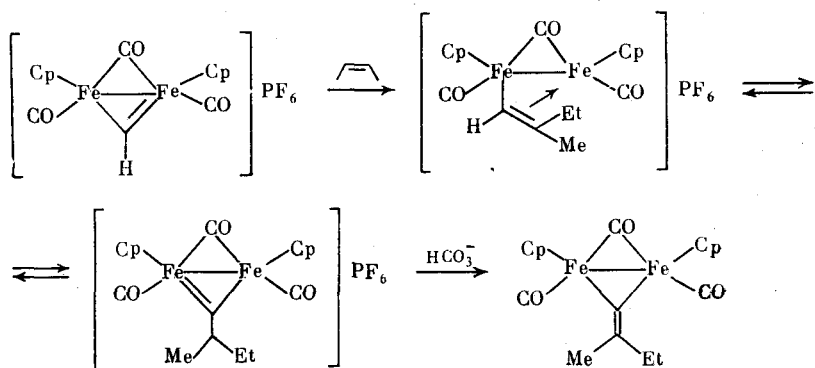
$\text{Ar} = 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ ;  $n = 2, 3$ .

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

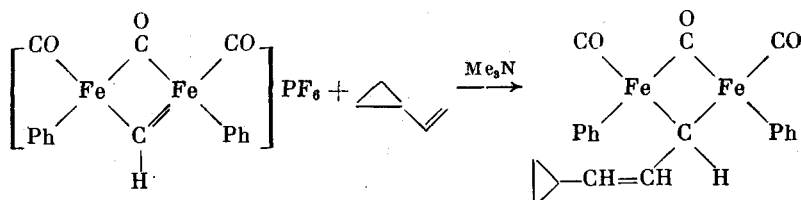


Реакция протекает стереоселективно — из *транс*-олефина образуется *транс*-циклопропан. Энантиоселективный синтез циклопропанов с использованием хиральных карбеновых комплексов железа описан в [14].

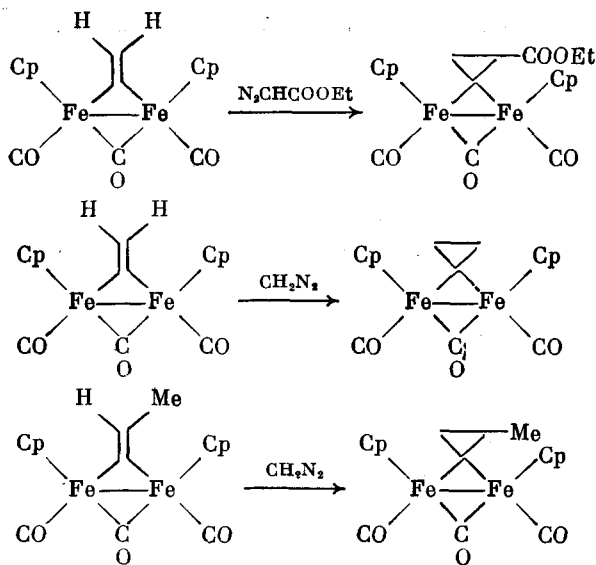
Катионные комплексы железа с мостиковым карбеновым лигандом реагируют с олефинами с образованием диферрациклопропанов [15]:



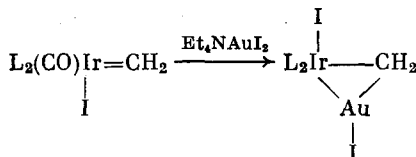
Реакция протекает через  $\sigma, \pi$ -олефиновые комплексы, образующиеся в результате внедрения олефина по «двойной» связи  $\text{C}=\text{Fe}$  с последующим 1,3-водородным сдвигом. Винилциклопропан реагирует несколько иначе [16]:



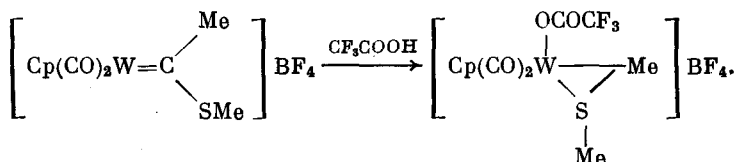
Алкилиденкарбеновые комплексы железа, полученные взаимодействием олефинов с мостиковыми карбеновыми производными, реагируют с диазоалканами с образованием диферраспиропентанов [17–19]:



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



Эту реакцию можно рассматривать как присоединение  $\text{IAu—I}$  по двойной связи иридий—углерод. Присоединение трифторуксусной кислоты по двойной связи углерод—вольфрам приводит к тивольфрамациклопропану [21]:



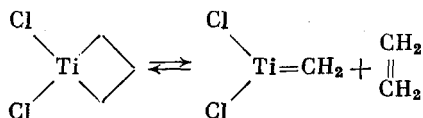
Из рассмотренного материала можно сделать вывод, что реакции  $[1+2]$ -циклоприсоединения с образованием  $\pi$ -циклопропеновых или  $\eta^3$ -циклопропенильных комплексов для карбеновых соединений переходных металлов нехарактерны.

### III. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ЧЕТЫРЕХЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

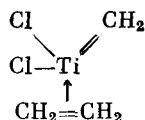
Образование четырехчленных циклов с участием карбеновых комплексов возможно либо в результате  $[1+3]$ -циклоприсоединения, либо в результате  $[2+2]$ -процесса. В первом случае для внутрисферной реакции следует ожидать образования циклобутенильных или циклобутиденильных комплексов, во втором — металлациклов. 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.

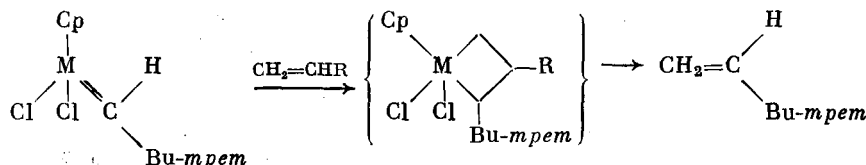
Теоретический анализ  $2\pi + 2\pi$ -реакций, происходящих в координационной сфере переходного металла, проведен для системы алкилиден-овый комплекс титана—олефин [22].



Было найдено, что промежуточный олефин(метиленовый) комплекс

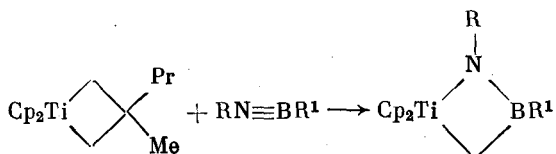


по энергии полностью совпадает с переходным состоянием реакции. Исходный титанациклобутан стабильнее промежуточного комплекса на 11,5 ккал/моль, а переход к конечным продуктам требует еще 10,4 ккал/моль. Таким образом, реакция олефинов с карбеновыми комплексами металлов с образованием четырехчленных металациклов термодинамически выгодна. Вероятно, таким образом протекает метатезис олефинов с ( $\pi$ -циклопентадиенил) (неопентилен) дихлоридами ниобия и тантана [23]:



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

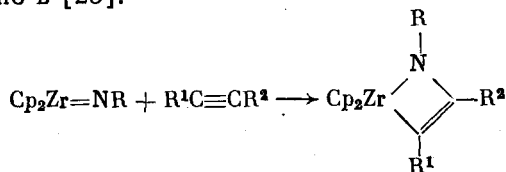
С выводами работы [22] не согласуется предположение [24] о протекании реакции титанациклобутанового комплекса с  $\text{RNBR}^1$  через образование промежуточного карбенового комплекса  $\text{Cr}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ .



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

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

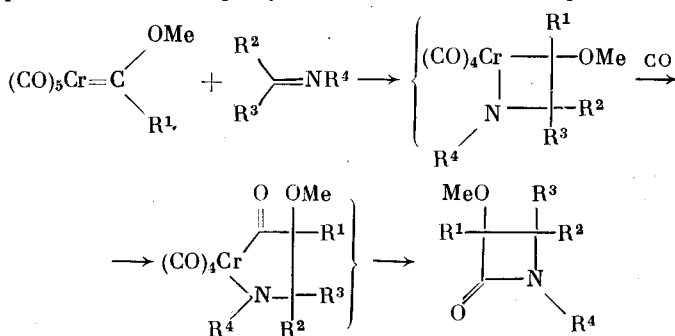
Образование азацирконациклобутенов из азааналогов карбенов и ацетиленов описано в [25].



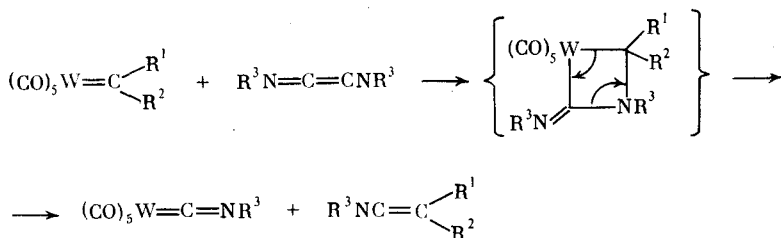
R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
<i>mpem</i> -BuC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Me	Ph
<i>mpem</i> -Bu	Ph	Ph
2,6-Me <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	Me	Me

Исходные имидоцирконоцены генерированы термолизом соответствующих  $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{R}^3)\text{NHR}$  ( $\text{R}^3 = \text{Me}, \text{Ph}$ ) либо термолизом бис-амидов  $\text{Cr}_2\text{Zr}(\text{NHR})_2$ . В случае объемного заместителя ( $\text{R} = \text{трет-Бу}$ ) 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  $\alpha$ -положении к азоту гетероцикла, т. е. циклоприсоединение протекает против правила Марковникова. Изоэлектронный титанметилиденовый комплекс  $\text{Cr}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$  вступает в аналогичные реакции с алкинами [26—28].

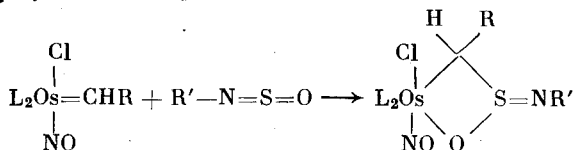
$\beta$ -Лактамы при реакциях карбеновых комплексов хрома с имидами получают, по мнению авторов [29, 30], через азахромациклобутаны, которые являются продуктами [2+2]-циклоприсоединения:



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

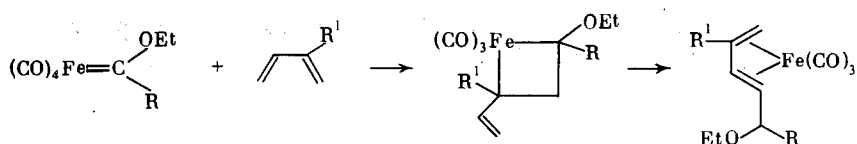


Взаимодействие иминооксосульфуров с алкилиденовыми комплексами осмия идет как [2+2]-циклоприсоединение только по связи  $\text{S}=\text{O}$  псевдомуллена [32]:

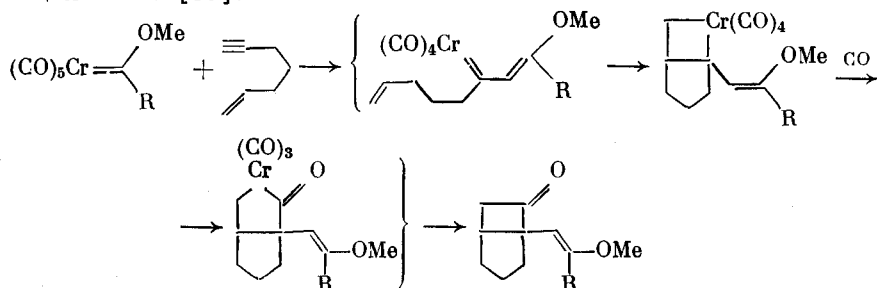


$\text{L} = \text{PPh}_3$ ,  $\text{R} = \text{H}, \text{COOEt}$ ,  $\text{R}' = \text{Ts}$ .

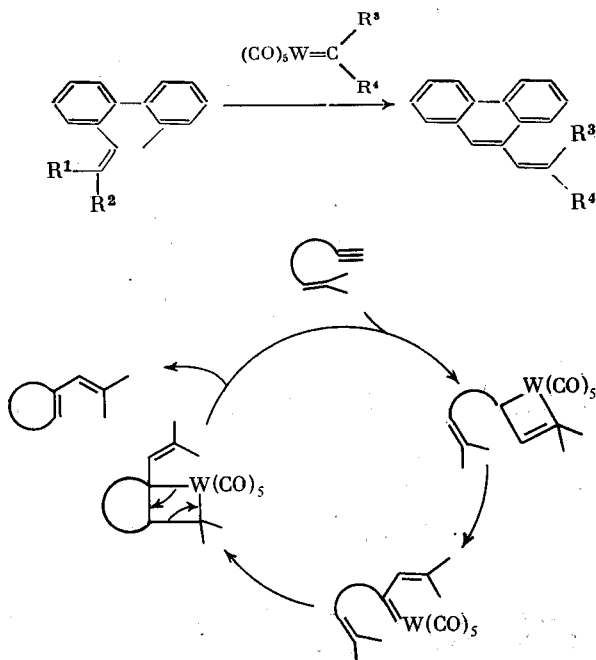
Также только по одной из двух двойных связей протекает реакция 1,3-диенов с карбеновыми производными железа [33, 34]:



Следует отметить, что концепция образования промежуточных четырехчленных металлациклов получила достаточно большое распространение для объяснения как каталитических, 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]:

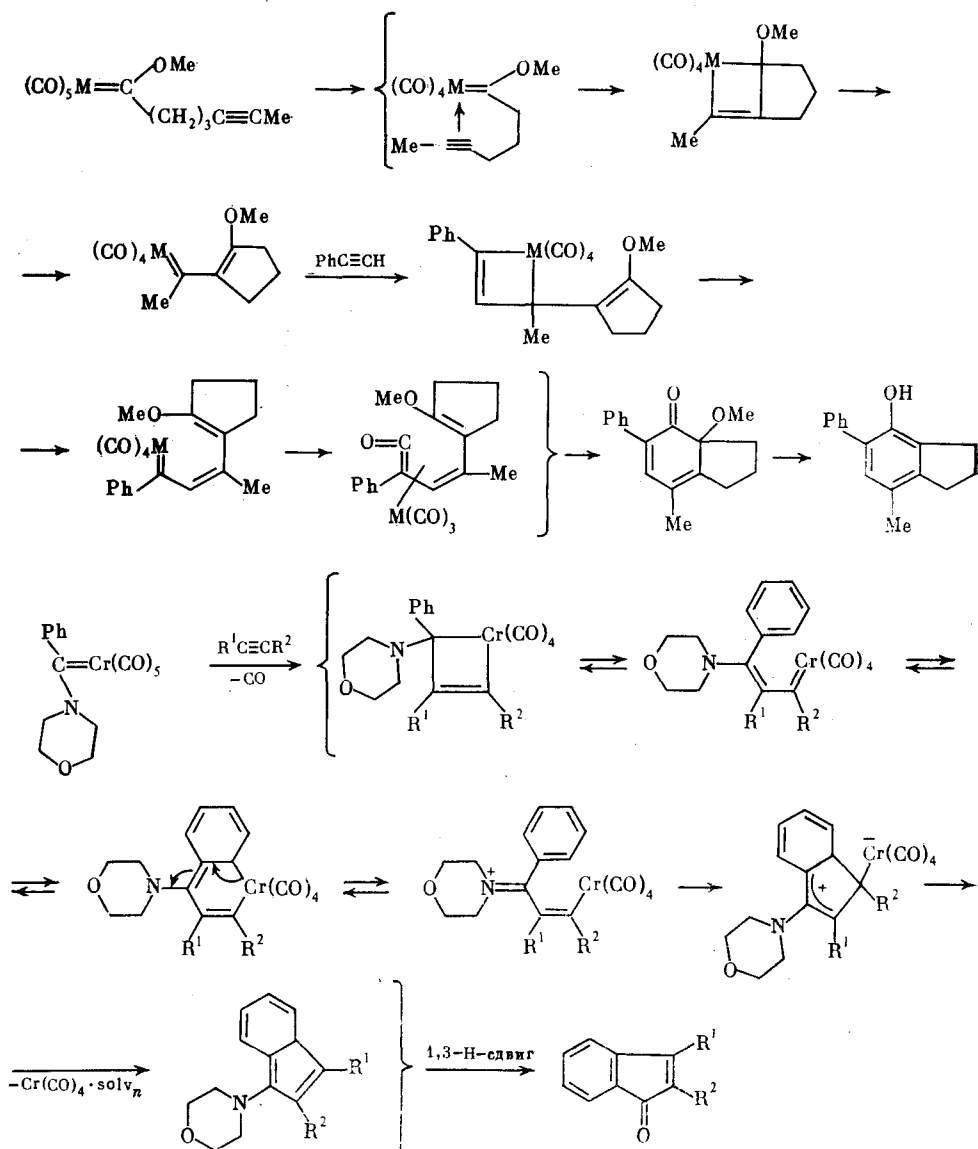


На первой стадии происходит внедрение ацетилена по связи металл—карбен, затем внутримолекулярная циклизация, внедрение СО и элиминирование. Образование металлациклобутана может происходить и на первой стадии, как это предположено для каталитической реакции получения 9-винилфенантронов из 1,1'-алкинил(винил)бифенилов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

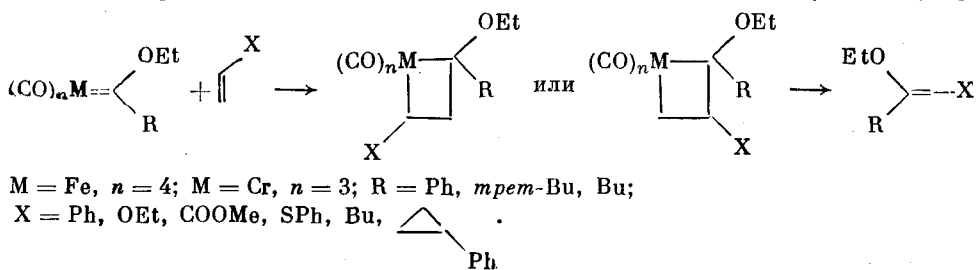


Аналогично протекают реакции алкинов с (1-метоксигепт-5-инилиден)-

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

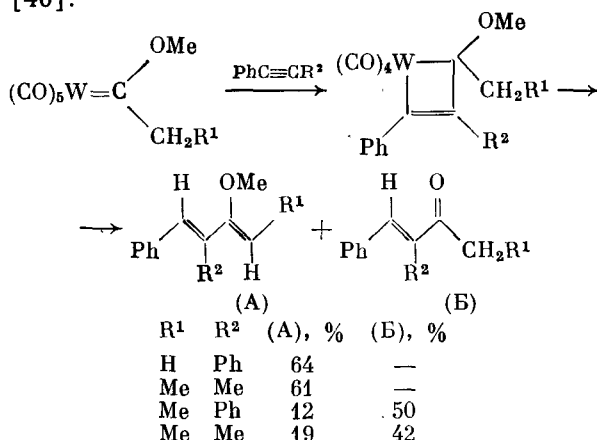


Метатезис олефинов на карбеновых комплексах железа и хрома также идет через промежуточное образование металаццлобутанов [39]:

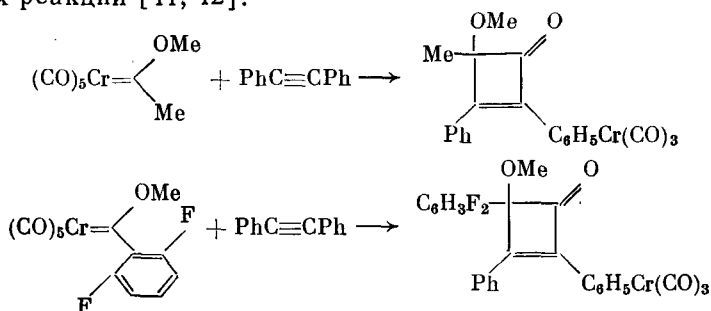




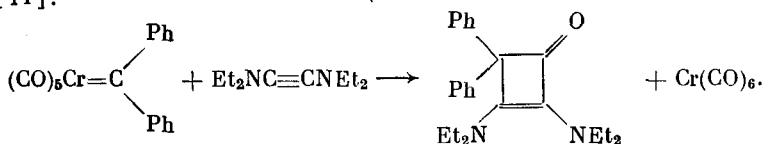
равно как и присоединение координированных карбеновых лигандов к ацетиленам [40]:



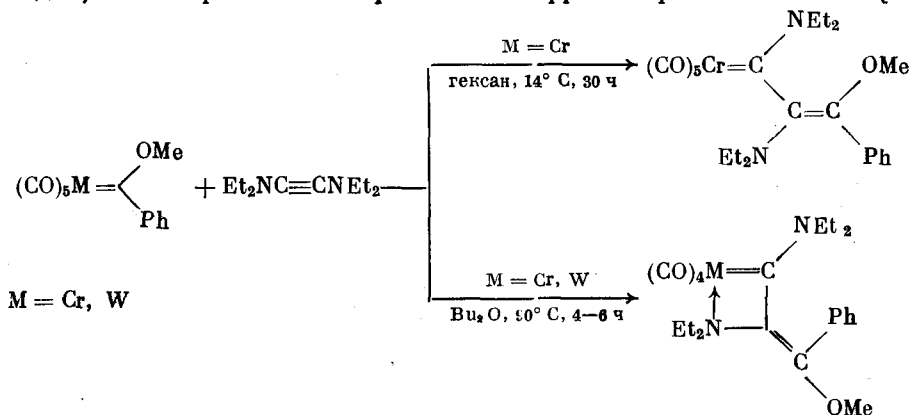
В случае присоединения дифенилацетилена к метоксикарбеновым комплексам хрома  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -фрагмент остается координированным в продуктах реакции [41, 42]:



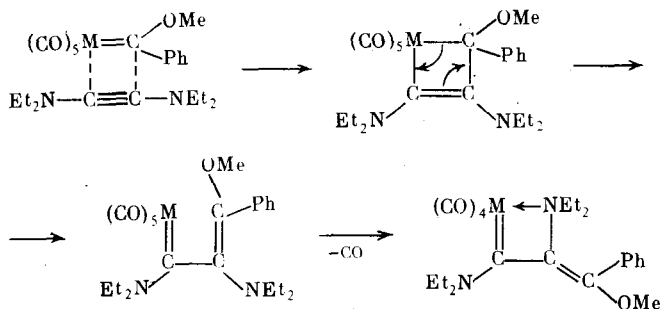
Подтверждением координации  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  с арилом толана служит реакция *бис*-(диэтиламино)ацетилена с дифенилкарбеновым комплексом хрома [41]:



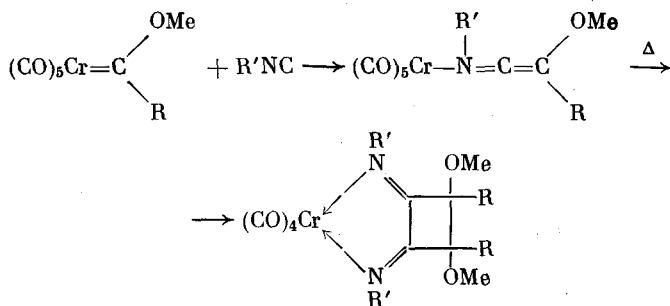
Интересно, что реакция *бис*-(диэтиламино)ацетилена с (метоксибензилиден)пентакарбонилами хрома и вольфрама протекает иначе [43]:



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

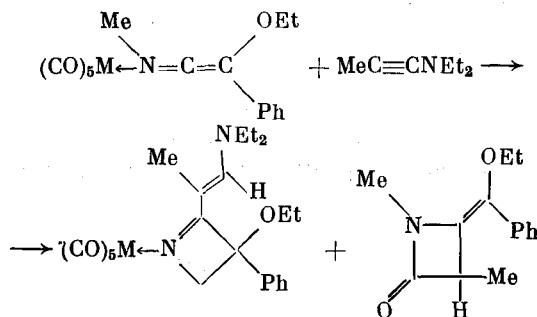


Описаны примеры, когда в результате реакций карбеновых комплексов с изонитрилами формируются четырехчленные циклы, остающиеся в координационной сфере атома металла за счет связей  $\text{Cr}-\text{NC}$  с иминными группировками; эти реакции протекают как [2+2]-циклизация промежуточно образующихся кетенимидных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

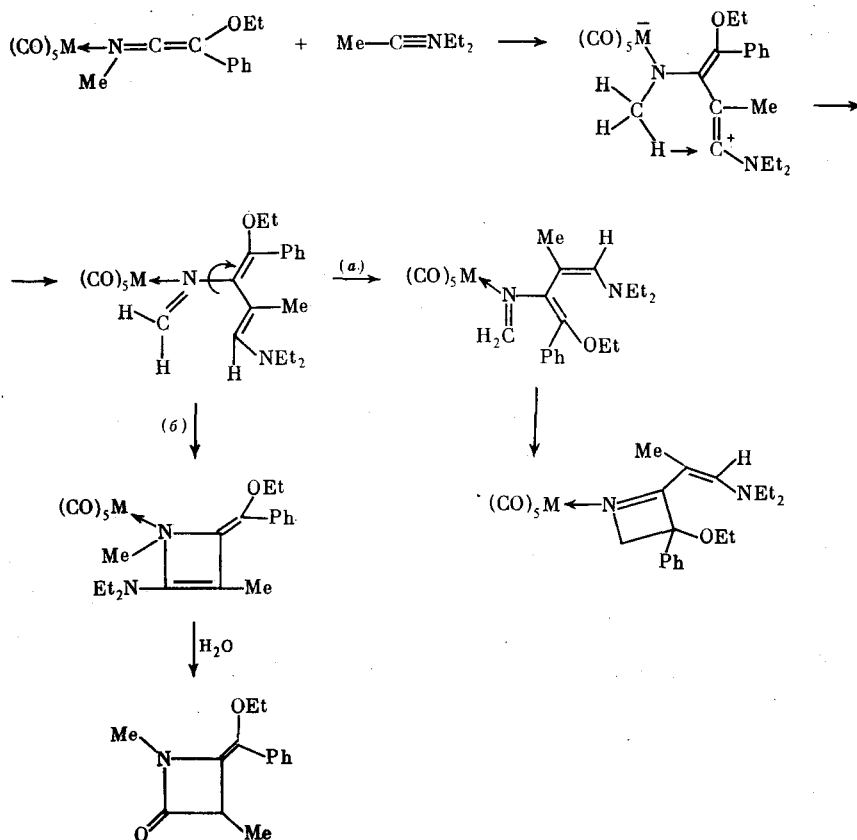


$\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = \text{C}_6\text{H}_{11}$ .

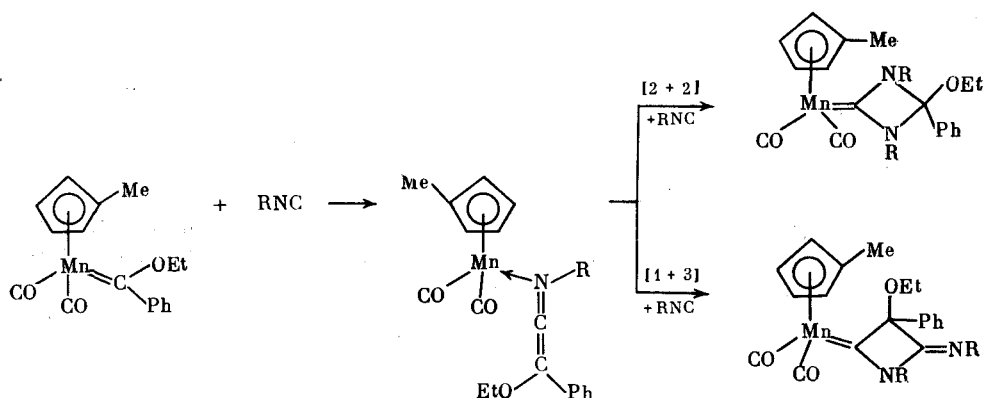
Интересно, что некоординированные кетенимины димеризуются иначе, давая азетидины [44]. Подобный тип циклизации реализуется [46] при взаимодействии кетениминовых комплексов хрома и вольфрама с 1-диэтиламинопропином:



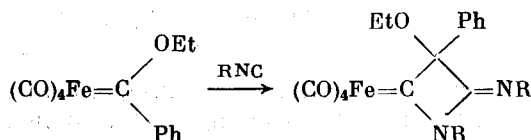
Образование азетинового комплекса объясняют [46] первоначальным присоединением алкина по двойной связи  $\text{N}=\text{C}$  координированного имина, приводящим к цвиттер-ионному диенамидному производному, в котором происходит внутримолекулярное присоединение водорода метильной группы к карбкатионному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



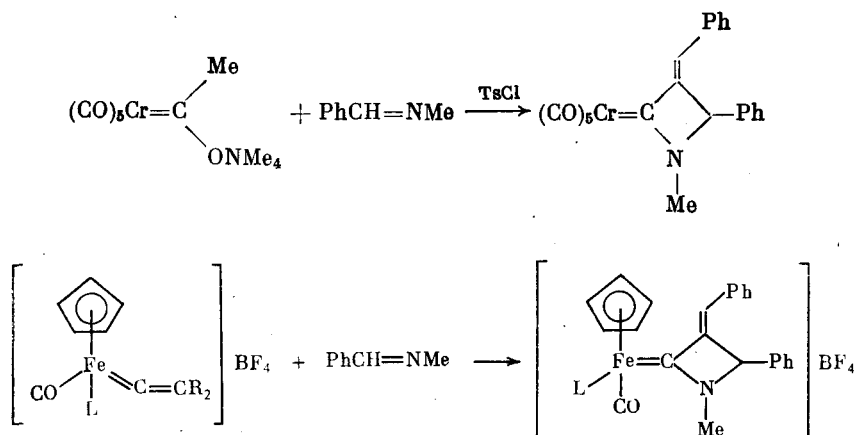
Промежуточные кетениминные производные могут реагировать с избытком изонитрила с образованием продуктов как [2+2]-, так [1+3]-циклоприсоединения [47]:



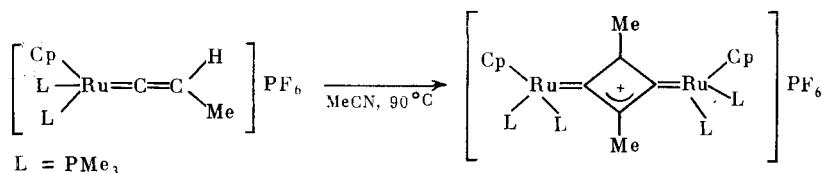
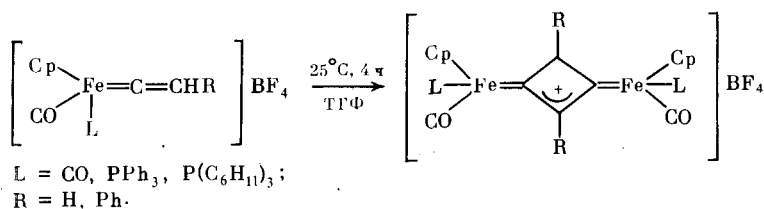
В случае комплекса с железом протекает лишь [1+3]-циклоприсоединение [48]:



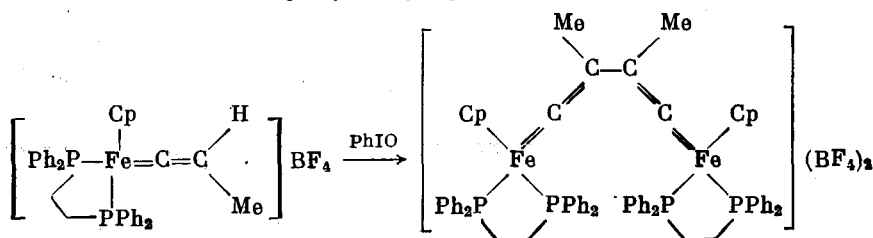
Основания Шиффа реагируют с карбеновыми комплексами хрома [49] и железа [50] аналогично:



В случае хромового производного ход реакции зависит от растворителя — в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  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 винилиденные комплексы железа [51–53] и рутения [54] могут претерпевать [2+2]-гомоциклизацию с образованием очень интересных продуктов.

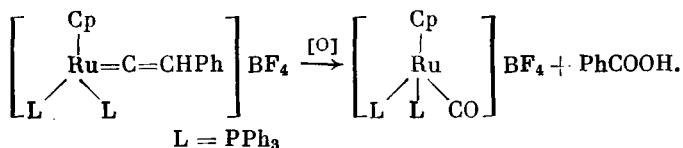


Винилиденный комплекс железа с хелатным дифосфиновым лигандом под действием иодозилбензола также димеризуется, но с образованием «линейного» продукта [55]:

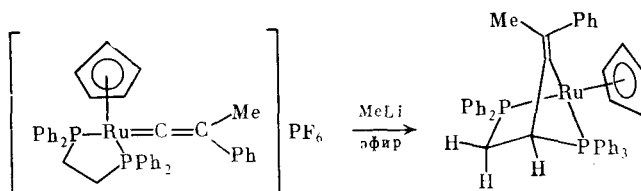


В этих условиях рутениевый аналог не димеризуется, а расщепляет  $\text{C}=\text{C}$ -связь [56] с образованием карбонильных производных и кис-

ЛОТЫ:



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

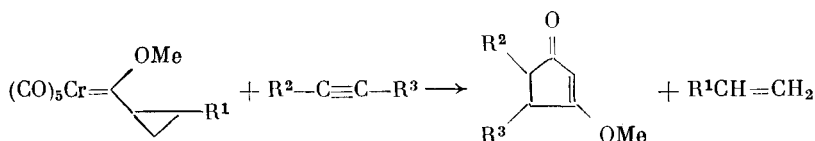


Происходит прототфильная атака на  $\alpha$ - $\text{CH}_2$ -группу дифосфина и внутримолекулярная циклизация с формально карбкатионным  $\alpha$ -атомом углерода винилиденового лиганда.

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

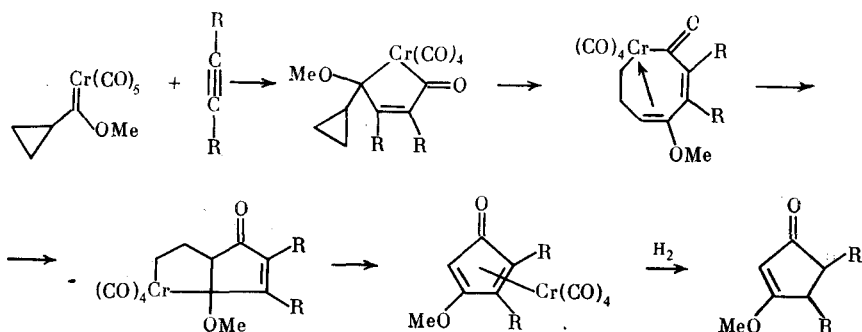
#### IV. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ПЯТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

Как показывает материал предыдущей главы, попытки рассмотрения реакций внутрисферной циклизации с участием карбеновых комплексов с позиций процессов [n+m]-циклоприсоединения 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 металациклов, циклопентиленовых комплексов и пятичленных циклов, остающихся в координационной сфере за счет имеющихся в них N-донорных групп. В работах [58, 59] описано образование циклопентенонов при взаимодействии ацетиленов с (циклопропил)(метокси)карбеновыми комплексами хрома:



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

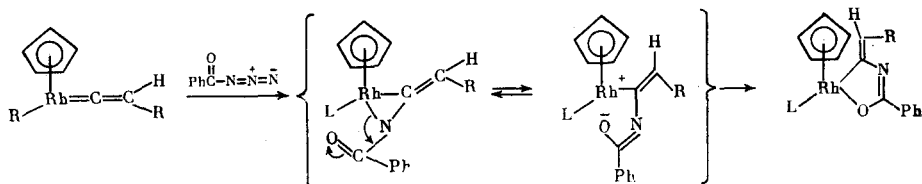
Предложена следующая схема реакции [58]:



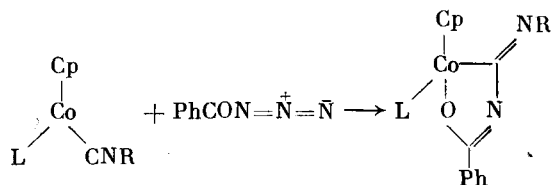
Эта схема, включающая промежуточные пятичленные металациклы, формально позволяет рассматривать работы [58, 59] в настоящей главе.

## 1. Образование пятичленных металациклов

Взаимодействие винилиденовых комплексов родия и осмия с бензоилазидом приводит [60, 61] к металаоксазолиновым производным; реакции сопровождаются элиминированием азота. Возможно, они протекают как [3+2]-циклоприсоединение диплярного азида по поляризованной связи  $Rh=C$  с первоначальным образованием пятичленного металацикла, который после выделения азота превращается в трехчленный металацикл. Предложена [61] следующая схема реакций:

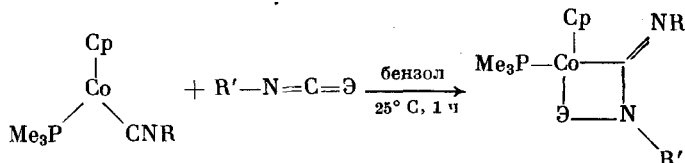


Аналогичные кобальтооксазолиновые производные образуются при реакции бензоилазида с изонитрильными комплексами кобальта [62]:



$L = PMe_3$ ;  $R = Ph, Me$ .

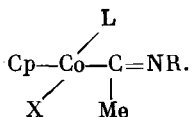
Интересно, что изоцианаты и изотиоцианаты реагируют с изонитрильными комплексами кобальта, давая четырехчленные металациклы [63]:



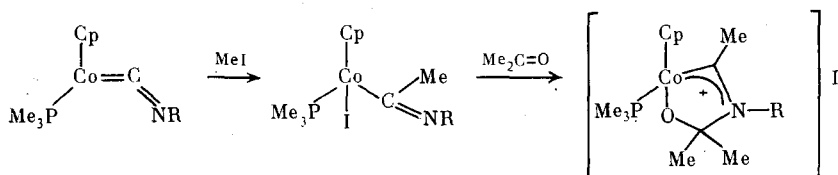
$\Delta = O, S$ .

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

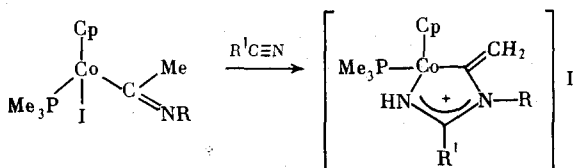
изотиоцианатов [66] и сероуглерода [67]) к имидоилкобальтовым комплексам типа



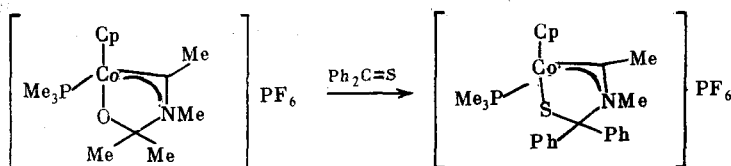
Они легко генерируются присоединением MeI к соответствующим изо-нитрильным комплексам [64, 65]; в растворах ацетона происходит [64] циклизация с образованием кобальтаоксазолина:



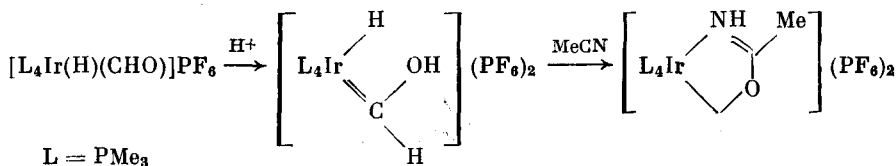
Аналогично протекает реакция и с альдегидами [64] и нитрилами [65, 68]:



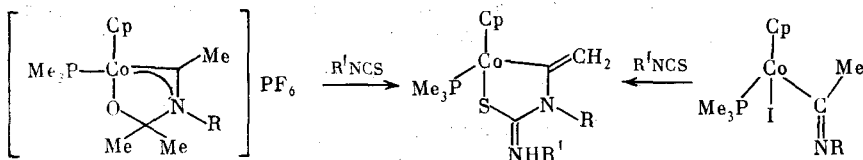
Те же самые кобальтаимидазолины образуются при действии нитрила на циклоаддукты с ацетоном:



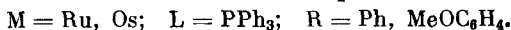
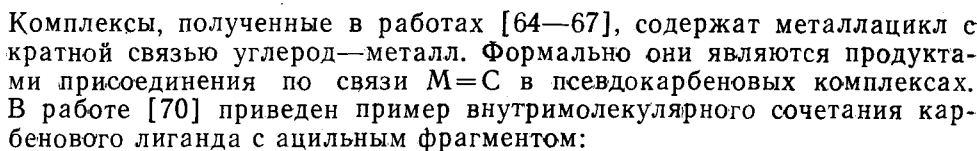
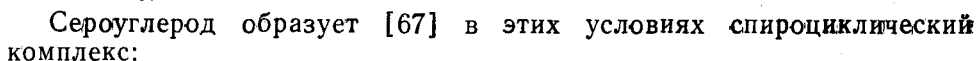
Интересно, что похожие металациклы получены [69] при взаимодействии ацетонитрила с гидроксикарбеновым комплексом иридия:



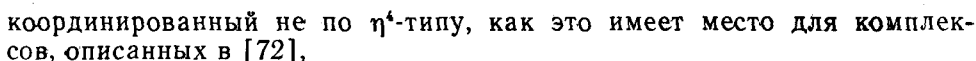
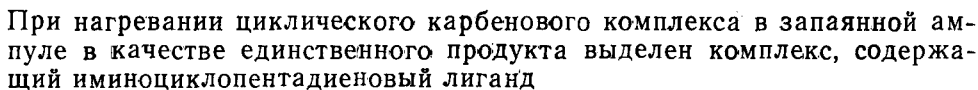
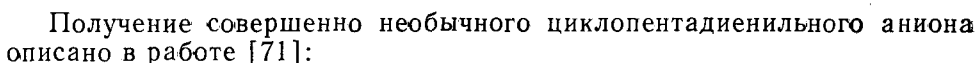
Изотиоцианаты реагируют [66] с имидоилкобальтовыми комплексами или с их ацетоновыми аддуктами с образованием кобальтатиазолиновых производных:



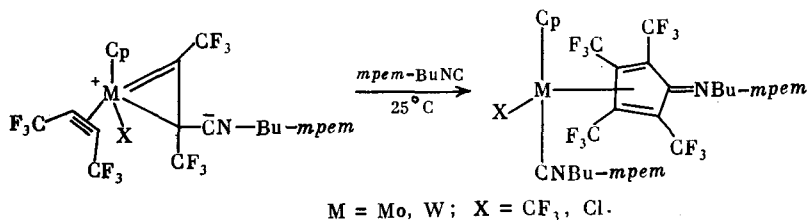
Дифенилтиокетон также вытесняет ацетон из его аддукта, давая новый гетероцикл [67]:



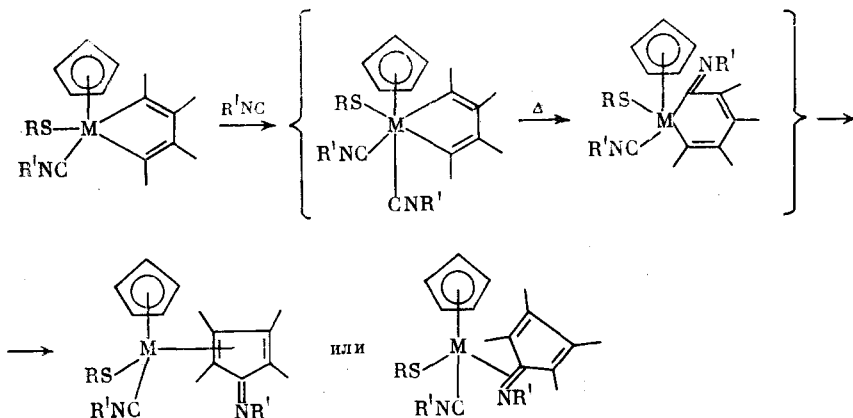
Авторы полагают, что первоначально происходит образование пятичленного металаццикла за счет присоединения  $R'COONa$  по связи  $M=CH_2$ :







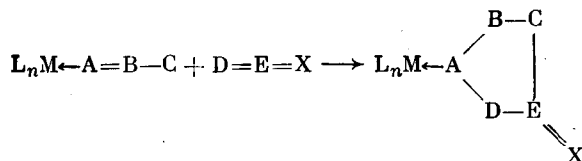
а по  $\eta^2$ -типу через иминную связь. Предпочтительность того или иного способа координации иминокциклопентадиена диктуется термодинамическими и кинетическими факторами. Возможно,  $\eta^2$ -связанный изомер генерируется из первоначально образовавшегося  $\eta^4$ -комплекса [71].



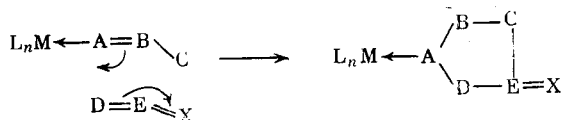
Полагают [71, 73], что оба изомера получаются из одного и того же металлациклопентадиенового предшественника.

## 2. Образование цикlopентиленовых комплексов

В настоящем подразделе будут рассмотрены реакции следующего типа:

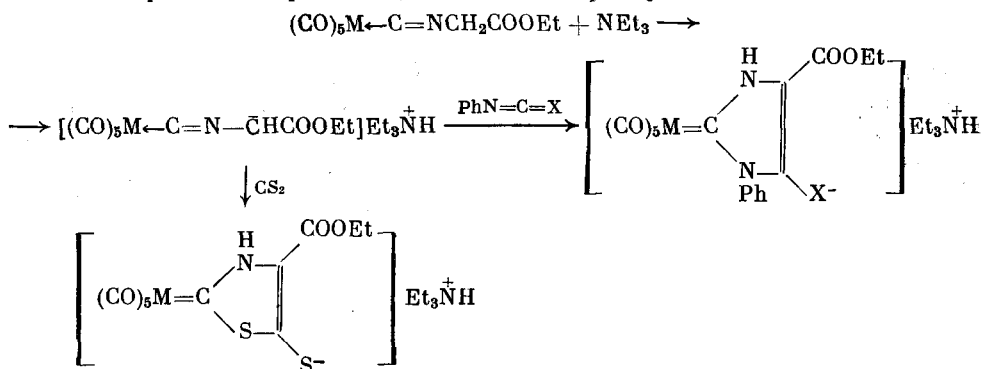


Фактически, это [3+2]-циклоприсоединение:



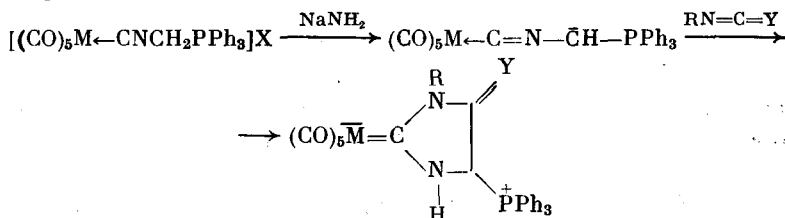
Протекают ли эти реакции согласованно или постадийно — этот вопрос чаще всего остается за пределами исследования, однако авторы всех цитируемых ниже работ придерживаются терминологии  $[m+n]$ -процессов. Необходимым условием для протекания подобных реакций является наличие в исходном комплексе кратной 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 ( $\text{Et}_3\text{N}$ , *трет*-BuOK), которое отщипывает протон от метиленовой группы, в результате чего образуется 1,3-биполярный интермедиат; последний претерпевает циклизацию:



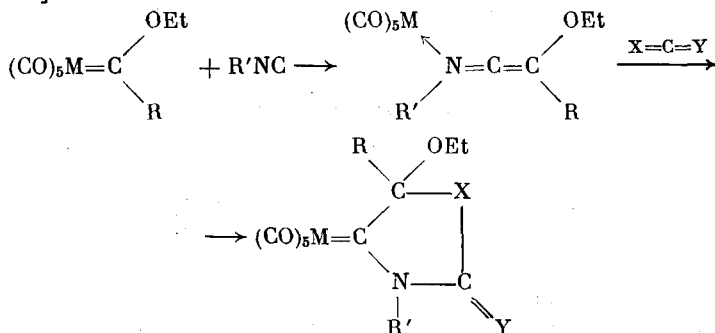
$\text{X} = \text{O}, \text{S}$ .

В случае комплексов с трифенилфосфоранилметилизонитрилом депротонирование протекает под действием амида натрия [76, 77]; полученные изоцианометиленфосфораны 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]:



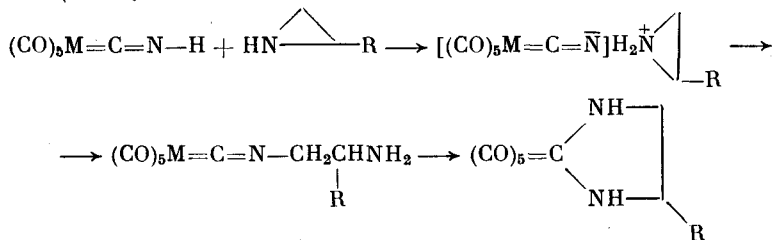
$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_{11}, \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_{2-6}$ ;

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

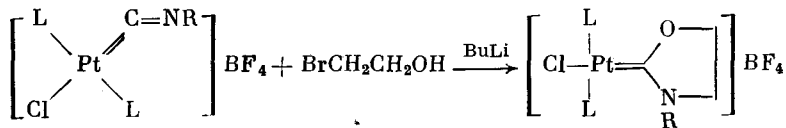
$\text{X} = \text{O}, \text{NPh}, \text{NMe}$ ;

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

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


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

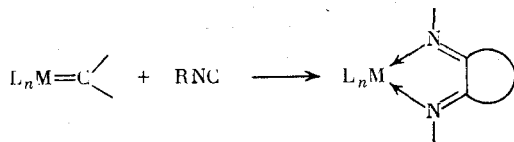
Образование оксазолинилиденового комплекса в ходе реакции:



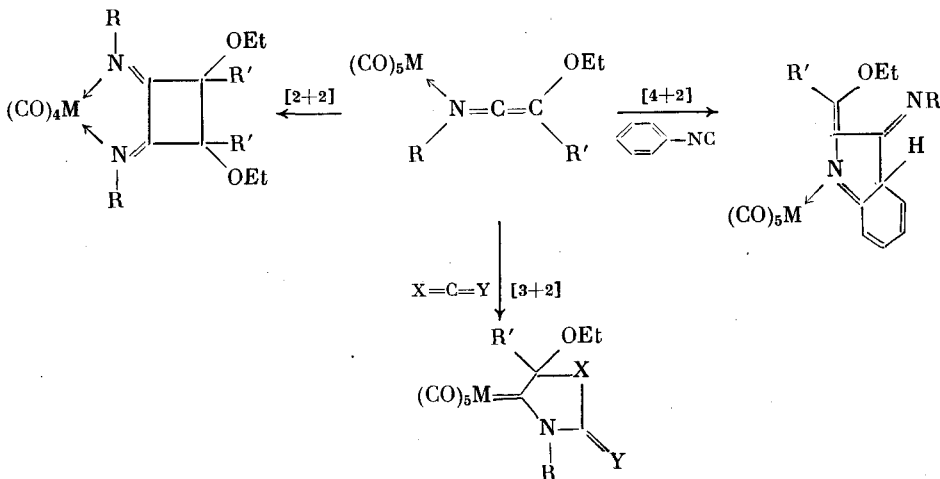
можно рассматривать как атаку дианиона  $^{-}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^{-}$  на соответствующим образом поляризованную связь  $\text{C}=\text{N}$  изонитрильного лиганда [82].

### 3. Образование пятичленных циклов, координированных N-донорными группами

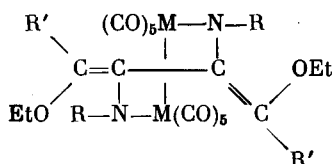
В этом подразделе будут суммированы реакции следующего типа:



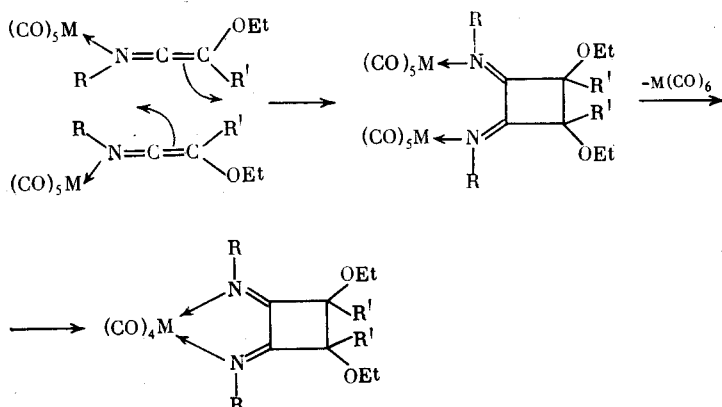
Все эти реакции протекают с промежуточным образованием кетениминовых комплексов  $L_uM \leftarrow N(R) = C = C \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix}$  (см. с. 179), которые в ряде случаев были выделены [83—85]. Согласно данным [44, 45, 79] кетениминовый фрагмент в комплексах может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



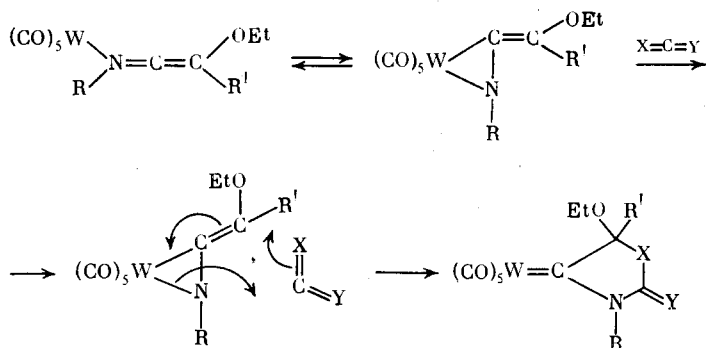
Реакция [2+2]-циклоприсоединения протекает [44, 45] через интермедиат типа



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

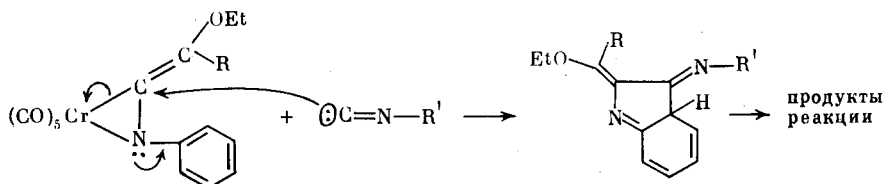


Для объяснения [3+2]-реакции привлекают [79] идею равновесия между N- и  $\pi$ -координированными кетениминовыми комплексами (см. с. 179); далее,  $\pi$ -иминовое производное испытывает обычное [3+2]-циклоприсоединение:

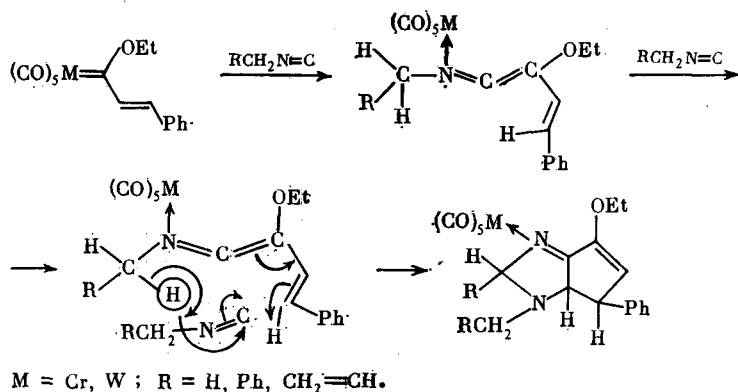


Выбор между [2+2]- и [3+2]-процессами определяется пространственными факторами: с увеличением пространственных затруднений преобладает [3+2]-циклоприсоединение.

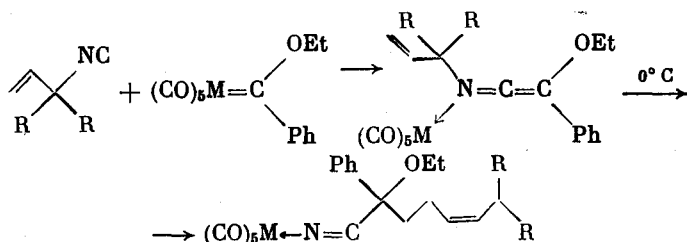
Несколько сложнее интерпретация  $[4+2]$ -реакций [79]. Предполагается участие  $\pi$ -кетениминового интермедиата и  $C=C$ -связи ароматического кольца:



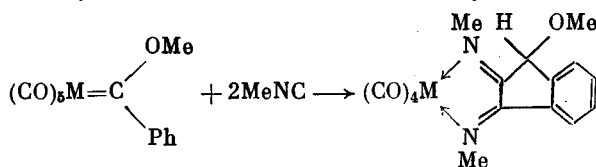
В работах [83, 85] образование пятичленных циклов объясняют в терминах [4+1]-циклоприсоединения с участием четырех кратных связей и одной  $\alpha$ -C—H-связи изонитрильного лиганда:



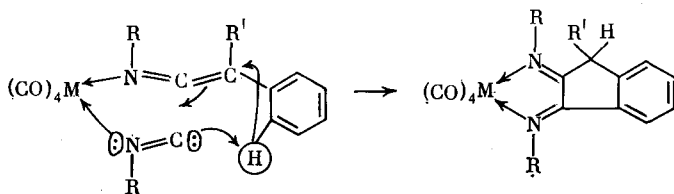
Аллилизонитрилы реагируют с карбеновыми комплексами, не содержащими кратной связи в карбеновом лиганде, без образования циклических продуктов; при низкой температуре промежуточные кетениминовые комплексы перегруппировываются в бут-4-енилизонитрильные [84]:



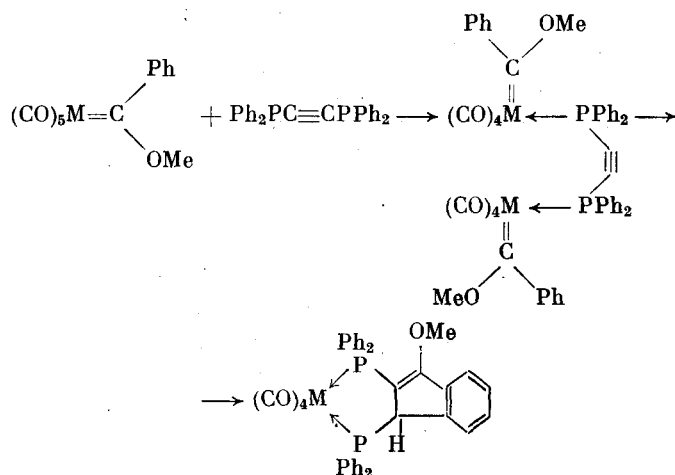
Иногда промежуточный кетениминовый аддукт не выделяют [86]:



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



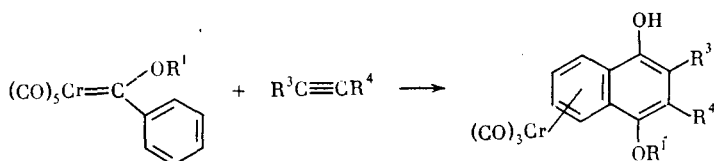
По-видимому, образование фосфинового комплекса хрома в работе [87] протекает аналогичным путем:



Таким образом, несмотря на формализм концепции  $[n+m]$ -циклоприсоединения (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 металациклы.

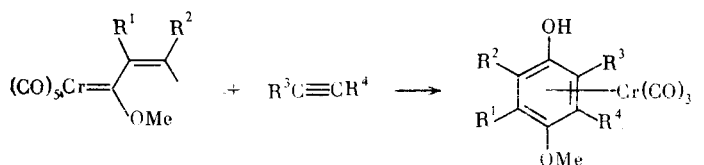
## V. РЕАКЦИИ, ПРИВОДЯЩИЕ К ОБРАЗОВАНИЮ ШЕСТИЧЛЕННЫХ ЦИКЛОВ

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:



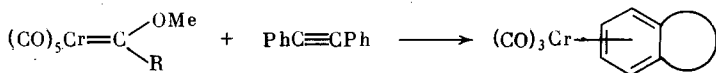
Совершенно очевидно, что в реакции участвует  $\alpha$ -атом углерода фенольной группы карбенового лиганда и одна из карбонильных групп, связанных с хромом.

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



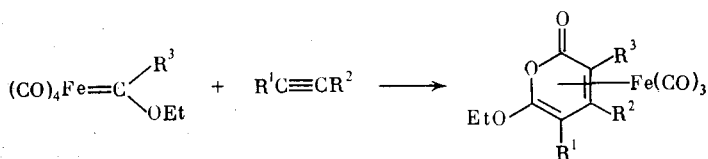
Возможно, это частный случай указанного выше процесса, так как  $\alpha$ -метоксиаллилиденные комплексы могут образовываться взаимодействием алкинов с карбеновыми комплексами.

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



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

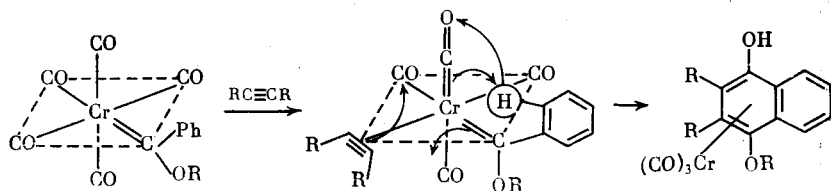
По-видимому, в этом случае образование ареновых комплексов является вторичным процессом. И наконец, имеется небольшая группа реакций, в результате которых образуются комплексы с  $\alpha$ -пироном:



Эти реакции протекают в присутствии CO.

### 1. Образование ареновых комплексов из $\alpha$ -алкоксибензилиденных производных

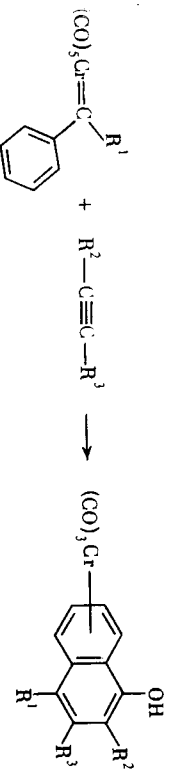
Для успешного протекания процесса образования ареновых комплексов из  $\alpha$ -алкоксибензилиденных производных металлов необходима координация на металлическом центре одновременно трех компонент — алкина, карбена и карбонила. Для координации алкина нужно вытеснить из координационной сферы один карбонильный 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, непродолжительное 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 нафталиновый лиганд координирован по 4a-8a- $\eta^6$ -типу. В таблице суммированы литературные данные по синтезу ареновых комплексов хрома, исходя из алкинов и  $\alpha$ -алкоксибензилиденпентакарбонилхрома.

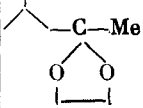
Возможно проведение реакции во внутримолекулярном варианте, когда все три компонента — алкин, карбен и карбонил — находятся в одной молекуле [101, 102]:

**Ареновые комплексы хрома, полученные по реакции**

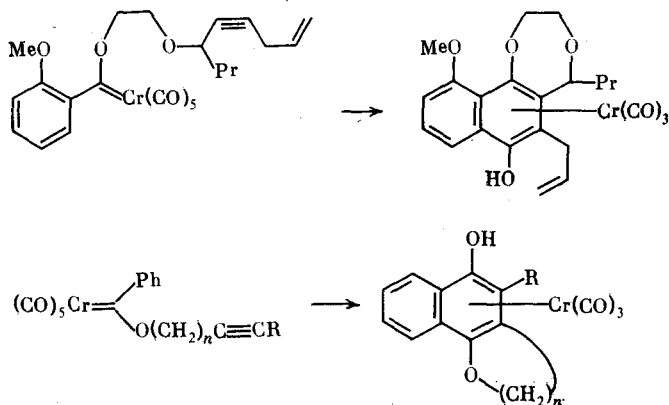


R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>4</sup>	Выход, %	Ссылки	Примечания
OMe OMe OMe	Ph Ph Me	Ph Ph H	62 18 63	[91] [92] [93]	Выделен после окисления в виде 2-метил-1,4-нафтохинона  Выделен после окисления в виде 3-метил-(3,7,11,15-тетраметилгексадец-2-енил)-1,4-нафтохинона
OMe	Me	Phytyl *1	48	[93]	Выделен в виде 8α-4α-ге-изомера  То же
OMe	Pr	H	45	[94]	
OMe	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	H	59	[94]	
OMe	mrem-Bu	H	79	[94]	
OMe	Et	Pr	62	[94]	
OMe	Et	mrem-Bu	66	[94]	
OMe	Ph	Bu	62	[94]	
OMe	Et	Me	73	[94]	
OMe	Pr	Me	56	[94]	
OMe	mrem-Bu	Me	80	[94]	
OMe	Phytyl *1	Me	59	[94]	
OMe	Me	Phytyl *1	58	[94]	
OMe	Ph	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	[94]	
OMe	Ph	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52	[94]	
OMe	Ph	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	66	[94]	
OMe	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	[94]	
OMe	Me	Et	60	[95]	
OMe	Et	H	35	[96]	
OMe	Me	Me	68	[96]	
OMe	Pr	H	45	[96]	
OMe	Bu	Me	45	[96]	
OMe	Pr	Me	58	[96]	
OMe	Et	Et	65	[96]	
OMe	Me	Me	36	[96]	
OMe	Bu	H	30	[96]	
OMe	Me	Me	12	[96]	
OMe	Pr	H	11	[96]	
OMe	Ph	H	27	[96]	
OMe	Ph	H	20	[96]	
OMe	COOEt	COOEt	7	[96]	
OMe	H	H	9	[96]	
OMe	Ph	Ph	61	[96]	
OMe	Ph	Ph	11	[96]	
OMe	MesSi	H	76	[97]	
OMe	Me	Phytyl *1	58	[98]	
OMe	Phytyl *1	Me	34	[98]	
OMe	H	CH <sub>3</sub> CH=CMes	60	[98]	
					Получен из толана и трибутилфосфинового комплекса  Выделен в виде 8α-4α-ге-изомера  То же  »  »  »  »  »  Получен из толана и трис-(4-фторфенил)фосфинового комплеккса  Получен в виде 8α-4α-ге-изомера  То же  »



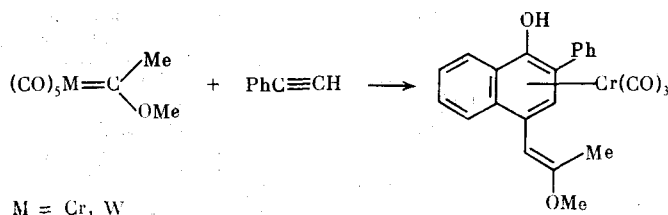
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход, %	Ссылки	Примечания
OMe	Me	CH <sub>2</sub> CH=CMe <sub>2</sub>	85	[98]	Выделен в виде 8a-4a-η <sup>6</sup> -изомера
OMe	Me	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> *2	91	[98]	То же
OMe	Me	C <sub>15</sub> H <sub>25</sub> *3	90	[98]	»
OMe	Ph	Ph	—	[99]	»
OMe	Ph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

\*1 Phytol — 3,7,11,15-тетраметилгексадец-2-енил.

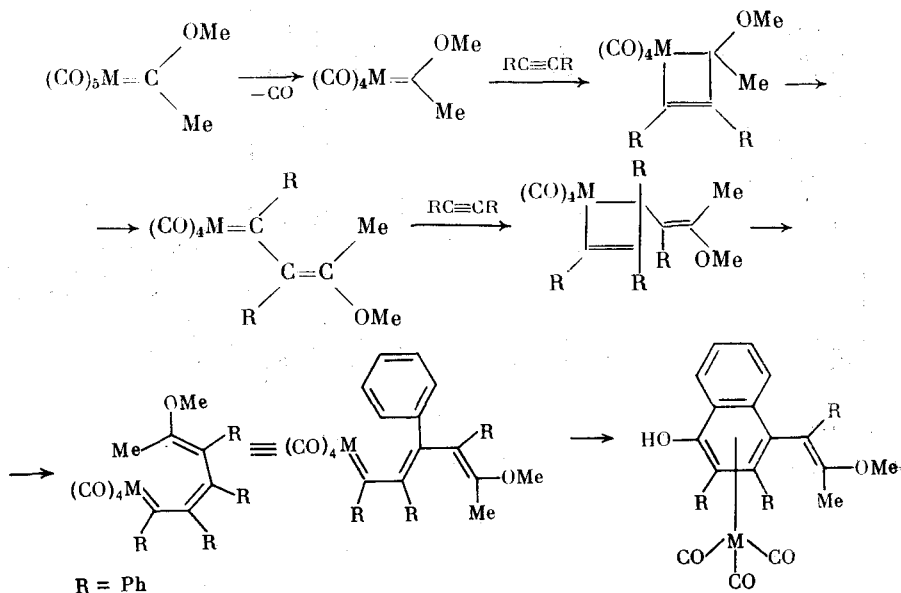
\*\* R<sup>2</sup> = CH<sub>2</sub>CH=C(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>.\*\*\* R<sup>3</sup> = CH<sub>2</sub>CH=C(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=C(Me)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>. $n = 2 \div 4$ ; R = H, Me

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

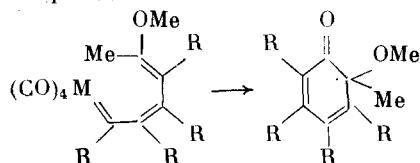
В ряде случаев [105, 106] хромтрикарбонильные комплексы  $\alpha$ -нафтолов образуются в реакциях с карбеновыми производными хрома, в которых у карбенового атома углерода отсутствует арильный заместитель:



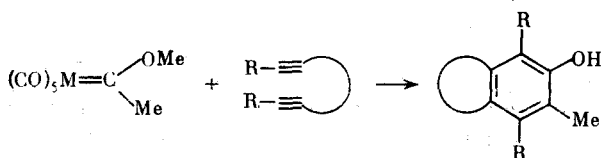
Совершенно очевидно, что в формировании нафталинового скелета участвует фенильная группа фенилацетилена. Полагают [105], что в отличие от [3+2+1]-механизма (см. с. 191) в данном случае реализуется [2++2+2+2]циклоприсоединение с участием двух молекул алкина:



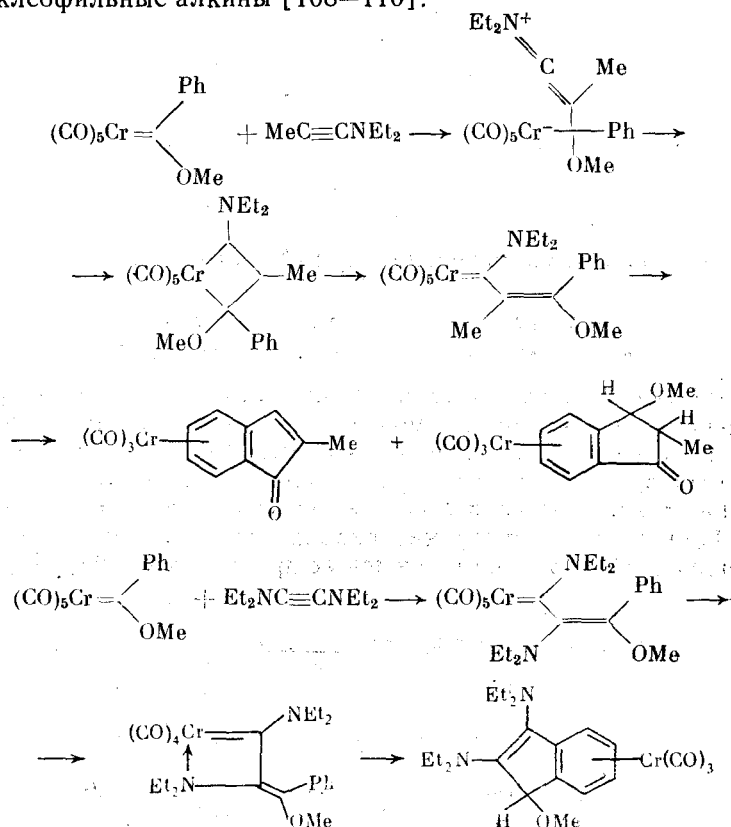
В случае  $\text{R} = \text{алкил}$  образуются не нафталиновые комплексы, а циклогексадиеноны, что объясняют [105] наличием двух изомеров у гекса-2,4-диенилиденового интермедиата:



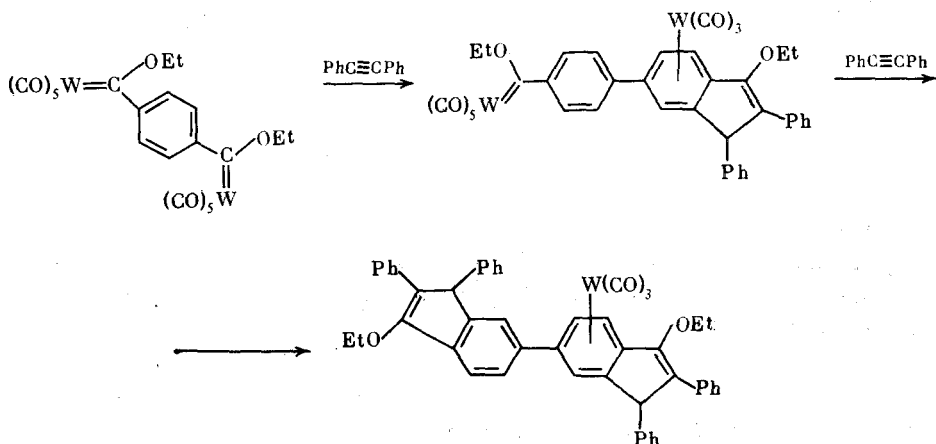
Реакции аннелирования с участием двух алкинильных фрагментов могут быть проведены во внутримолекулярном варианте [106]:



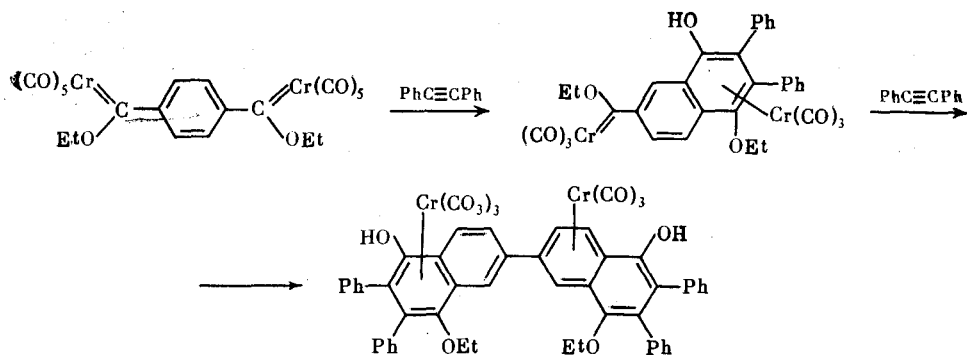
Так получают производные индена и нафталина [107]. Согласно [2] образование соединений с инденовым скелетом происходит внедрением алкина в связь металл-карбен, возможно, через четырехчленный металлациклический интермедиат. В таких реакциях участвуют, как правило, нуклеофильные алкины [108–110]:



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



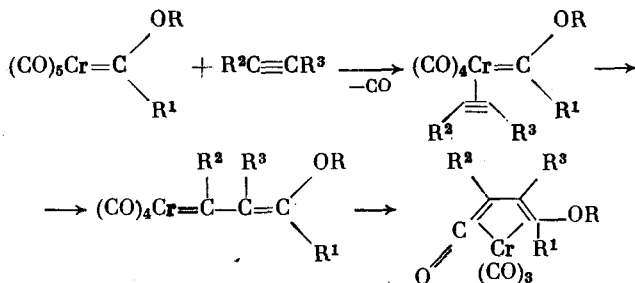
В случае хромового аналога образуется нафталиновый комплекс хрома [112]:



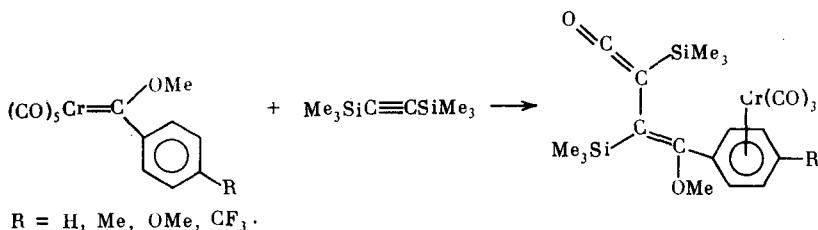
В отличие от вольфрама выделено  $\mu\text{-}\eta^6 : \eta^6$ -производное.

## 2. Образование ареновых комплексов из $\alpha$ -алкоксиаллилиденовых производных

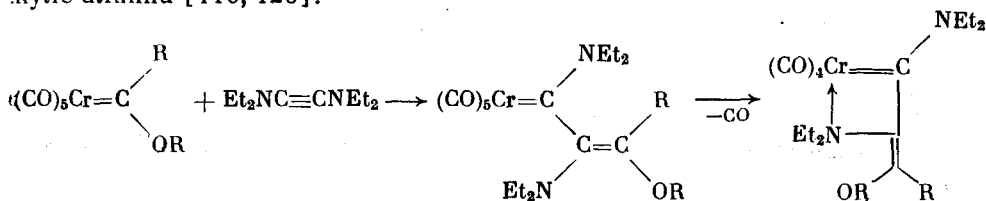
Как уже указывалось выше,  $\alpha$ -алкоксиаллилиденовые интермедиаты могут образовываться при взаимодействии алкинов с карбеновыми комплексами переходных металлов. Иногда [97, 105] это постулируется, но в ряде случаев, особенно для нуклеофильных алкинов [113–118], эти интермедиаты были выделены. Они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

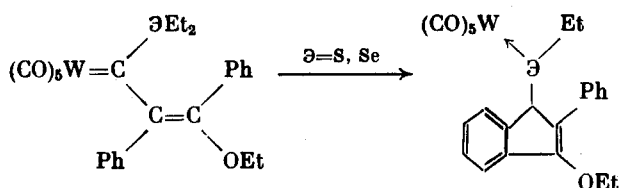


Действительно, в ряде случаев [97] такие кетены были выделены, например

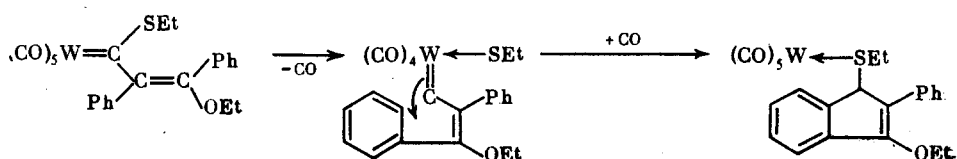


Другая реакция — внутримолекулярное замыкание цикла за счет координации атома металла с N-донорными группами, имеющимися в молекуле алкина [110, 120]:

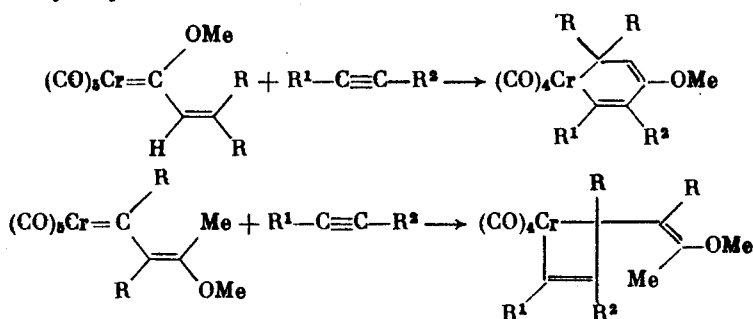




Последняя реакция выглядит необычно: ее можно представить схемой, одной из стадий которой является образование трехчленного металлациклического интермедиата. В дальнейшем этот металлацикл распадается за счет разрыва двойной связи металл—углерод карбенового лиганда, при этом происходит замыкание пятичленного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

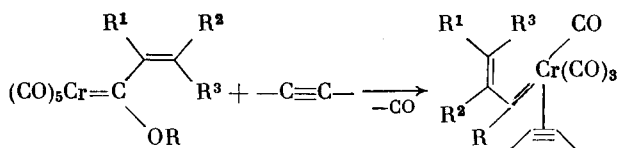


Возможно также образование «истинных» металлациклов с  $\sigma$ -связями металл—углерод [105, 121]:



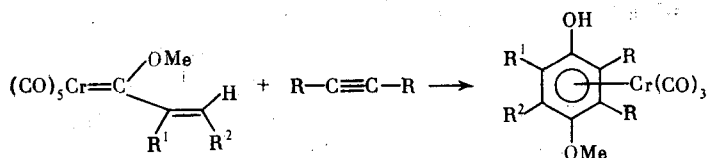
Интересно, что независимо от размера цикла в образующемся интермедиате в последних двух случаях был выделен один и тот же конечный продукт — 2-метокси-2-метил-3,4,5,6-тетразамещенный циклогекса-3,5-диенон, — хотя авторы [121] в случае шестичленного металлациклического интермедиата ожидали получить 3-метоксициклопентадиен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

Таким образом, все реакции  $\alpha$ -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  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  и  $\text{R}^3$ .

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

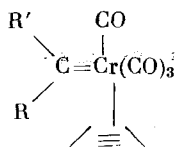


$R^1 = Me, H; R^2 = H, Me, Ph; R^1, R^2 = -(CH_2)_n$ , где  $n = 3, 4$ .

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

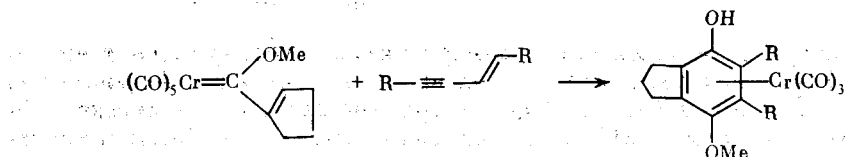
### 3. Образование ареновых комплексов из карбеновых производных с пятичленным циклом у карбенового атома углерода

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

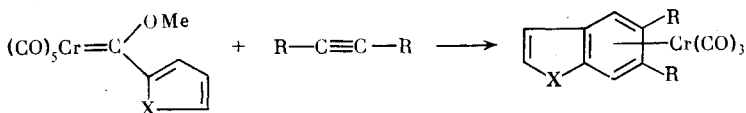


$R'$  — пятичленный цикл

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

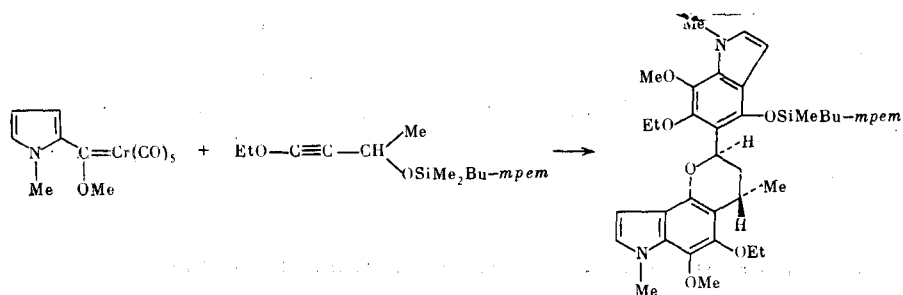


в процесс циклоприсоединения включается двойная связь  $C=C$  цикла, а не винилацетилена [125]. При  $R' = \alpha$ -пирролил [129],  $\alpha$ -фурил [127, 132] и  $\alpha$ -тиенил [127] аннелирование также протекает нормальным путем — образуются соответствующие бензолпроизводные гетероциклов:

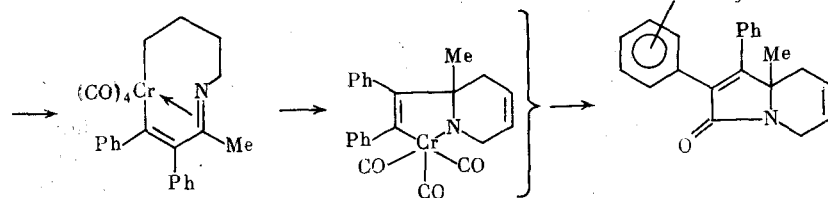
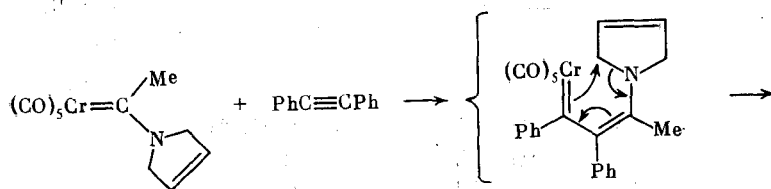
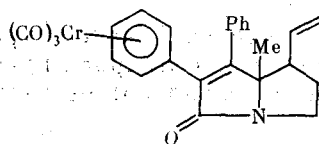
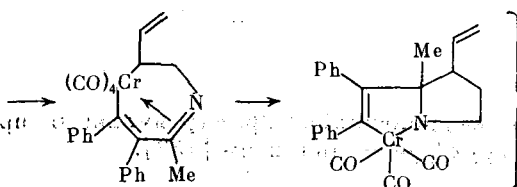
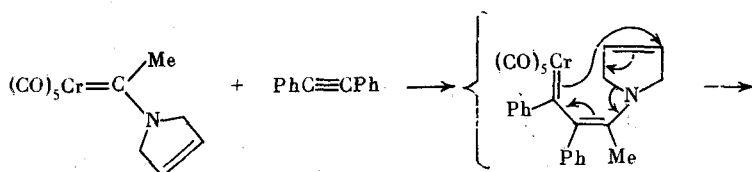


$X = O, S, NMe; R = H, Me, Et, EtO, COOMe, Bu, Ph$ .

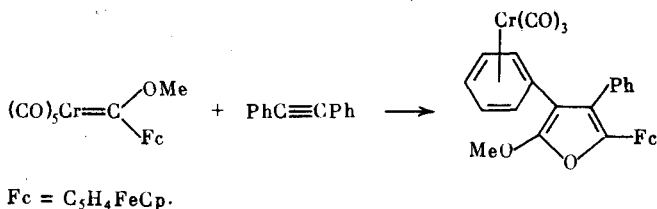
Однако имеются исключения. Например, взаимодействие  $\alpha$ -пирролилкарбенового производного хрома с 1-этокси-3-[диметил(*трет*-бутил)-силокси]бут-1-ином дает не ожидаемый индол, а его димер [128]:



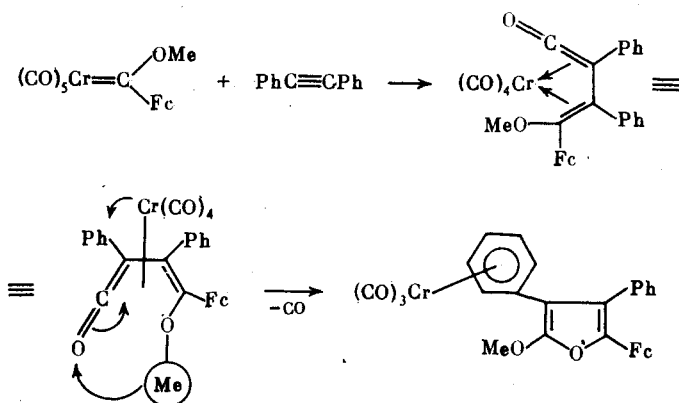
Аннелирование может происходить и за счет более удаленной кратной связи [130, 131]:



В случае  $\alpha$ -ферроценкарбенового комплекса образуется производное фурана [133]:



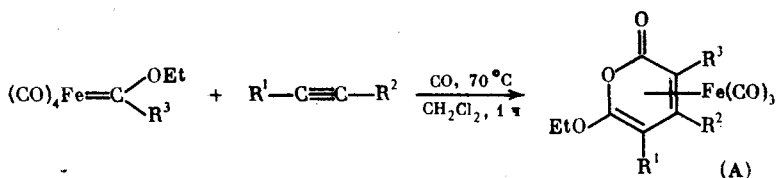
Возможно, реакция протекает через кетеновый интермедиат:



Строение образовавшегося ферроцилбензхромтенильного производного установлено рентгеноструктурным анализом [133].

#### 4. Образование $\alpha$ -пироновых комплексов железа

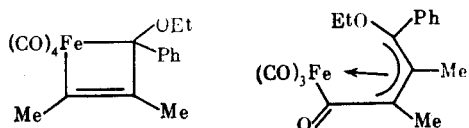
Взаимодействие алкилиденовых соединений железа с различными алкинами под давлением в атмосфере оксида углерода приводит (с высоким выходом) к комплексам железа с  $\alpha$ -пироновым лигандом [134]:



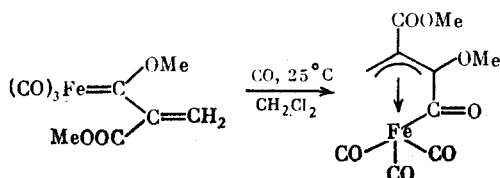
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Выход (A), %
Me	Me	Ph	89
Ph	H	Ph	74
Et	H	Ph	33
Ph	Ph	Ph	93
COOMe	Me	Ph	15
Me	Me	<i>mpem</i> -Bu	60
Ph	H	<i>mpem</i> -Bu	39
Me	Me	Bu	33

Строение полученных комплексов (A) установлено рентгеноструктурным анализом. Образование  $\alpha$ -пиронного 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 — металалициклическая и  $\pi$ -аллилацильная:

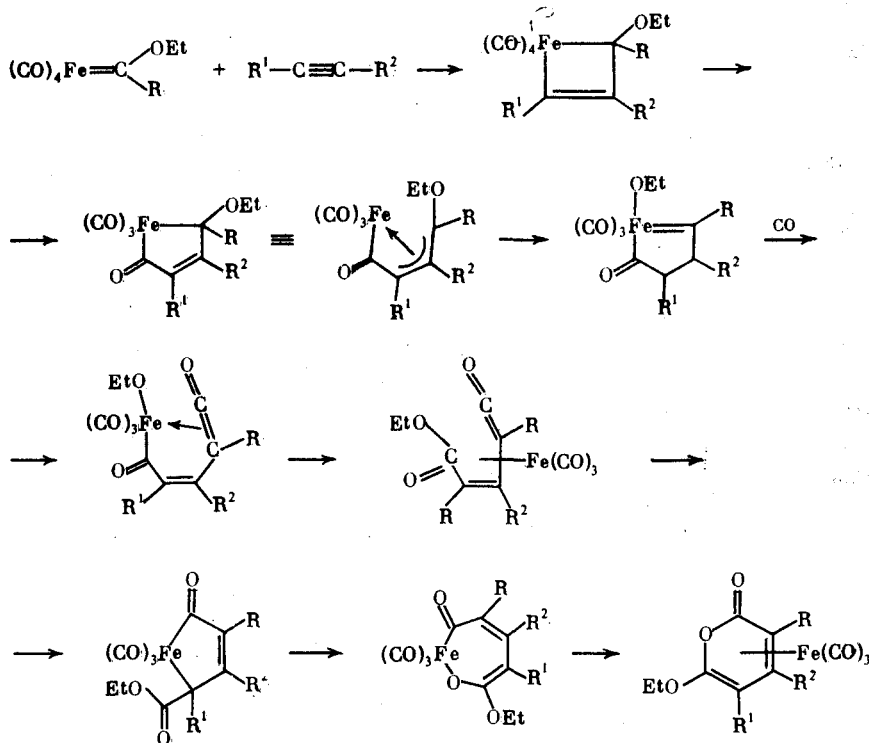




В пользу второго интермедиата свидетельствует факт образования  $\pi$ -аллильного комплекса при взаимодействии оксида углерода с (1-метокси-2-метоксикарбонилпроп-2-енилиден) трикарбонильным соединением железа [135, 136]:



Однако авторы [134] отдают предпочтение металакцическому интермедиату, так как в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  выделенного комплекса отсутствует сигнал ацильного атома углерода. Они предлагают следующую схему образования комплексов с  $\alpha$ -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  $[n+m]$ -циклоприсоединения, однако они не являются таковыми, а протекают несогласованно, включают типичные для химии  $\pi$ -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., Platzter N. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 287. P. C8.
9. Parlier A., Rudler H., Platzter 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., Shuterman 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. Paetrol 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. McGuize M. A., Hegedus L. S.//Ibid. 1982. V. 104. P. 588.
30. Hegedus L. S., McGuize M. A., Schultze 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., Sivavec 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., Sturges 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., Tumer S. U., Schnatter W. F. K.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1988. V. 110. P. 3334.
59. Herndon J. W., Tumer 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. Schubert 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., Achats 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., Staibinger 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., Mühlemeier 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., Mühlemeier J.//*Ibid.* 1982. B. 115. S. 1278.
99. Fischer H., Mühlemeier 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., Pruski 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; ПЖХим. 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., Tumer 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; ПЖХим. 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. Несмеянова АН СССР, Москва