

α -Металлоценилалкилирование

В.И.Боев, Л.В.Снегур, В.Н.Бабин, Ю.С.Некрасов

Липецкий государственный педагогический институт

398020 Липецк, ул. Ленина, 42, факс (0742) 24–1536

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук

117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

В обзоре обобщены и систематизированы экспериментальные данные по реакциям α -металлоценилалкилирования нуклеофильных реагентов. Эти реакции широко используются в синтезе различных производных металлоценов, многие из которых могут представлять практический интерес. Обсуждены преимущества и ограничения различных вариантов проведения таких реакций в гомогенных и гетерогенных условиях и предложены новые подходы для их эффективного осуществления.

Библиография — 160 ссылок.

Оглавление

I. Введение	677
II. α -Ферроценилалкилирование с помощью солей ферроценилалкиламмония и других ониевых соединений	678
III. Реакции α -галогеналкильных производных ферроцена с нуклеофильными соединениями	679
IV. Применение α -гидроксиалкил- и α -алкилметаллоценов в реакциях α -металлоценилалкилирования	680
V. α -Водородсодержащие производные металлоценов в реакциях α -ферроценилалкилирования	696
VI. О механизме реакций α -металлоценилалкилирования	696
VII. Заключение	698

I. Введение

Дициклопентадиенильные комплексы переходных металлов VIIIA подгруппы (металлоцены) и их производные сыграли важную роль в развитии химии π -комплексов переходных металлов.^{1–4} Большой интерес представляют реакции, протекающие с участием α -металлоценилкарбокатионов (МЦК), повышенная устойчивость которых обусловлена присутствием в α -положении к катионному центру электронодонорного металлоценильного фрагмента.⁵ С помощью этих реакций, которые мы назвали α -металлоценилалкилированием, можно получать различные α -металлоценилалкилсодержащие соединения, в том числе такие, которые не могут быть синтезированы другими методами.^{6,7}

Ранний этап развития этой области химии металлоорганических соединений (МОС) связан с разработкой методов α -ферроценилалкилирования солями триалкил(ферроценилметил)аммония, хлорметилферроценом и устойчивыми

солями α -ферроценилкарбокатионов, которые позволяли вводить ферроценилметильную FcCH_2 -группу[†] в молекулы различных органических и неорганических нуклеофильных соединений.³ Однако каждый из этих способов имеет принципиальные ограничения в выборе как ферроценосодержащей компоненты, так и нуклеофильного субстрата.

Более подходящими и разнообразными ферроценосодержащими реагентами в таких реакциях являются α -гидроксиалкилферроцены, из которых при действии минеральных или сильных карбоновых кислот легко генерируются соответствующие металлоценилкарбокатионы, взаимодействующие затем с нуклеофилами. Удивительно, но эти производные ферроцена до недавнего времени не находили широкого применения в реакциях α -ферроценилалкилирования за исключением некоторых частных случаев.^{8–11}

Ежегодные обзоры Роккета и Мара по ферроцену, публиковавшиеся в течение 20 лет в *Journal of Organometallic Chemistry* (первый обзор был опубликован в 1972 г., последний — в 1991 г.), содержали по 5–10 работ, посвященных ферроценилалкильным соединениям.¹² В монографии³ и в справочнике Гмелина¹³ имеются разделы по реакциям α -ферроценилалкилирования, в которых приведен обширный экспериментальный материал, полученный до 1979 г. Интерес к данным исследованиям не снижается и в настоящее время, что связано с разработкой теоретических аспектов строения и реакционной способности МЦК,¹⁴ а также с поиском удобных методов синтеза практически ценных ферроценосодержащих соединений.¹⁵ Целью настоящего обзора является анализ и обобщение результатов исследований реакций α -металлоценилалкилирования за последние 15 лет.

В.И.Боев. Доктор химических наук, заведующий кафедрой химии ЛГПИ. Телефон (0742) 24–2433.

Л.В.Снегур. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории механизмов химических реакций ИНЭОС РАН. Телефон 135–9221.

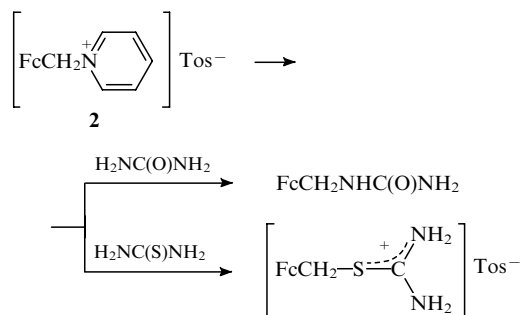
В.Н.Бабин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории.

Область научных интересов авторов: химия металлоорганических соединений.

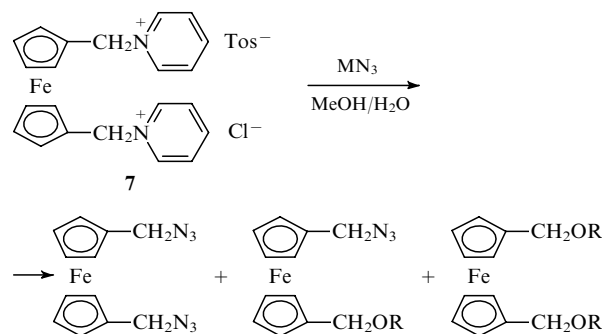
Ю.С.Некрасов. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Область научных интересов: химия металлоорганических соединений, физическая и компьютерная химия.

Дата поступления 10 октября 1996 г.

[†] Здесь и далее Mc — $\text{C}_5\text{H}_5\text{MC}_5\text{H}_4$, Fc — $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeC}_5\text{H}_4$, Rc — $\text{C}_5\text{H}_5\text{RuC}_5\text{H}_4$, Oc — $\text{C}_5\text{H}_5\text{OsC}_5\text{H}_4$.

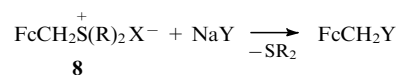


Соль **7** при взаимодействии с солями азотистоводородной кислоты MN_3 в водно-метанольной среде образует смесь продуктов N- и O-ферроценилалкилирования.²³



M = Na, NEt₄; R = H, Me.

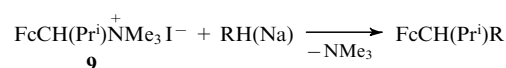
Достаточно эффективными ферроценилметилирующими реагентами оказались не только аммонийные (соединения **1**, **2**, **4**, **6**), но и сульфониевые соли **8**.²⁸ При взаимодействии с цианидом и азидом натрия они давали соответствующие продукты ферроценилметилирования с выходом 90–95%.²⁸



8

R = Me, Et, CH₂Ph; X = BF₄, ClO₄; Y = CN, N₃.

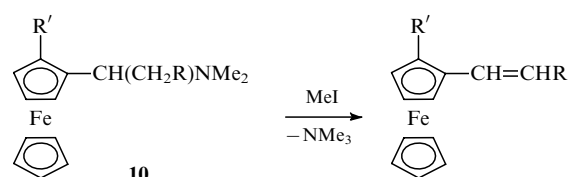
Необходимо отметить, что большинство солей — гомологов *N,N*-диметиламинометилферроцена типа $\text{FcCH}(\text{R})\text{N}^+\text{Me}_3\text{X}^-$ (R = Alk) — являются труднодоступными и термически нестабильными соединениями,^{29,30} поэтому они не нашли широкого применения в качестве ферроценилалкилирующих реагентов. Лишь в работе³¹ отмечено использование азида натрия и тиогликолевой кислоты в реакциях α-ферроценилалкилирования иодметилата **9**.



9

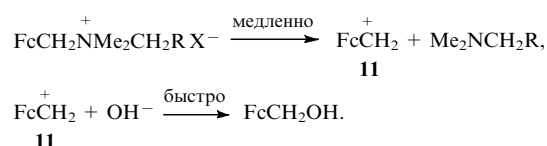
R = N₃, SCH₂COOH.

Соли *N,N*-диметиламиноэтилферроцена также оказались нестабильными и их не удалось выделить в чистом виде. Например, при взаимодействии аминов **10** с MeI в ацетоне образуются не соли аммония, а соответствующие замещенные винилферроцены.^{32,33}



R = H, Ph; R' = Alk, PPh₂, SiMe₃.

Исследование реакционной способности различных солей триалкил(ферроценилметил)аммония при взаимодействии с водой в щелочной, нейтральной и кислой средах показало,¹⁷ что гидролиз протекает по механизму *S_N1* с промежуточным образованием ферроценилметильного катиона **11** на стадии, определяющей скорость реакции.

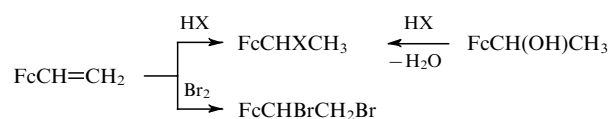


Кинетический изотопный эффект сольволиза иодида ферроценил-1,1-дидейтерометилтриметиламмония в воде составляет не более 10% при 80°C ($K_{\text{H}}/K_{\text{D}} = 1.06 \pm 0.04$), а активационные параметры реакции при 70–90°C близки к таковым для соли **1** ($\Delta H^\ddagger = 132.6 \pm 3.8$ кДж·моль⁻¹, $\Delta S^\ddagger = 54.0 \pm 2.1$ кДж·моль⁻¹·K⁻¹). Из этих данных сделан вывод о том, что в переходном состоянии α-углеродный атом в карбокатионе **11** связан как с атомом углерода пятичленного кольца ферроценовой системы, так и с атомом железа; переходное состояние фульвенового типа при этом не реализуется.³⁴

Таким образом, метод α-ферроценилалкилирования с использованием солей ферроценилалкиламмония широко применяется для синтеза многочисленных производных ферроценового ряда, однако его нельзя назвать универсальным, так как при этом удается получать с высокими выходами только ферроценилметильные соединения.

III. Реакции α-галогеналкильных производных ферроцена с нуклеофильными соединениями

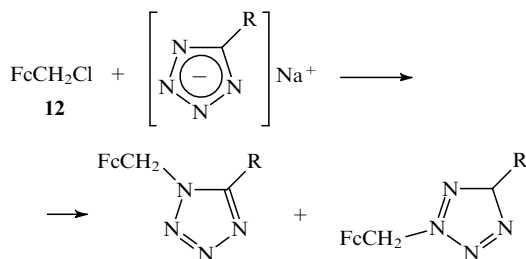
α-Галогеналкильные производные ферроцена являются нестабильными при комнатной температуре соединениями, которые не удается выделить в чистом виде. В работе³⁵ описано получение хлорметилферроцена (**12**) при пропускании HCl в эфирный раствор ферроценметанола (**13**) в присутствии безводного хлорида кальция, но не сообщаются ни процедура его выделения, ни его константы. При пропускании безводных галогеноводородов через раствор винилферроцена в пентане или α-гидроксиэтилферроцена в диэтиловом эфире в присутствии Al₂O₃ при –78°C были получены α-хлор- и α-бромэтилферроцены, а при взаимодействии брома с винилферроценом в тех же условиях образуется α,β-дибромэтилферроцен.³⁶



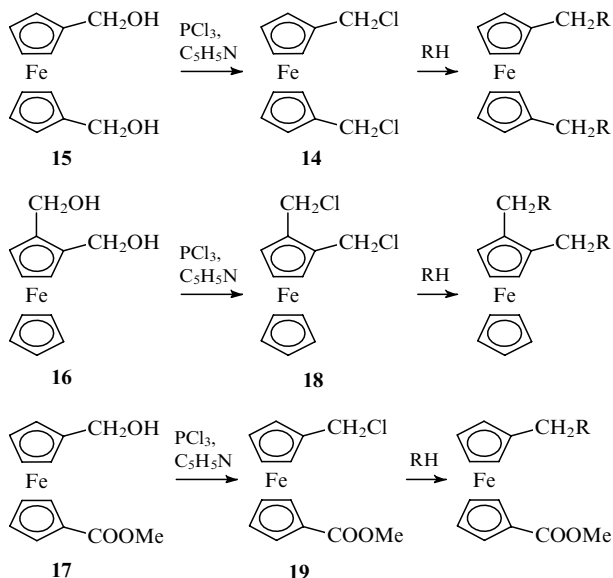
X = Cl, Br.

Однако все полученные соединения крайне нестабильны и могут сохраняться в течение нескольких дней лишь при низких температурах в вакууме, а в присутствии влаги легко гидролизуются.³⁶

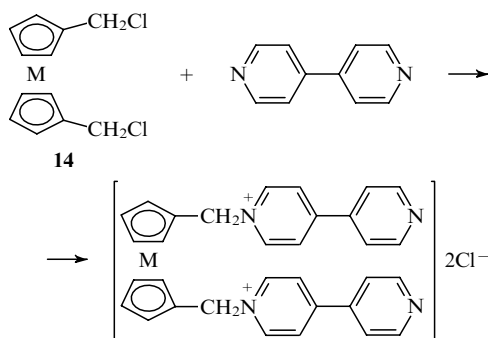
Хлорметил- и 1,1'-бис(хлорметил)ферроцен (**14**) образуются также при действии PCl₃ на ферроценметанол (**13**) и 1,1'-бис(гидроксиметил)ферроцен (**15**) в безводном ацетоне в присутствии пиридина при 0°C.^{37,38} Однако вследствие их нестабильности в реакциях α-ферроценилметилирования таких нуклеофильных соединений, как азид натрия,²³ мочевины,³⁹ натриевые соли 1,2,4-триазолов^{37,38} и тетразолов, они использовались без предварительного выделения. В последнем случае образуется смесь 1- и 2-изомеров.^{37,38}



Описаны^{40,41} реакции гидроксиметилпроизводных ферроцена **15–17** с PCl_3 в присутствии пиридина в безводном ТГФ. Образовавшиеся при этом хлорметилпроизводные **14, 18, 19** без выделения использовались в реакциях α -ферроценилалкилирования различных нуклеофильных субстратов — формамидомалоната, фенола, тиофенола, *N*-метиланилина и ацетилаcetона.

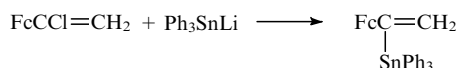


При взаимодействии дихлоридов типа **14** с 4,4'-бипиридином в ДМФА синтезированы соответствующие соли с выходами 80 и 39%.⁴²



$\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}.$

Реакция относительно стабильного α -хлорвинилферроцена с литийтрифенилстаннаном в смеси безводных ТГФ и диэтилового эфира приводит к 1-ферроценил-1-трифенилстанилэтилену с выходом 72%.⁴³



Метод α -ферроценилалкилирования с помощью галогеналкильных производных ферроцена не нашел широкого при-

менения из-за низкой стабильности α -галогеналкилферроценов.

IV. Применение α -гидроксиалкил- и α -алкенилметаллоценов в реакциях α -металлоценилалкилирования

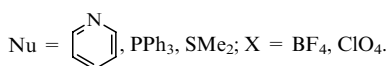
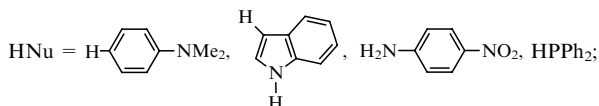
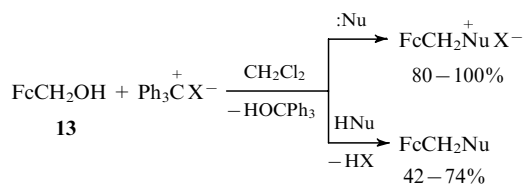
Синтетические возможности α -металлоценилалкилирования нуклеофильных соединений определяются прежде всего доступностью соответствующего металлоорганического компонента. α -Гидроксиалкилметаллоцены VIIIA подгруппы являются наиболее удобными и перспективными алкилирующими реагентами. Они синтетически доступны и обладают высокой стабильностью при комнатной температуре, а гидроксильная группа в определенных условиях может легко подвергаться нуклеофильному замещению. α -Алкенилпроизводные металлоценов также нашли применение в качестве алкилирующих реагентов. Реакции металлоценилалкилирования с помощью α -гидроксиалкилметаллоценов подразделяются на реакции O-, S-, C-, N-, P- и другие типы α -металлоценилалкилирования в зависимости от того, с какими химическими элементами образуется новая связь в результате замещения гидроксильной группы.

В настоящее время известно несколько методов получения α -гидроксиалкилметаллоценов.^{1–3, 7, 44–71} Хотя их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора, следует, однако, упомянуть стереоселективное восстановление металлоценилкетонов литийалюминийгидридом в присутствии оптически активных соединений.^{48–50} Полученные таким образом энантиомерные металлоценилсодержащие спирты при растворении в кислотах образуют оптически активные металлоценилкарбокатионы,⁴⁹ которые могут использоваться для синтеза хиральных производных металлоценов VIIIA подгруппы с помощью реакций α -металлоценилалкилирования. Заслуживает внимания метод получения хиральных ферроценовых спиртов, позволяющий синтезировать $\text{FcCH}(\text{OH})\text{R}$ с оптической чистотой более 95% и выходами 80–89%.⁷²

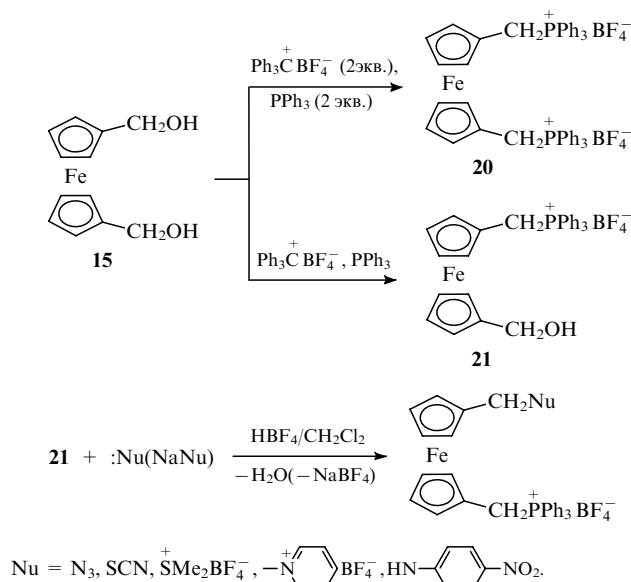
Можно выделить два методических подхода к α -металлоценилалкилированию^{3, 6, 7} спиртами и олефинами — реакции в гомогенных (ГС) и двухфазных системах (ДС).

1. Реакции в гомогенных системах

Универсальный метод α -ферроценилалкилирования в гомогенной системе заключается в действии солей трифенилкарбен при комнатной температуре на эквивалентную смесь α -гидроксиалкилферроцена и нуклеофила в полярном растворителе — безводном хлористом метиле.^{6, 73, 74} Этот метод оказался особенно удобным для синтеза различных ониевых солей, так как их легко можно отделить от неполярного побочного продукта реакции — трифенилметанола.^{73, 74} В случае неонных α -ферроценилалкильных соединений требуется хроматографическое разделение продуктов реакции.⁶



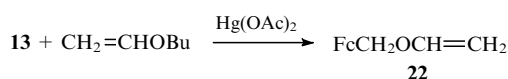
При взаимодействии диола **15** с трифенилфосфин в тех же условиях образуются различные продукты в зависимости от соотношения реагентов.⁶ При соотношении **15**: трифенилфосфин: тетрафторборат трифенилкарбения, равном 1:2:2, с количественным выходом получена бистрифенил-фосфониевая соль **20**, а при соотношении реагентов 1:1:1 с выходом 62% образуется монотрифенилфосфониевая соль **21**,^{6, 73} которая благодаря наличию гидроксиметильной группы была с успехом использована в синтезе гетероаннулярных дизамещенных ферроценов в условиях двухфазной системы жидкость – жидкость (см. раздел VI).



В отличие от ферроценметанолов **13** и **15**, α-гидроксипроизводные рутеноцена и осмоцена не реагируют с нуклеофильными реагентами при действии солей трифенилкарбения в тех же условиях.⁶ При этом образуются только известные продукты нуклеофильного замещения трифенилметанового ряда.

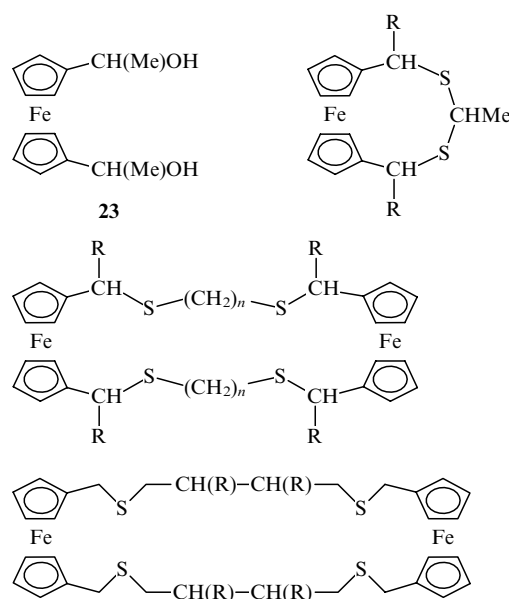
а. О-Алкилирование

Известны многочисленные примеры α-ферроценилалкилирования спиртов и фенолов по атому кислорода с помощью α-гидроксипроизводных ферроценов (см. работу³ и литературу в ней). Данные реакции легко протекают в присутствии каталитических количеств органических кислот (уксусной, трифторуксусной) или кислот Льюиса в органическом растворителе (спирты, CH₂Cl₂). Известен пример переэтерификации бутилвинилового эфира ферроценилметанолом в присутствии ацетата ртути с образованием винилферроценилметилового эфира **22**, который легко полимеризуется под действием катионных катализаторов.⁷⁵



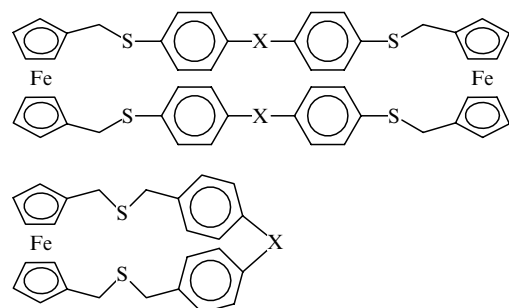
б. S-Алкилирование

Реакции α-гидроксипроизводных ферроценов с серосодержащими нуклеофильными реагентами исследованы достаточно подробно. Например, взаимодействие диола **15** или 1,1'-бис(α-гидроксиэтил)ферроцена (**23**) с дитиолами HSCH(R)CH(R)SH, HS(CH₂)_nSH в CH₂Cl₂ в присутствии трифторуксусной кислоты приводит к образованию ферроценофанов с мостиковыми атомами серы,⁷⁶ которые представляют интерес как лиганды-комплексообразователи.



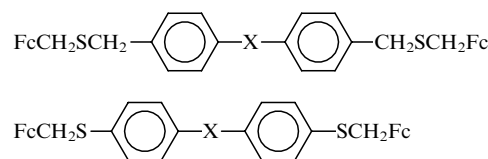
R = H, Me, Ph; n = 2, 3.

В аналогичных условиях при взаимодействии диола **15** с меркаптопроизводными (4-RC₆H₄)₂X, где R = SH, CH₂SH, а X = CH₂, O, образуются соответствующие парациклофаны.⁷⁷

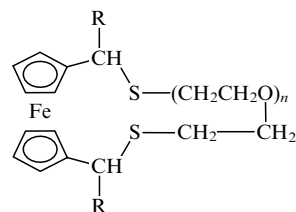


X = CH₂, O.

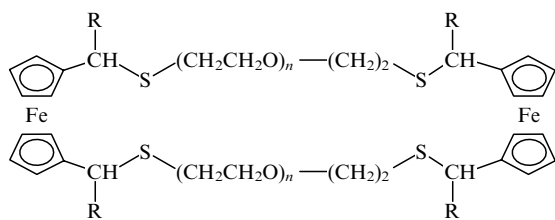
В реакции спирта **13** с теми же меркаптосоединениями при соотношении реагентов 2:1 получены линейные продукты S-ферроценилметилирования.⁷⁷



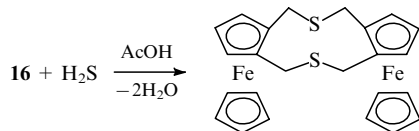
При взаимодействии диолов **15** и **23** с бисмеркаптоэфирами HS(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂SH (n = 2, 3) в смеси бензола и CH₂Cl₂ в присутствии CF₃COOH в условиях сильного разбавления образуются с высокими выходами моноядерные ферроценофаны.^{78, 79}



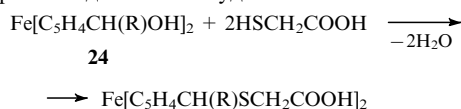
В более концентрированных растворах удается получить также и биядерные продукты, но с низкими выходами (5–7%).⁷⁹



Реакцией гомоаннулярного диола **16** с H_2S в уксусной кислоте синтезирован биядерный ферроцефан с выходом 87%.⁸⁰

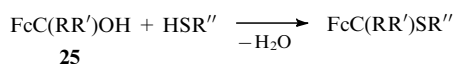


При взаимодействии гетероаннулярных ферроцендиолов **24** с тиогликолевой кислотой в CH_2Cl_2 в присутствии CF_3COOH с выходом 75–90% синтезированы 1,1'-бис-[(α -карбоксиметилтио)алкил]ферроцены. Они образуются в виде смеси стереоизомеров, разделить которые на энантиомеры методом ТСХ не удалось.⁸¹



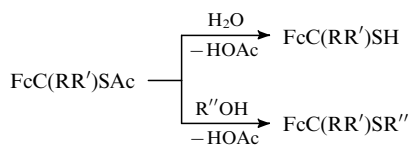
$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$.

Реакция α -гидроксиферроценпроизводных **25** с тиоферроном,⁸² $\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$ ⁸³ и тиоуксусной кислотой⁸⁴ в тех же условиях приводит к соответствующим продуктам S- α -ферроценилалкилирования с высоким выходом.



$\text{R} = \text{H}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Ph}; \text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph};$
 $\text{R}'' = \text{SPh}, \text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH}), \text{Ac}.$

Эфиры тиоуксусной кислоты $\text{FcC}(\text{RR}')\text{SAc}$, образовавшиеся в результате реакции, легко подвергаются гидролизу и алкохолизу, что позволяет с высокими выходами получать соответствующие тиолы и тиоэфиры.⁸⁴

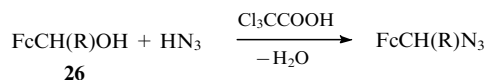


$\text{R}'' = \text{Me}, \text{Et}.$

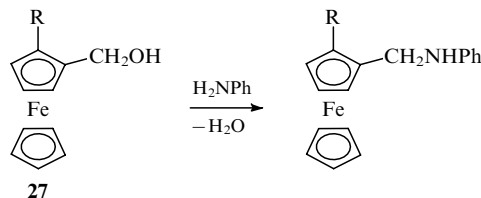
Изучение кинетики S- α -ферроценилалкилирования тиогликолевой кислоты при действии $\text{FcCH}(\text{Me})\text{OH}$ в CH_2Cl_2 в присутствии CF_3COOH показало, что процесс протекает в течение 20 мин при 20°C с энергией активации 83.04 кДж·моль⁻¹ (см.⁸⁵) и приводит к кислоте $\text{FcCH}(\text{Me})\text{SCH}_2\text{COOH}$. Авторы обнаружили промежуточное образование винилферроцена $\text{FcCH}=\text{CH}_2$. Его количество можно свести к минимуму, если проводить реакцию в интервале температур 20–30°C.

в. N-Алкилирование

Одним из первых примеров реакции N- α -ферроценилалкилирования был синтез ферроценилалкилазида при взаимодействии азотистоводородной кислоты в бензоле со спиртом **26** ($\text{R} = \text{Ph}$) в присутствии трихлоруксусной кислоты.⁸⁶



Впоследствии эта реакция была распространена на широкий круг азотсодержащих нуклеофилов.⁸⁷ Так, при взаимодействии анилина со спиртами **27** в водной среде с низкими выходами получены продукты N-ферроценилалкилирования.^{87,88} Бензиламин и пиперидин⁸⁸ в этих условиях оказались нереакционноспособными, что связывают с высокой основностью последних по сравнению с анилином.



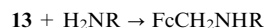
$\text{R} = \text{H}, \text{I}, \text{CH}_2\text{NHPH}.$

Нагревание эквимолекулярных количеств ферроценметанола **13** с анилином в AcOH при 130°C приводит к продуктам C-ферроценилметилирования в ароматическое ядро, что объясняется возможностью миграции ферроценилметильной группы от атома азота к ароматическому ядру при высокой температуре.⁸⁹

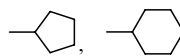


Действительно, при нагревании N-ферроценилметиланилина до температуры 130°C происходит перегруппировка с образованием указанных выше продуктов C-алкилирования с соотношением орто- и пара-изомеров 1.6:1. Однако если соотношение исходных реагентов спирта **13** и анилина равно 2:1, то в тех же условиях образуются только продукты ди- и моно-N-ферроценилметилирования — $\text{PhN}(\text{CH}_2\text{Fc})_2$ и PhNHCH_2Fc .⁸⁹

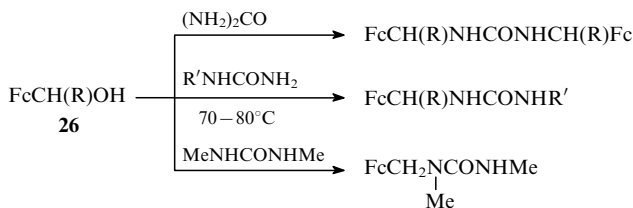
Исследование влияния кислотности среды на реакцию спирта **13** с различными аминами показало, что в случае алифатических аминов наибольшие выходы (до 97%) достигаются в уксусной кислоте при pH 5.2–4.9, а в случае ароматических аминов (выходы 70–95%) — в водно-метанольной среде при pH 7.9–9.7.^{10,90}



$\text{R} = \text{Bu}^t, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{Ph}, 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 2,4\text{-(NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3, \text{C(O)NH}_2,$



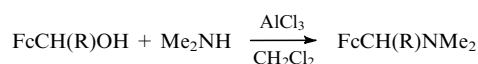
С высокими выходами (70–90%) осуществляется также N- α -ферроценилалкилирование мочевины и ее производных в уксусной кислоте с помощью спиртов **26**. Обычно алкилирование проходит по незамещенной аминогруппе, но в случае N,N'-диметилмочевины был выделен также продукт замещения по N-метиламиногруппе. При избытке спиртов **26** образуются продукты N,N'-ди- α -ферроценилалкилирования с невысокими выходами.⁹¹



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}.$

Разработан метод превращения α -гидроксиалкилферроценов в амины^{92–94} путем замещения гидроксильной группы

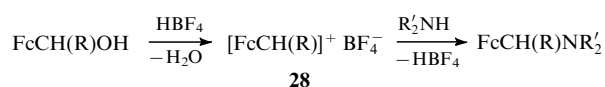
под действием диметиламина или тетраметилдиаминометана в присутствии уксусной кислоты или комплекса $\text{Me}_2\text{N} \cdot \text{AlCl}_3$ в CH_2Cl_2 .



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$.

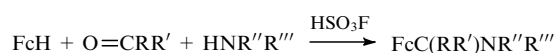
Однако образовавшиеся амины ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) при нагревании в AcOH расщепляются по Гофману, давая α -замещенные винилферроцены, которые в условиях реакции легко полимеризуются.⁹²

Другой метод получения α -ферроценилалкиламинов^{95,96} основывается на генерировании из α -ферроценилалканолов в сильных кислотах соответствующих α -ферроценилкарбокатионов, которые реагируют затем с аминами. Соли карбения в некоторых случаях удается выделить. Так, спирты **26** ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) в смеси диэтилового эфира и уксусного ангидрида при действии HBF_4 превращаются в соли карбения **28**, которые были выделены в индивидуальном состоянии.⁹⁵ Они легко взаимодействуют с аминами в CH_2Cl_2 , образуя α -ферроценилалкиламины.^{95,96}



$\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{Me}, \text{Et}$.

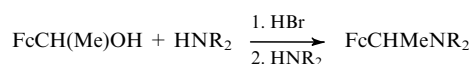
Херрман и Уги^{66,70} синтезировали большую серию α -ферроценилалкиламинов с использованием «трехкомпонентной» реакции ферроцена с карбонильным соединением и амином в смеси CCl_3COOH и AcOH в присутствии фторсульфоновой кислоты.



$\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Alk}, \text{Ph}; \text{R}'', \text{R}''' = \text{H}, \text{Alk}$.

Учитывая доступность исходных реагентов, эту реакцию можно рассматривать как простой, препаративный метод синтеза α -ферроценилалкиламинов, несмотря на невысокие выходы. Используя этот метод, авторы работы⁹⁷ получили хиральные α -ферроценилалкиламины, которые были применены в стереоспецифическом синтезе пептидов.

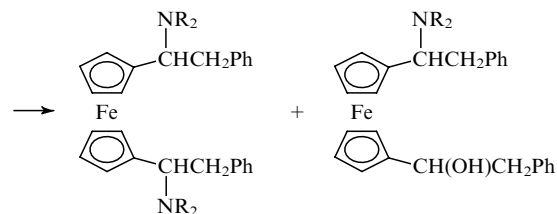
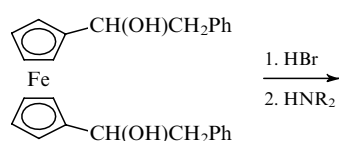
В результате последовательного взаимодействия α -гидроксиэтилферроцена с газообразным HBr в бензоле, а затем с аминами синтезированы соответствующие α -аминоэтилферроцены с выходами 60–85%.⁹⁸



$\text{R} = \text{Me}, \text{Pr}^i, \text{—} \langle \text{C}_6\text{H}_{11} \rangle \text{—}$.

Реакция с аммиаком приводит к смеси моно-, бис- и трис- α -ферроценилэтиламинов.⁹⁸

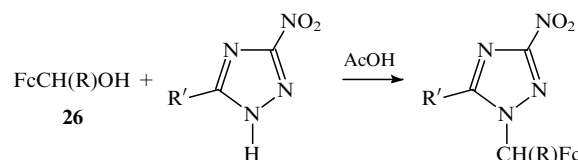
Взаимодействие 1,1'-бис(α -гидрокси- β -фенилэтил)ферроцена с избытком R_2NH в аналогичных условиях приводит к смеси продуктов: 1,1'-бис(α -амино- β -фенилэтил)ферроцену (выход 50–70%) и 1-(α -гидрокси- β -фенилэтил)-1'-(α -амино- β -фенилэтил)ферроцену (выход 15–30%).⁹⁹



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$.

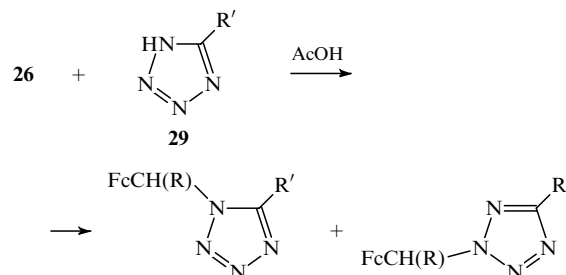
Интересно отметить, что реакция 1,1'-бис(α -гидроксиэтил)ферроцена (**23**) с HBr , а затем с диметиламином приводит к более сложной смеси продуктов — 1,1'-бис(α -диметиламиноэтил)ферроцену, 1-(α -диметиламиноэтил)-1'-винилферроцену и 1,1'-дивинилферроцену с выходами 35, 45 и 15% соответственно.⁹⁹ Авторы работ^{98,99} предполагают, что в указанных условиях из спиртов вначале образуются α -бром- или α, α' -дибромалкилферроцены, а затем происходит нуклеофильное замещение атома брома на аминогруппу.

Кроме аминов в реакцию N - α -ферроценилалкилирования легко вступают также азотсодержащие гетероциклические соединения, например, производные 1,2,4-триазолов¹⁰⁰ и тетразолов.^{100–102} Взаимодействие спиртов **26** с 3-нитро- и 3,5-динитро-1,2,4-триазолами в AcOH приводит к образованию соответствующих 1-замещенных триазолов с сильно колеблющимися выходами (12–57%).¹⁰⁰



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}; \text{R}' = \text{H}, \text{NO}_2$.

Продуктами реакции спиртов **26** с замещенными тетразолами **29** являются смеси изомерных 1- и 2- α -ферроценилалкилтетразолов,¹⁰⁰ соотношение которых зависит от природы как заместителя R' в гетероцикле, так и заместителя R в спиртах. В частности, увеличение объема заместителя R приводит к уменьшению выхода 1-изомера.



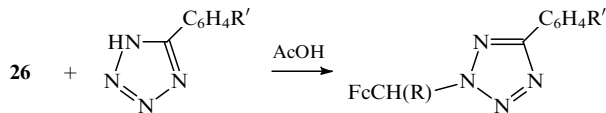
$\text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{NO}_2$.

При алкилировании производных тетразола **29** и 1,2,4-триазола диолами **15** и **23** в AcOH получены следующие результаты.¹⁰⁰ Из тетразола образуется смесь всех трех возможных изомеров (1,1'-, 2,2'- и 1,2'-); 5-метилтетразол дает два изомера (2,2'- и 1,2'-), а 5-нитротетразол — только 2,2'-дизамещенный изомер. В результате реакций 3-нитро- и 3,5-динитро-1,2,4-триазолов выделены лишь 1,1'-дизамещенные продукты α -ферроценилалкилирования.

Подробное изучение алкилирования тетразола α -гидроксиэтилферроценом в карбоновых кислотах¹⁰¹ показало, что в среде CF_3COOH 1- и 2-изомеры образуются в соотношении 2.4:1, тогда как при использовании AcOH их соотношение близко к 1:1. Эти различия в изомерном составе объясняются образованием в CF_3COOH протонированного тетра-

зола и, как следствие этого, протекания ферроценилалкилирования по другому механизму.¹⁰¹

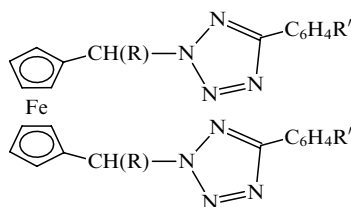
α -Ферроценилалкилирование 5-арилтетразолов в AcOH приводит лишь к 2-(α -ферроценилалкил)-5-арилтетразолам с выходом 80–85%, независимо от строения спиртов **26** и электронных свойств заместителей в фенильном ядре гетероцикла.¹⁰²



R = H, Me, Ph; R' = H, 3-Me, 4-Me, 4-Br, 4-OMe, 3-NO₂.

По мнению авторов работы¹⁰², реакционноспособными частицами в данной реакции являются тетразолат-анионы и α -ферроценилкарбокатионы, а селективность процесса определяется действием пространственных факторов в субстрате и в алкилирующем агенте.

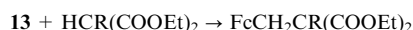
При алкилировании 5-арилтетразолов диолами **15** и **23** в тех же условиях образуются ферроценовые соединения, содержащие два тетразольных цикла со связью C–N в положении 2.¹⁰²



R = H, Me.

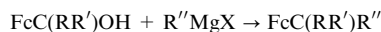
г. С-Алкилирование

Реакции α -гидроксиалкилферроценов с СН-кислотами в гомогенных системах осуществлены на небольшом числе примеров.¹⁰³ Наиболее изучены СН-кислоты с активированной метиленовой или метиновой группами. Так, при нагревании спирта **13** с диэтилмалонатом, его С-метил и С-фенил-производными в ДМФА с выходом 40–50% синтезированы соответствующие ферроценилметильные производные.¹⁰³



R = H, Me, Ph.

α -Гидроксиалкилферроцены взаимодействуют с магнийорганическими соединениями,¹⁰⁴ образуя многокомпонентную смесь. Следует отметить, что в этих условиях ни дифенил-, ни трифенилметанолы не реагируют с MeMgI.¹⁰⁴

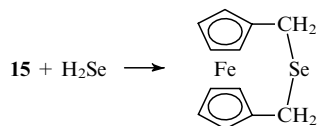


R = R' = Me, Ph; R = H, R' = CH=CHPh; R = H, R' = Ph;

R'' = Me, Et, X = Br, I.

д. Se-Алкилирование

Описано взаимодействие диола **15** с селеноводородом в AcOH в присутствии CF₃COOH, в результате которого с выходом 51% получен 2-селено[3]-1,1'-ферроценофан.¹⁰⁵



2. Реакции в двухфазных системах

Наиболее эффективно реакции α -гидроксиалкилметаллоценов с различными нуклеофильными соединениями протекают в двухфазных системах жидкость–жидкость (система А)¹⁰⁶ и жидкость–твердая фаза (система Б).^{73, 107} При использовании системы А реакция эквимолекулярных количеств α -гидроксиалкилметаллоценов и нуклеофильных субстратов проводится при комнатной температуре и интенсивном перемешивании в двухфазной системе: органический растворитель (CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂, CHCl₃, CCl₄, бензол) – водный раствор (45–70%) кислоты НХ (X = BF₄, ClO₄, I).^{106, 108} В этих условиях реакции протекают в основном на границе раздела двух фаз – органической, в которой находится гидрофобное металлоценосодержащее соединение (исходное и/или продукт реакции), и водной, где содержится кислота НХ и/или водорастворимые продукты реакции (NaX, KX, BrMgX и др.). При этом полярная гидроксильная группа металлоорганического субстрата, вероятно, оказывается экспонированной в водную фазу и доступной для протонирования, а металлоценовое ядро, напротив, оставаясь в органической фазе, не подвергается протонированию и окислению. Такая методика проведения α -ферроценилалкилирования, с одной стороны, позволяет создать в системе А на границе раздела фаз высокую кислотность среды (H₀ = –7 ÷ –9),¹⁰⁹ способствующую образованию в мягких условиях термодинамически стабильных МЦК,⁵ а с другой – значительно уменьшить вероятность окисления металлоценосодержащих субстратов, которое легко происходит в кислых средах.¹¹⁰ Очевидно, что это обусловлено малой возможностью контакта (за исключением границы раздела фаз) металлоценосодержащего компонента в органической фазе с кислотой НХ в водной фазе. Карбениевый реакционный центр и неполярная часть образовавшегося МЦК находятся в разных фазах. Поэтому может происходить эффективное взаимодействие карбениевого центра с соответствующим нуклеофильным реагентом и практически исключается возможность протекания других побочных превращений (перегруппировка, димеризация, полимеризация, образование простых эфиров и т.п.), характерных для МЦК.^{1–4}

При использовании системы Б^{73, 107, 111} проводят взаимодействие эквимолекулярных количеств α -гидроксиалкилметаллоценов с нуклеофильными реагентами в двухфазной системе органический растворитель (CH₂Cl₂, C₂H₄Cl₂, CHCl₃, бензол, ксилол) – твердая фаза (катиониты, цеолиты в Н-форме) при интенсивном перемешивании. В этом случае образование соответствующих МЦК может происходить только в адсорбционном слое на поверхности твердой фазы с последующим их взаимодействием с нуклеофильным субстратом. При этом, так же как и в системе А, протекание побочных превращений МЦК минимально.

Перечисленные преимущества и особенности проведения реакции α -металлоценилалкилирования в двухфазных системах А и Б позволяют существенно расширить круг как металлоценильных, так и нуклеофильных реагентов, вступающих в эти реакции, а также повысить выходы и чистоту получаемых продуктов, более того, осуществлять реакции металлоорганических соединений на воздухе и в водно-органических средах, а не в инертной атмосфере и в абсолютных растворителях.

С целью наиболее полного освещения и систематизации синтетического материала и удобства пользования им, значительная часть информации этого раздела приведена в виде таблицы, содержащих подробные сведения об исходных соединениях и реагентах, условиях проведения реакций, выходах и строении продуктов α -металлоценилалкилирования.

а. С- α -Металлоценилалкилирование

В двухфазных системах *A* и *B* в качестве нуклеофильных реагентов могут быть использованы слабые СН-кислоты, активированные ароматические, магнийорганические и ртутьорганические соединения, а также алкильные производные ферроцена. В этих реакциях были использованы разнообразные α -гидроксиалкилметаллоцены, производные VIIIA подгруппы (табл. 1), однако их структурные особенности в большинстве случаев лишь незначительно влияли на характер образующихся продуктов. Выбор нуклеофильных реагентов в основном определялся как их реакционной способностью, так и устойчивостью присутствующих в молекуле функциональных групп в условиях реакции.

В системе *A* α -гидроксиалкилметаллоцены (табл. 1) взаимодействуют¹⁰⁸ только с такими СН-кислотами, pK_a которых находятся в диапазоне значений 9–13.¹¹⁷ Соединения с менее подвижными атомами водорода ($pK_a = 16–21$),¹¹⁷ такие как бензилфенилкетон, ацетофенон, ацетон и флуорен, не реагируют в данных условиях.¹⁰⁸ Интересно, что в системах *A* и *B* не реагируют также фенол и α -нафтол.^{108, 112}

Взаимодействие α -гидроксиалкилметаллоценов с высоконуклеофильными ароматическими соединениями (табл. 1) в системах *A* и *B* происходит¹¹² хемоселективно в соответствии с основными закономерностями¹¹⁸ электрофильного замещения. При этом удается последовательно вводить в молекулы нуклеофильных соединений несколько одинаковых или различных металлоценилалкильных групп.

В описываемых условиях в реакцию металлоценилалкилирования могут вступать ртуть- и магнийорганические соединения. При этом направление реакции иногда сильно зависит от особенностей строения нуклеофила. Так, при действии на 1-броммагнийиндол спиртов **13** или $\text{CpRuC}_5\text{H}_4\text{CH(R)OH}$, в системе *A* образуются только продукты N- α -металлоценилалкилирования (табл. 2), а не С-алкилирования.¹¹² Магнийорганические соединения RMgBr с алкильными радикалами ($R = \text{Me, Et, CH}_2\text{Ph, CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) в системе *A* лишь разлагаются с выделением соответствующего углеводорода RH , не успевая прореагировать со спиртами.¹¹² Реакция данных спиртов с магнийорганическими соединениями, содержащими арильные радикалы, или реактивами Йоичи приводит к образованию, наряду с продуктами α -металлоценилалкилирования (табл. 1), продуктов разложения исходных реагентов (бензол, нафталин, фенилацетилен) с выходами 10–25%.¹¹² Кроме этого в реакции спирта **13** с реактивами Гриньяра образуется 2–3% 1,2-диферроценилэтана, а в реакции $\text{CpRuC}_5\text{H}_4\text{CH(Me)OH}$ — полимерные вещества в количестве 3–5%.¹¹²

Взаимодействие α -гидроксиалкилметаллоценов с ртутьорганическими соединениями R'HgBr в системе *A*, содержащей различные типы протонных кислот HX , в большинстве случаев приводит к продуктам α -металлоценилалкилдемеркурирования с сильно различающимися выходами (см. табл. 1).¹¹⁶ При этом также образуются побочные продукты: R'H , полимерные соединения и ртутьсодержащие металлоцены. Очевидно, что образование R'H происходит в результате конкурирующего протодемеркурирования исходных ртутьсодержащих соединений, которое в ряде случаев является основным направлением реакции. Установлено,¹¹⁶ что активность ртутьсодержащих субстратов в реакциях α -металлоценилалкилдемеркурирования падает симбатно снижению электроакцепторного характера радикалов R' в ряду $\text{CH}_2\text{CHO} > \text{CH}_2\text{C(O)Ph} > \text{CH}_2\text{C(O)Me} > \text{CH}_2\text{COOMe} > \text{Ph} > \text{Alk}$.

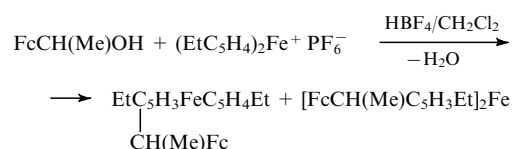
Максимальные выходы продуктов α -металлоценилалкилдемеркурирования достигались при использовании 56%-ной HI , а минимальные — в случае применения HCl , HClO_4 и HBF_4 .¹¹⁶ По-видимому, это объясняется специфической ролью иодид-иона, который благодаря высокой

нуклеофильности хорошо координируется по атому ртути, поляризуя связь C—Hg в исходном комплексе.¹²⁰ В результате увеличивается реакционная способность R'HgBr на заключительной стадии α -металлоценилалкилдемеркурирования.

Из сравнения выходов продуктов реакции броммеркурацетальдегида с различными α -гидроксиалкилметаллоцеными в двухфазной системе $\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{—HI}$ следует,¹¹⁶ что их активность изменяется в ряду $\text{FcCH}_2\text{OH} > [\text{FcCH(Me)OH}; \text{RcCH(Me)OH}] > \text{FcCH(Ph)OH} > \text{OcCH(Ph)OH}$. Данная закономерность, по-видимому, определяется увеличением пространственного экранирования гидроксигруппы. При этом природа атома металла не оказывает существенного влияния на выходы продуктов α -ферроценилалкилдемеркурирования.¹¹⁶

В отличие от α -гидроксиалкилферроценов¹¹⁵ аналогичные производные рутеноцена и осмоцена при взаимодействии с порошкообразной медью в системе *A* не образуют соответствующих производных 1,2-диметаллоценилэтана.⁶

В системе *A* удается провести алкилирование ферроцена и его гомологов — симметричных октаметил- и 1,1'-диэтилферроценов; при этом с высокими выходами образуются соответствующие биядерные диферроценилалканы.¹¹⁴ В этой системе алкилируется также соль 1,1'-диэтилферроцена:⁷



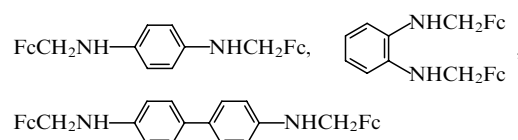
Без дополнительных данных трудно интерпретировать этот результат, однако можно предположить, что реакция будет идти в результате восстановления катиона ферроцена и последующего алкилирования образовавшегося диэтилферроцена по обычной схеме. Другой возможный вариант этой реакции может быть связан с внутримолекулярным электронным переносом в катионе метилферроценилкарбеня и последующим свободнорадикальным замещением в катионе 1,1'-диэтилферроцена.

б. N- α -Металлоценилалкилирование

В системах *A* и *B* осуществлены многочисленные реакции α -гидроксиметаллоценилпроизводных с разнообразными азотсодержащими нуклеофильными реагентами.^{6, 28, 46, 51, 73, 108, 112, 119, 121–124} Были синтезированы как неионные (табл. 2), так и ионные (табл. 3) металлоорганические соединения с высокими выходами. При этом в большинстве случаев не требовалось применения специальных методов очистки.

В отличие от мочевины (табл. 2), тиомочевина при взаимодействии со спиртом **13** в системе *A* дает лишь тиюруниевую соль $\text{FcCH}_2\text{S}^+ = \text{C}(\text{NH}_2)_2 \text{BF}_4^-$.¹⁰⁸

Ароматические бисамины (табл. 2) при взаимодействии с двумя эквивалентами спирта **13** и кислоты HX (система *A*) образовывали продукты N,N'-ди- α -ферроценилметилирования, которые были выделены в виде соответствующих солей (табл. 2). При действии на эти соли щелочью происходило отщепление кислоты HX с образованием свободных оснований.¹⁰⁸



В аналогичных условиях при действии двух эквивалентов спирта **13** на мочевины¹⁰⁸ и натриевую соль бензотриазола¹¹⁹

Таблица 1. Реагенты, условия проведения реакции C-α-металлоценилалкилирования и выход продукта реакции.

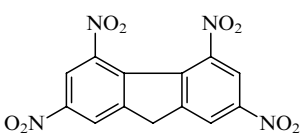
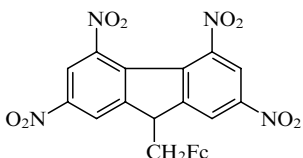
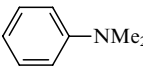
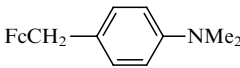
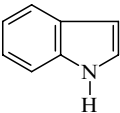
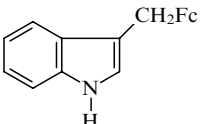
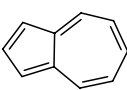
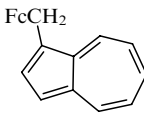
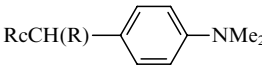
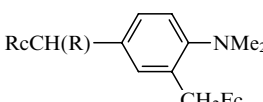
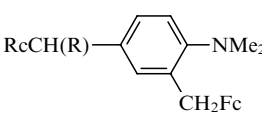
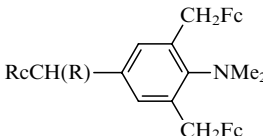
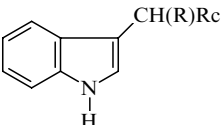
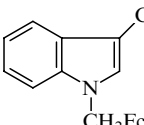
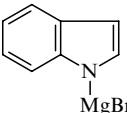
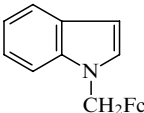
α-Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH ₂ OH	H ₂ C(COR) ₂	A (CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄)	30 30 120 120 120	FcCH ₂ CH(COR) ₂	100 (R = Me) 100 (R = Ph) 98 (R = C ₆ H ₄ OMe-4) 78 (R = C ₆ H ₃ (OMe) ₂ -2,4) 100 (R = C ₆ H ₂ (OMe) ₃ -3,4,5)	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	240		100	108
	H ₂ C(COMe) ₂ ^a	A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	120	(FcCH ₂) ₂ C(COMe) ₂	94	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	160		73	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	40		95	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	65		77	73
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	60		58 (R = Me) 53 (R = Ph)	112
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	120		62 (R = Me) 56 (R = Ph)	112
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	120		43 (R = Me) 45 (R = Ph)	112
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	10		83	112
ArMgBr		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	5	ArCH ₂ Fc	43 (Ar = Ph) 54 (Ar = 1-нафтил)	112
PhC≡CMgBr		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	15	PhC≡CCH ₂ Fc	62	112
BrMgC≡CMgBr		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	10	FcCH ₂ C≡CCH ₂ Fc	62	112

Таблица 1 (продолжение).

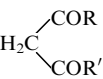
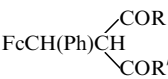
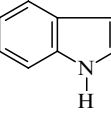
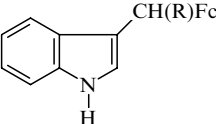
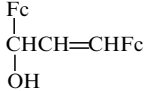
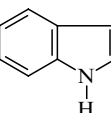
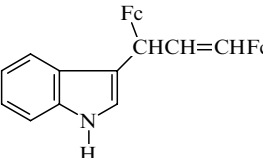
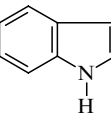
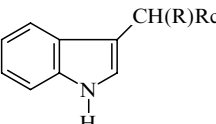
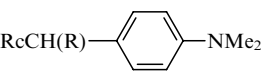
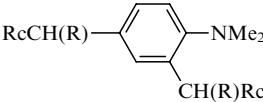
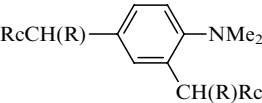
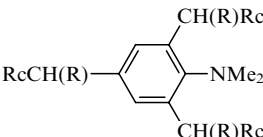
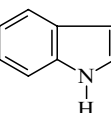
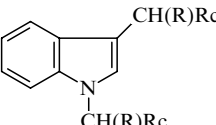
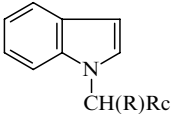
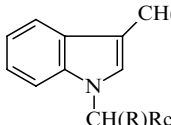
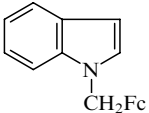
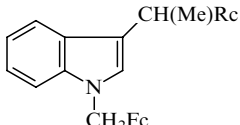
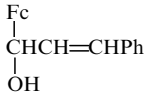
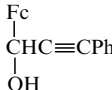
α -Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH_2OH	$\text{HCR}(\text{COR}')_2$	<i>Б</i> (C_6H_6 – Ca^{2+} – монтмо- рилонит)	120 ÷ 150	$\text{FcCH}_2\text{CR}(\text{COR}')_2$	70 ÷ 80 ($\text{R} = \text{H}, \text{NHCHO}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{OEt}$)	111
$\text{FcCH}(\text{R})\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}(\text{COR}')_2$	<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	30 45	$\text{FcCH}(\text{R})\text{CH}(\text{COR}')_2$	81 ($\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{OEt}$) 85 ($\text{R} = \text{Ph}, \text{R}' = \text{Me}$)	108
$\text{FcCH}(\text{Ph})\text{OH}$		<i>Б</i> (MeC_6H_5 или C_6H_6 – цеолиты NaA (5 Å) CaA (3 Å))	3600		56 ($\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) 65 ($\text{R} = \text{Me}, \text{R}' = \text{OEt}$) 60 ($\text{R} = \text{R}' = \text{OEt}$)	107 113 113
$\text{FcCH}(\text{R})\text{OH}$		<i>Б</i> (CH_2Cl_2 / катионит KY-2)	200 180		66 ($\text{R} = \text{Me}$) 77 ($\text{R} = \text{Ph}$)	73
$\text{FcCH}(\text{Me})\text{OH}$	FcH	<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	3	$\text{FcCH}(\text{Me})\text{Fc}$	60	114
	$(\text{C}_5\text{H}_4\text{Et})_2\text{Fe}$	<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	5	$[\text{C}_5\text{H}_3(\text{FcCHMe})\text{Et}]\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{Et})$ $[\text{C}_5\text{H}_3(\text{FcCHMe})\text{Et}]_2\text{Fe}$	54	114
	$(\text{C}_5\text{HMe}_4)_2\text{Fe}$	<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	5	$[\text{C}_5\text{Me}_4(\text{FcCHMe})]\text{Fe}(\text{C}_5\text{HMe}_4)$	50	114
		<i>Б</i> (CH_2Cl_2 / катионит KY-2)	92		66	73
$\text{RcCH}(\text{R})\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NMe}_2$	<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	60 90	$\text{RcCH}(\text{R})\text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ -4	72 ($\text{R} = \text{Me}$) 68 ($\text{R} = \text{Ph}$)	112
		<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	120 150		78 ($\text{R} = \text{Me}$) 72 ($\text{R} = \text{Ph}$)	112
		<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	120		57 ($\text{R} = \text{Me}$) 43 ($\text{R} = \text{Ph}$)	112
		<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	150		45 ($\text{R} = \text{Me}$) 38 ($\text{R} = \text{Ph}$)	112
		<i>А</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	150 180		64 ($\text{R} = \text{Me}$) 56 ($\text{R} = \text{Ph}$)	112

Таблица 1 (окончание).

α -Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
$RcCH(R)OH$		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	150 180		78 (R = Me) 71 (R = Ph)	112
$RcCH(Me)OH$		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	120		43	112
	ArMgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	15	ArCH(Me)Rc	45 (Ar = Ph) 37 (Ar = 1-нафтил)	112
$RcCH(R)OH$	PhC $\equiv$ CMgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	20	PhC $\equiv$ CCH(R)Rc	61 (R = Me) 46 (R = Ph)	112
$RcCH(Me)OH$	BrMgC $\equiv$ CMgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	20	RcCH(Me)C $\equiv$ CCH(Me)Rc	59	112
$FcCH(R)OH$		<i>A</i> Cu (CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄)	120 240	FcCH(R)–CH(R)Fc	72 (R = H) 70 (R = Ph)	115
$FcCH_2OH$		<i>B</i> Cu (CH ₂ Cl ₂ / катионит KY-2)	300	FcCH ₂ CH ₂ Fc	62	73
$FcCH(R)OH$	R'HgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HI)	120	FcCH(R)R'	6 (R = H, R' = Me) 8 (R = H, R' = Et) 21 (R = Me, R' = Ph) 33 (R = H, R' = CH ₂ Ph) 36 (R = Me, R' = CH ₂ COMe) 62 (R = H, R' = CH ₂ COPh)	116
	RHgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HI)	120	FcCH(R)CH=CHPh	46 (R = CH ₂ CHO) 38 (R = CH ₂ COPh)	116
	RHgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HI)	120	FcCH(R)C $\equiv$ CPh	28 (R = CH ₂ CHO) 26 (R = CH ₂ COPh)	116
$RcCH(R)OH$	R'HgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HI)	120	RcCH(R)R'	45 (R = Me, R' = CH ₂ CHO) 38 (R = Ph, R' = CH ₂ CHO) 38 (R = Me, R' = CH ₂ COMe) 42 (R = Ph, R' = CH ₂ COPh)	116
$OcCH(R)OH$	R'HgBr	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HI)	120	OcCH(R)R'	34 (R = Me, R' = CH ₂ CHO) 33 (R = Ph, R' = CH ₂ COMe)	116

^a Соотношение реагентов 2 : 1.

Таблица 2. Реагенты, условия проведения реакции N- α -металлоценилалкилирования в двухфазных системах и выход продукта реакции (неионные соединения).

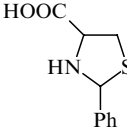
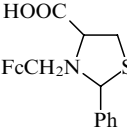
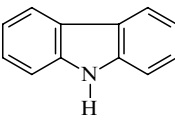
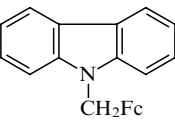
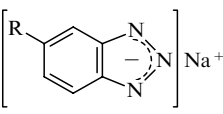
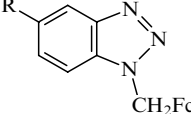
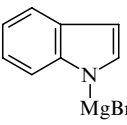
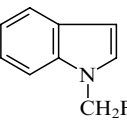
α -Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH ₂ OH	NaN ₃	A (CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄)	30	FcCH ₂ N ₃	83	108
	H ₂ NC ₆ H ₄ R-4	A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	30 30 30 60	FcCH ₂ NHC ₆ H ₄ R-4	29 (R = H) 18 (R = Me) 87 (R = Br) 96 (R = NO ₂)	108
	H ₂ NC(O)NH ₂	A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	30	FcCH ₂ NHC(O)NH ₂	81	108
	H ₂ NC(O)Me	A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	60	FcCH ₂ NHC(O)Me	37	108
	H ₂ NC(O)Me	B (CH ₂ Cl ₂ / катионит KY-2)	240	FcCH ₂ NHC(O)Me	84	73
	H ₂ NSO ₂ Ph	A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	90	FcCH ₂ NHSO ₂ Ph	70	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	60		49	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	15		96	108
		A (CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄)	15		96 (R = H) 85 (R = Me) 85 (R = Br) 85 (R = NO ₂)	7, 119
H ₂ N-Y-NH ₂		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	75 100 90	[FcCH ₂ NH ₂ ⁺ -Y-NH ₂ ⁺ CH ₂ Fc]2X ⁻	71 (Y = 1,2-фенилен) 90 (Y = 1,4-фенилен) 93 (Y = 4,4'-бифенилен)	108
FcCH ₂ NHC(O)NH ₂		A (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	60	FcCH ₂ NHC(O)NHCH ₂ Fc	78	6
		A (CH ₂ Cl ₂ / HClO ₄)	10		83	112
4-H ₂ NC ₆ H ₄ N=NPh		B (CH ₂ Cl ₂ / катионит KY-2)	240	4-FcCH ₂ NHC ₆ H ₄ N=NPh	96	73

Таблица 2 (продолжение).

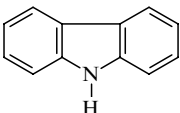
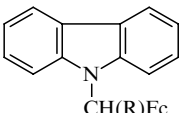
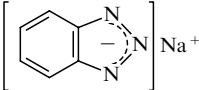
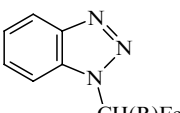
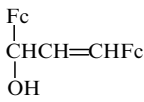
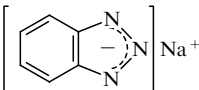
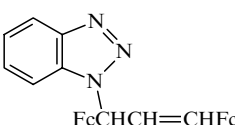
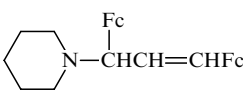
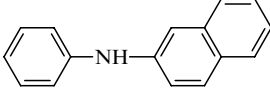
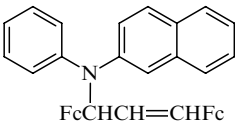
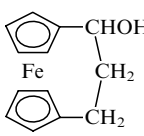
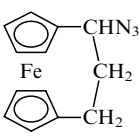
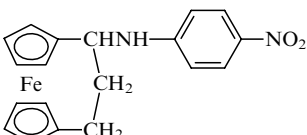
α -Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH(R)OH	HNPh_2	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	60	FcCH(R)NPh_2	92 (R = Me) 90 (R = Ph)	108
		<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HClO_4)	30		75 (R = Me) 64 (R = Ph)	108
		<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	5		96 (R = Me) 80 (R = Ph)	7, 119
	$\text{FcCH}_2\text{NHC(O)NH}_2$	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	60	$\text{FcCH}_2\text{NHC(O)NHCH(R)Fc}$	64 (R = Me) 61 (R = Ph)	6
	KSCN	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HX , X = BF_4 , ClO_4)	60	FcCH(NCS)CH=CHFc	64	46
		<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	1200		79	119
	HNEt_2	<i>B</i> (CH_2Cl_2 / катионит KY-2)	120	$\text{FcCH(NEt}_2\text{)CH=CHFc}$	71	73
		<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	140		70	73
	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Br-4}$	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	240	$\text{FcCH(NHC}_6\text{H}_4\text{Br-4)CH=CHFc}$	70	73
	NaN_3	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	150	$\text{FcCH(N}_3\text{)CH=CHFc}$	64	73
		<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	180		69	73
	NaN_3	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HClO_4)	30		84	6
	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{-4}$	<i>A</i> (CH_2Cl_2 / HBF_4)	60		92	6

Таблица 2 (окончание).

α -Гидрокси- алкил- металлоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	60		90	6
RcCH(R)OH		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄)	15		82 (R = Me) 76 (R = Ph)	112
		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	150 180		64 (R = Me) 56 (R = Ph)	112
	NaN ₃	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	30 20	RcCH(R)N ₃	91 (R = Me) 89 (R = Ph)	112
	H ₂ NPh	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	45 60	RcCH(R)NHPh	54 (R = Me) 55 (R = Ph)	112
	H ₂ NC ₆ H ₄ Br-4	<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	45 60	RcCH(R)NHC ₆ H ₄ Br-4	64 (R = Me) 51 (R = Ph)	112
		<i>A</i> (CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄)	60 120		71 (R = Me) 56 (R = Ph)	112

также получались продукты N,N'-ди- α -ферроценилметилирования по разным атомам азота. Эти же соединения были синтезированы с более высокими выходами при действии спирта **13** на соответствующие моно- α -ферроценилметилированные соединения в системе *A* (см. табл. 2, 3). При использовании в данных реакциях спиртов **26** получены⁶ несимметричные продукты N,N'-ди- α -ферроценилалкилирования мочевины: $\text{FcCH}_2\text{NHC(O)NHCH(R)Fc}$ (R = Me, Ph). Однако образование дизамещенных производных мочевины у одного и того же атома азота не наблюдалось, что, по-видимому, связано с пространственными затруднениями.

Сравнение выходов (табл. 2, 3) структурно-подобных продуктов реакции показывает, что в условиях системы *A* с увеличением объема заместителя у α -углеродного атома (от H до Ph) выходы монотонно снижаются, но они слабо зависят от природы металлоценового ядра.

В работах^{6,7} проанализирована взаимосвязь между основностью азотсодержащих соединений и их способностью подвергаться α -металлоценилалкилированию в системах *A* и *B*. В присутствии кислоты HX или катионита КУ-2 параллельно с металлоценилалкилированием азотсодержащего нуклеофильного соединения по атому азота может также происходить его протонирование.¹¹⁸ Поэтому основность нуклеофильного субстрата является одним из основных факторов, определяющих направление и степень протекания реакции металлоценилалкилирования.

Из анализа полученных результатов^{6,7} следует, что азотистые основания со значениями $\text{p}K_a > 7$ (аммиак, алифатические амины) в системе *A* не алкилируются. Происходит только их протонирование по атому азота с образованием с количественными выходами соответствующих солей. Соединения, у которых $\text{p}K_a$ находятся в интервале значений от 6 до 4, дают продукты N- α -металлоценилалкилирования с низкими выходами, в то время как выход солей составляет 80–85%. Азотсодержащие субстраты, $\text{p}K_a$ которых лежат в пределах значений от 4 до –6, легко реагируют с α -гидроксисалкилметаллоценами в системе *A*, давая с высокими, часто количественными, выходами (табл. 2, 3) соответствующие продукты N- α -металлоценилалкилирования. Соли при этом не образуются. И, наконец, чрезвычайно слабые азотсодержащие основания с $\text{p}K_a < -6$ (тринитроанилин, пентахлорпиридин) в системе *A* не вступают в реакцию металлоценилалкилирования.⁶

Следует отметить важную роль растворителя в этом процессе. Использование CH₂Cl₂ и подобных ему растворителей позволяет, с одной стороны, получать α -металлоценилкарбокатионы *in situ* в активной форме благодаря низкой донорной способности. С другой стороны, из-за малой растворимости CH₂Cl₂ в воде становится вероятным образование двухфазной системы, что предотвращает окисление продуктов металлоценилалкилирования, которые, как правило, находятся в органической фазе.

Таблица 3. Реагенты, условия проведения реакции N- α -металлоценилалкилирования в двухфазной системе А и выход продукта реакции (ониевые соединения).

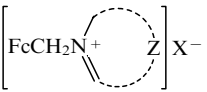
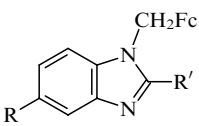
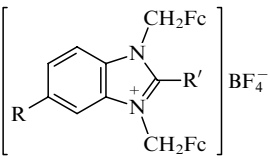
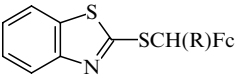
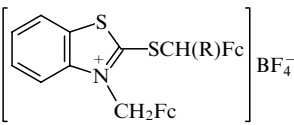
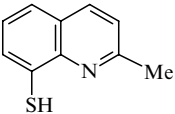
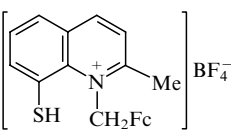
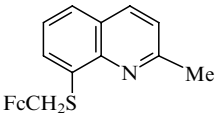
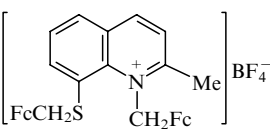
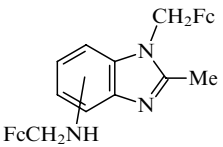
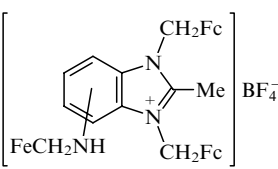
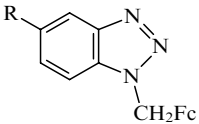
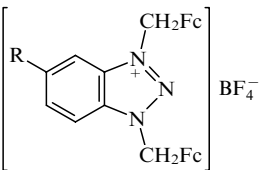
α -Гидрокси- алкилметал- лоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH ₂ OH		CH ₂ Cl ₂ / HX, X = BF ₄ , ClO ₄				
	пиридин		60	X = BF ₄	100	28
			15	ClO ₄	100	28
	2-метилпиридин		60	BF ₄	66	121
			30	ClO ₄	77	121
	3-метилпиридин		60	BF ₄	82	
	4-метилпиридин		60	BF ₄	37	6
	2-хлорпиридин		60	BF ₄	96	6
	3-хлорпиридин		60	BF ₄	100	6
	4-хлорпиридин		60	BF ₄	100	6
	2,3-дихлорпиридин		60	BF ₄	89	6
	2,5-дихлорпиридин		60	BF ₄	67	6
	хинолин		30	ClO ₄	100	28
	изохинолин		15	BF ₄	72	28
	лепидин		30	BF ₄	93	121
	2-метилбензоксазол		60	BF ₄	100	121
			30	ClO ₄	100	121
	2-метилбензотиазол		15	BF ₄	100	121
			15	ClO ₄	100	121
	гексаметилентетрамин		40	BF ₄	85	28
	ферроценальанилин		30	ClO ₄	97	28
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	15 40 40		68 (R = R' = H) 65 (R = NO ₂ , R' = H) 62 (R = NO ₂ , R' = Me)	122
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	60		82 (R = H) 74 (R = Me) 72 (R = Ph)	122
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	20		45	122
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	30		63	122
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	45		99	122
		CH ₂ Cl ₂ / HBF ₄	5		94 (R = H, Me, Br, NO ₂)	123

Таблица 3 (продолжение).

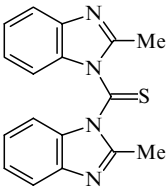
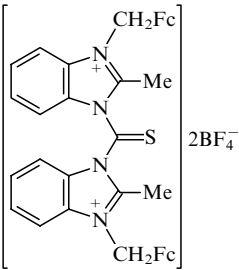
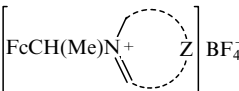
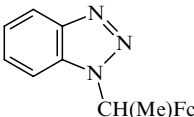
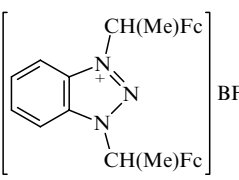
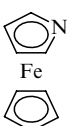
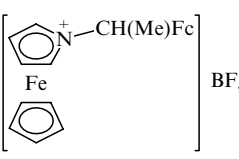
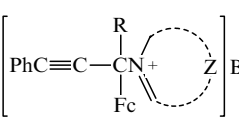
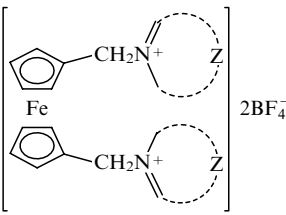
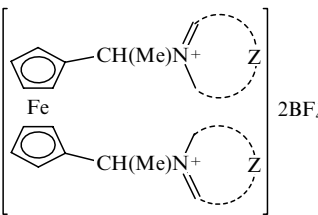
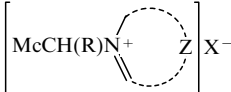
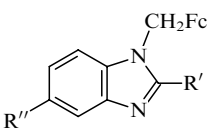
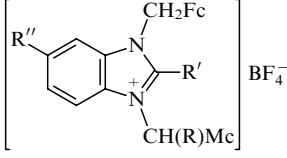
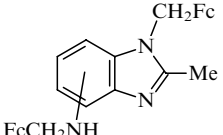
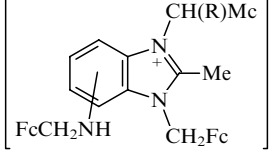
α -Гидрокси- алкилметал- лоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
FcCH_2OH		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	60		99	122
$\text{FcCH}(\text{Me})\text{OH}$	 пиридин, 2-метилбензотиазол, гексаметиленetetрамин	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	45 35 60		92 71 59	6, 28
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	5		94	123
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	5		93	123
$\text{PhC}\equiv\text{CC}(\text{R})\text{Fc}$ OH	 пиридин, гексаметиленetetрамин	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	60		22 56	51
$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_2\text{OH})_2$	 пиридин, 2-метил-5-трифтор- метилсульфонил- 1-этилбензимидазол	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	90 60		79 56	73
$\text{Fe}[\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}(\text{Me})\text{OH}]_2$	 1-ферроценилметил- бензотриазол, гексаметиленetetрамин	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/$ HBF_4	5 5		92 94	123

Таблица 3 (окончание).

α -Гидрокси- алкилметал- лоцен	Нуклеофил	Условия реакции	Время реакции, мин	Продукт	Выход, %	Ссылки
McCH(R)OH		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HX} (\text{X} =\text{BF}_4, \text{ClO}_4)$				
	пиридин,		60	$\text{X} = \text{BF}_4$	72 (Mc = Rc, R = Me)	124
	2-метилпиридин		90	BF_4	75 (Mc = Rc, R = Me)	
	4-метилпиридин		90	ClO_4	52 (Mc = Oc, R = Ph)	
	лепидин		120	BF_4	66 (Mc = Oc, R = Me)	
	2-метилбензоксазол,		45	ClO_4	75 (Mc = Rc, R = Me)	
	2-метилбензотиазол,		45	BF_4	72 (Mc = Oc, R = Me)	
	бензальанилин,		180	ClO_4	48 (Mc = Rc, R = Me)	
	ферроценальанилин		120	ClO_4	67 (Mc = Rc, R = Me)	
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HBF}_4$	30		100 (Mc = Rc, R = R' = Me, R'' = H)	6
			30		81 (Mc = Rc, R = Ph, R' = Me, R'' = H)	
			30		96 (Mc = Oc, R = R' = Me, R'' = H)	
			60		76 (Mc = Rc, R = R' = Me, R'' = NO2)	
			80		70 (Mc = Rc, R = Ph, R' = H, R'' = NO2)	
			60		74 (Mc = Oc, R = R' = Me, R'' = NO2)	
		$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{HBF}_4$	90		71 (Mc = Rc, R = Me)	6
			120		63 (Mc = Os, R = Ph)	

В системе *Б* при использовании 3–5-кратного избытка катионита КУ-2 легкому N- α -ферроценилалкилированию подвергаются как высокоосновные соединения — пиперидин, диэтиламин (табл. 2), так и низкоосновные — 4-броманилин, ацетамид.¹⁰⁴ В этом случае, благодаря избытку катионита КУ-2 на поверхности твердой фазы, происходит протонирование высокоосновных азотистых соединений и генерирование из α -гидроксиалкилферроценов соответствующих электрофильных интермедиатов, которые затем взаимодействуют с азотсодержащими субстратами. Смещение равновесия данной реакции в сторону образования продуктов алкилирования, по-видимому, происходит в результате эффективной десорбции более гидрофобных N- α -ферроценилалкиламинов с поверхности катионита в органическую фазу — хлористый метилен.

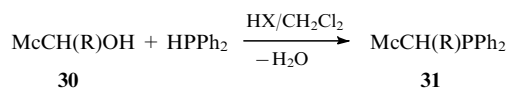
Таким образом, применение двухфазных систем *А* и *Б* позволяет осуществить N- α -ферроценилалкилирование широкого набора (см. табл. 2, 3) азотсодержащих нуклеофильных соединений в интервале изменения их pK_a более чем 15 единиц.

С целью синтеза биологически активных соединений недавно было проведено¹²⁵ α -ферроценилалкилирование нуклеиновых оснований, нуклеозидов и ДНК в системе *А*. В качестве алкилирующего агента использовался α -гидроксиэтилферроцен, с помощью которого удалось ввести в молекулы указанных субстратов α -ферроценилэтильные группировки. Анализ продуктов реакции свидетельствует о

том, что она протекает неоднозначно, однако на основании данных ИК- и ПМР-спектроскопии можно утверждать, что происходит N- α -ферроценилалкилирование по различным атомам азота гетероциклических оснований нуклеиновых оснований, нуклеозидов и ДНК.¹²⁵

в. Р- α -Металлоценилалкилирование

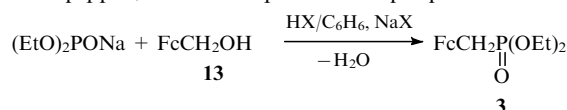
В работах^{6, 28, 46, 51, 73, 124, 126} исследованы реакции α -гидроксиалкилметаллоценов с различными типами фосфорорганических соединений в двухфазных системах *А* и *Б*. При этом установлено,⁶ что при взаимодействии эквимолекулярных количеств металлоценовых спиртов **30** с дифенилфосфином ($\text{pK}_a = -0.20$ ¹²⁷) в системе *А* в результате α -металлоценилалкилирования по атому фосфора с выходами 72–92% образуются тризамещенные фосфины **31**:



Mc = Fc, Rc, Oc; R = H, Me, Ph, CH=CHFc, C $\equiv$ CFc;
X = BF₄, ClO₄.

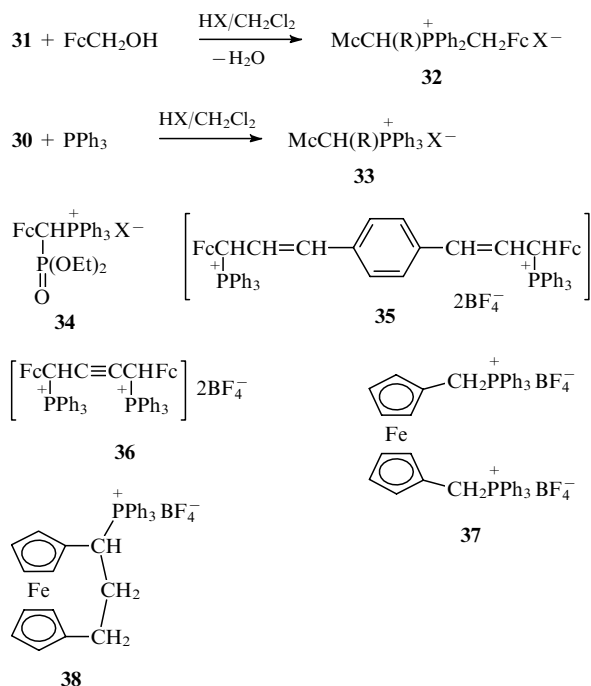
В отличие от дифенилфосфина, диэтилфосфит в системе *А* не взаимодействует со спиртами **30**,⁶ однако натриевая соль легко реагирует с ферроценметанолом **13** в двухфазной

системе бензол–водный раствор HX с образованием продукта Р-ферроценилметилирования — фосфоната **3**.⁶



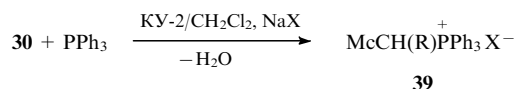
$\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$.

При взаимодействии третичных фосфинов **31** и трифенилфосфина ($\text{p}K_a = 2.67$)^{127, 28, 46, 51, 124} с различными α -гидроксиалкилметаллоценами в аналогичных условиях с выходами 60–100% были получены соответствующие α -металлоценилсодержащие фосфониевые соли **32–38**.^{6, 28, 46, 51, 124, 126}

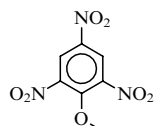


$\text{X} = \text{BF}_4, \text{ClO}_4$.

α -Металлоценилалкилирование трифенилфосфина легко протекает также и в системе *Б* в присутствии солей щелочных металлов NaX или KX ⁷³ с образованием соответствующих трифенилфосфониевых солей **39**.



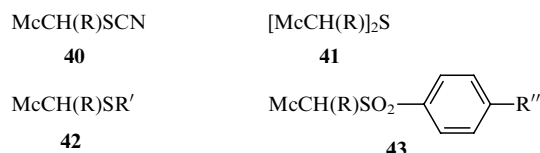
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{BF}_4, \text{ClO}_4$.



Необходимо отметить, что трифенилфосфониевые соли **33–38** и фосфонат **3** могут использоваться в качестве реагентов в реакциях Виттига и Хорнера¹²⁷ для синтеза непредельных соединений ряда металлоценов *VIII* подгруппы.^{46, 124, 126}

г. S- α -Металлоценилалкилирование

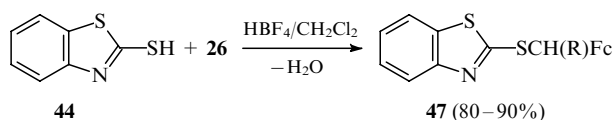
В отличие от SH -кислот и азотсодержащих соединений со связью N—H , соединения, содержащие группу SH , в двухфазных системах *А* и *Б* не реагируют с α -гидроксиалкилметаллоценами.⁶ Однако при взаимодействии спиртов **30** с роданидом, сульфидом, метантиолятом, *N,N*-диэтилдитиокарбаматом, тиофенолятом и аренсульфонатом натрия в системах *А* и *Б* с выходами 60–90% образуются S- α -металлоценильные соединения **40–43**.^{73, 108, 112}



$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH=CHFc}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C(S)NEt}_2$; $\text{R}'' = \text{H}, \text{Me}$.

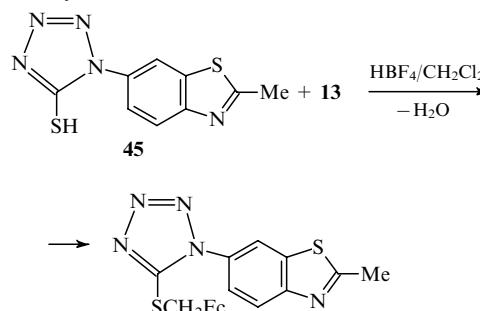
Методом ИК-спектроскопии установлено, что в ходе реакции с роданидом натрия продукты перегруппировки роданидов **40** — соответствующие изотиоцианаты — не образуются.⁶

Бифункциональные нуклеофилы **44–46**, содержащие в качестве реакционных центров одновременно атомы азота и серы, в реакциях α -ферроценилалкилирования со спиртами **26** в системах *А* и *Б* образуют продукты как N- так и S-алкилирования.¹²² Ферроценилалкилирование 2-меркаптобензотиазола (**44**) и 2-меркаптобензимидазола при действии эквимолекулярных количеств спирта **26** и HBF_4 осуществляется по атому серы меркаптогруппы.^{7, 122}

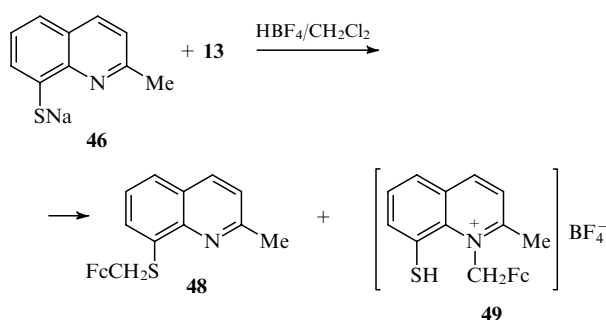


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$.

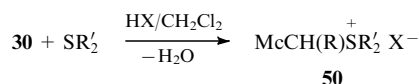
Аналогичная реакция S- α -ферроценилалкилирования протекает и при действии ферроценметанола **13** на 2-метил-6-(5-меркапто-1-тетразолил)бензотиазол (**45**), но в более жестких условиях.¹²²



При взаимодействии эквимолекулярных количеств натриевой соли 2-метил-8-меркаптохинолина (**46**), спирта **13** и HBF_4 образуется смесь продуктов ферроценилметилирования как по атому серы (соединение **48**) так и по атому азота (соединение **49**).¹²²



Взаимодействие сульфидов со спиртами **30** в системе *А* приводит к S- α -металлоценилалкилсульфониевым солям **50** с выходами 50–100%.^{28, 51, 124}

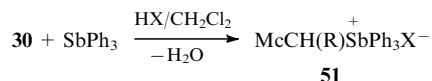


R' = Me, Et, CH₂Ph; X = BF₄, ClO₄.

Выше уже отмечалось, что соли **50** оказались, подобно солям триалкилферроценнилметиламмония, эффективными α-металлоценилалкилирующими реагентами.^{28, 124}

д. Sb-α-Металлоценилалкилирование

В работе⁶ описано α-металлоценилалкилирование спиртами **30** трифенилсурьмы в двухфазной системе *A*. При этом образуются трифенилстибониевые соли **51**.

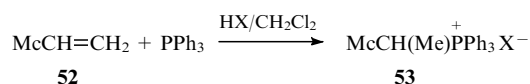


Mc = Fc, Rc, Oc; R = H, Me.

Оказалось, что выходы трифенилстибониевых солей **51**, в отличие от трифенилфосфониевых, в значительной мере зависят как от объема заместителей R у α-углеродного атома, так и от объема атома металла в металлоценовом остоле. При увеличении пространственных затруднений выходы уменьшаются от 74 до 17%,⁶ а для гидроксипроизводных рутеноцена и осмоцена в случае R = Ph трифенилстибониевые соли вообще не образуются.⁶

е. α-Металлоценилалкилирование винилметаллоценами

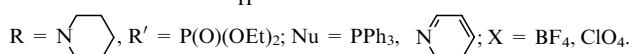
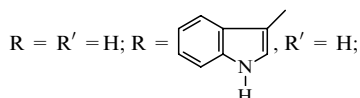
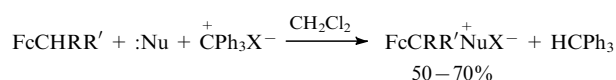
Подобно α-гидроксиалкилметаллоценам, винилпроизводные ферроцена, рутеноцена и осмоцена **52** также с успехом используются в реакциях α-металлоценилалкилирования^{6, 115, 124} для синтеза тех же продуктов. Например, из винилферроцена в системах *A* и *B*,¹¹⁵ в присутствии порошкообразной меди получен 2,3-диферроценнилбутан с выходом 70–72%, а взаимодействие алкенов **52** с трифенилфосфином в системе *A* приводит к соответствующим трифенилфосфониевым солям **53** с выходами 80–95%.^{6, 124}



X = BF₄, ClO₄.

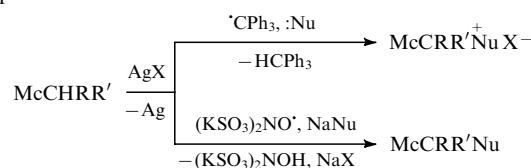
V. α-Водородсодержащие производные металлоценов в реакциях α-ферроценнилалкилирования

В работах^{6, 74, 128} предложены новые методы α-металлоценилалкилирования нуклеофильных субстратов с использованием в качестве алкилирующих агентов α-водородсодержащих производных металлоценов. Так, при действии солей трифенилкарбен на эквимольную смесь α-водородсодержащих производных ферроцена и нуклеофила в безводном хлористом метиле с высокими выходами образуются соответствующие продукты α-ферроценнилалкилирования и трифенилметан.^{6, 128}

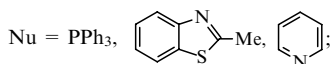


Однако α-водородсодержащие производные рутеноцена и осмоцена в данных условиях оказались нереакционноспособными.⁶

Более универсальный метод α-металлоценилалкилирования нуклеофильных соединений с применением α-водородсодержащих производных металлоценов VIIIA подгруппы был предложен в работе.⁷⁴ Суть метода заключается в том, что сначала на α-водородсодержащие производные металлоценов действуют окислителями (AgClO₄, AgBF₄, FeCl₃) в безводном хлористом метиле, а затем к продуктам окисления добавляют эквимолекулярную смесь стабильного радикала (трифенилметильного или соли Фреми¹²⁹) и нуклеофильного субстрата. В результате этого с высокими выходами образуются продукты замещения α-атома водорода на нуклеофил. В случае применения соли Фреми (KSO₃)₂N–O• и анионных нуклеофилов (NaNu) вторую стадию процесса проводят в двухфазной системе CH₂Cl₂–H₂O при интенсивном перемешивании и комнатной температуре.^{6, 74}



Mc = Fc, Rc, Oc; R = R' = H; R = H, R' = Me; R = H, R' = Ph;

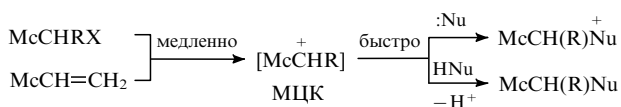


Nu[–] = CN[–], N₃[–], PhS[–], PhO₂S[–]; X = BF₄, ClO₄.

Наряду с целевыми продуктами, были выделены также трифенилметан (выход 86–94%) или калиевая соль дисульфоната гидроксилamina (выход 80–90%).

VI. О механизме реакций α-металлоценилалкилирования

Из анализа литературных данных^{3–11} следует, что все реакции α-металлоценилалкилирования протекают через стадию образования термодинамически устойчивых^{3, 5} α-металлоценилкарбокатионов, механизм возникновения которых зависит как от природы исходных субстратов, так и от условий проведения реакции. α-Металлоценилкарбокатионы достаточно быстро взаимодействуют с нуклеофильными реагентами, давая продукты α-металлоценилалкилирования. По мнению ряда исследователей,^{3, 8, 10, 17} механизм данных реакций может быть классифицирован как S_N1.



X = ⁺NMe₃, ⁺SMe₂, Hal, OH; Mc = Fc, Rc, Os.

К сожалению, до настоящего времени не проведены специальные кинетические исследования, подтверждающие образование МЦК как кинетически независимых частиц, лежащих на координате реакции. Вместе с тем в ряде работ представлены косвенные экспериментальные данные, совокупность которых свидетельствует в пользу механизма S_N1.

В частности, многочисленными опытами^{6, 7} установлено, что реакции α-металлоценилалкилирования в двухфазных системах *A* и *B* могут протекать только на границе раздела фаз с высокой кислотностью среды (H₀ ≈ –7 ÷ –9).¹⁰⁹ Именно в этих условиях легко происходит генерирование металлоценилкарбокатионов из α-гидроксиалкил- и α-алке-

нилметаллоценов.^{3,5} При этом атака протона должна происходить по атому кислорода гидроксигруппы или по двойной связи как наиболее нуклеофильным центрам указанных субстратов.

Возможна также атака протона по атому металла металлоценового фрагмента, так как известно,^{1,3} что ферроцен, рутеноцен и осмоцен способны протонироваться в определенных условиях. Однако, как было установлено в работе⁶, эти металлоцены при действии водного раствора кислоты HX ($X = BF_4, ClO_4$) или катионита КУ-2 в системах *A* и *B* практически не изменяются (по данным УФ- и ПМР-спектров), а в присутствии нуклеофильных реагентов образуются лишь соли последних. Кроме того, как отмечалось выше, металлоценовое ядро в двухфазных системах находится в органической фазе и мало доступно для протонов. Поэтому первоначальную атаку протона по атому металла как потенциальному центру основности в металлоорганических субстратах, применяемых в двухфазных системах *A* и *B*, по-видимому, можно исключить.

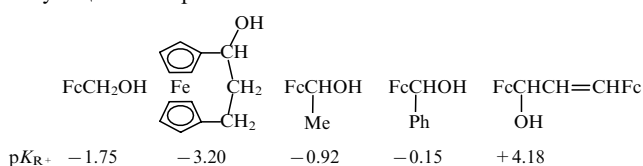
При действии водных растворов кислот HX на α -гидроксисалкилметаллоцены^{6, 108} или винилферроцен⁶ в хлористом метиле при отсутствии нуклеофильных субстратов количественно образуются соответствующие МЦК (по данным УФ-спектров), идентифицированные с использованием заведомых образцов.^{95, 124} Следовательно, высокая кислотность среды, возникающая на границе раздела фаз в системе *A*, гарантирует эффективное образование соответствующих МЦК из винилферроцена и ферроценилалканолов. Исследование реакций заведомых солей МЦК с различными нуклеофилами показало, что они с количественным выходом приводят к соответствующим производным типа $FcCHRNu$.⁶

Все эти данные свидетельствуют в пользу того, что МЦК действительно лежат на координате реакции металлоценилалкилирования.

В двухфазной системе *B* (жидкость – твердая фаза) образование МЦК может происходить только на поверхности катионита КУ-2, находящегося в Н-форме. Косвенным подтверждением является то обстоятельство, что скорость и выход реакции α -металлоценилалкилирования в системе *B* находятся в прямой зависимости от интенсивности перемешивания реакционной системы, т. е. от эффективности контакта реагирующих субстратов с поверхностью катионита КУ-2, на которой генерируются МЦК.^{6, 73}

Наблюдение (как визуально, так и с помощью микроскопа) за поверхностью катионита КУ-2 в процессе реакции также приводит к заключению о возможности генерирования на его поверхности МЦК.⁷³ Сначала гранулы катионита меняют свою окраску от светло-коричневой до темно-красной или темно-синей, характерной для МЦК,³ а затем, по мере взаимодействия образовавшихся МЦК с нуклеофилами, исходный светло-коричневый цвет гранул восстанавливается.

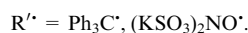
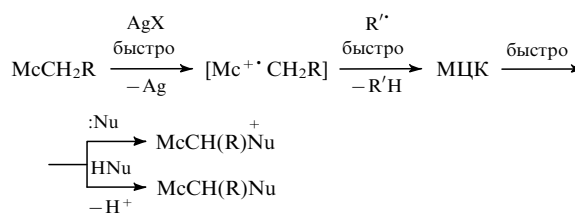
Сравнение скорости взаимодействия ферроценосодержащих спиртов различных структурных типов с водными растворами кислот HX и трифенилфосфином (система *A*) методом конкурирующих реакций¹²⁴ показывает, что активность спиртов в реакциях алкилирования падает в указанном ряду с возрастанием стерических препятствий у α -углеродного атома, причем независимо от величины pK_R^+ соответствующих им карбокатионов.³



Активность структурно-подобных спиртов ряда ферроцена, рутеноцена и осмоцена уменьшается симбатно снижению термодинамической устойчивости (pK_R^+) соответствующих им карбокатионов в ряду $OsCH(Me)OH (+1.75) > RcCH(Me)OH (+1.20) > FcCH(Me)OH (-0.92)$.¹²⁴

Генерирование МЦК при использовании α -водородсодержащих производных металлоценов в реакциях α -металлоценилалкилирования нуклеофилов происходит, по-видимому, иным путем. В этом случае МЦК образуются в результате окислительного дегидрирования α -водородсодержащих производных металлоценов при действии на них солей трифенилметилкатиона.¹³⁰

Аналогичный механизм, вероятно, реализуется и при последовательном действии окислителя и смеси стабильного радикала с нуклеофилом на α -водородсодержащие производные металлоценов.⁷⁴



Таким образом, реакция α -металлоценилалкилирования нуклеофильных реагентов может происходить по двум альтернативным механизмам в зависимости от природы исходных реагентов и условий.

Механизм S_N1 реализуется при взаимодействии аммониевых,³ сульфониевых¹²⁴ солей или α -галогенпроизводных³ металлоценов с нуклеофильными реагентами, а также в реакциях α -гидроксисалкил- и α -алкенилпроизводных металлоценов с кислотами HX или катионитом в двухфазных системах *A* и *B*.^{6, 7}

Механизм $S_{RN}2$ ^{4, 6} имеет место при последовательном взаимодействии α -водородсодержащих производных металлоценов с одно-⁷⁴ или двухэлектронными¹²⁸ окислителями, а затем с восстановителями — нуклеофильными реагентами.

Обсуждая механизм реакций α -ферроценилалкилирования, нельзя не учитывать возможный вклад свободнорадикальных и окислительно-восстановительных процессов, хотя бы по причине легкой окисляемости ферроценового ядра в кислых средах в присутствии кислорода. В принципе, такие процессы могут инициироваться, по крайней мере, двумя путями: за счет протонирования и последующего окисления центрального атома или посредством миграции электрона от центрального атома металла к карбениевому центру.

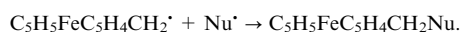
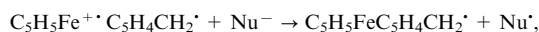
Применительно к реакциям, проходящим в системе *A*, первый путь представляется маловероятным, так как реакционный центр (в данном случае атом железа), находящийся в органической фазе, экранирован от атаки протонов границей раздела фаз. Такое экранирование происходит и в системах типа *B*, с той лишь разницей, что карбениевый центр находится в адсорбционном слое катионита. Однако в тех случаях, когда реакции проходят в однофазных системах, особенно в присутствии сильных кислот, вклад протонирования по основному металлическому центру может стать существенным.

Что касается второго пути, то принципиальная возможность миграции электрона от железа к карбениевому α -углероду и образование парамагнитного соединения была убедительно продемонстрирована на примере диамагнитной соли наметилферроценилкарбения.¹³¹ Показано также, что образующиеся при этом бирадикалы могут рекомбинировать, превращаясь в соответствующие биядерные дика-

тионы.¹³¹ Было обнаружено, что аналогичные превращения претерпевает тетрафторборат фенилферроценилкарбеня. При этом также образуется дикатион, который может быть восстановлен до 1,2-дифенил-1,2-диферроценилэтана.[‡] Энергетическая близость дублетных состояний E_{2g} и A_{1g} и обусловленная этим возможность теплового заселения d_{z^2} -орбиталей железа может обеспечивать легкость переноса электрона с железа на углерод без нарушения орбитальной симметрии.¹³² Имея в виду эти факты, образование солей ферроценния и диферроценилалканов в реакциях α -ферроценилалкилирования можно рассматривать как косвенное свидетельство реализации пути, инициируемого стадией переноса электрона с железа на углерод.

В двухфазных системах, где выход продукта реакции обычно количественный, вклад такого направления невелик. Однако он становится заметным, когда реакции проводятся в более жестких условиях, с чем согласуется увеличение выхода побочных продуктов сдвигания и полимеризации.

Так как соли ферроценния могут окислять некоторые нуклеофилы, особенно анионные (например, анионы азолов),¹³³ нельзя исключить, что конечные продукты ферроценилалкилирования в определенных ситуациях могут образовываться по свободнорадикальной схеме с инициированием одноэлектронным переносом:



В этом случае реализация окислительно-восстановительного механизма будет приводить не только к образованию продуктов сдвигания и полимеризации, но и к целевым веществам.

В соединениях Ru и Os возникновение прямого контакта металл— α -углерод и образование соответствующих оневых производных, продемонстрированное недавно,¹³⁴ по всей вероятности, должно приводить к блокировке реакционного центра и снижению реакционной способности в реакциях α -металлоценилалкилирования. В этих системах вклад окислительно-восстановительных процессов представляется маловероятным.

‡ Л.В.Снегур, неопубликованные данные.

VII. Заключение

Рассмотренные в настоящем обзоре данные показывают, что в последние годы активно проводились исследования, направленные на расширение области применения известных и разработку новых методов α -металлоценилалкилирования различных нуклеофильных реагентов. В настоящее время используется широкий круг различных ферроценилалкилирующих реагентов — соли ферроценилалкиламмония и подобные им соединения (в частности, соответствующие соли пиридиния), ферроценилсульфониевые соли, α -галогеналкильные производные ферроцена, α -гидроксилалкил-, а также α -алкиленилпроизводные металлоценов. Это позволяет провести реакцию по самым разным (N-, C-, O-, S-, P-) реакционным центрам. Дополнительные возможности предоставляет использование различных (окислительных, кислотно-основных, радикальных) добавок.

Существенно расширяет синтетические возможности метода проведение реакции металлоценилалкилирования в двухфазных системах: жидкость—жидкость и жидкость—твердое тело. В этих условиях большинство реакций протекает в мягких условиях и с высокими выходами конечных продуктов, которые часто не требуют специальной очистки. При этом снимаются ограничения, связанные с кислотно-основными характеристиками нуклеофильных реагентов. Кроме того, использование в этих системах ферроценсодержащих спиртов позволяет не только работать с устойчивыми исходными реагентами, но и широко варьировать заместители у реакционного α -карбениевого центра. Преимущества двухфазных систем иллюстрирует табл. 4, в которой сопоставлены возможности и условия проведения реакции α -ферроценилалкилирования в различных вариантах.

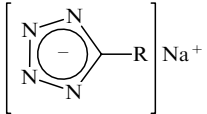
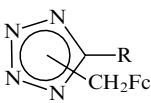
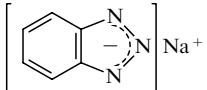
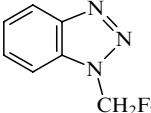
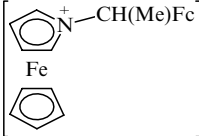
Многояркость методов ферроценилалкилирования позволяет осуществлять синтез разнообразных функционально замещенных производных как ферроцена, так и других α -металлоценильных соединений металлов VIIIA подгруппы.

Спектр практического использования этих соединений весьма широк.³ Так, многие из вновь синтезированных α -ферроценилалкильных соединений могут представлять интерес как лекарственные препараты — антибактериальные и противомикробные,^{136–142} противовоспалительные,^{143, 144} противоопухолевые,^{6, 7, 145–149} — а также как химические средства защиты растений.¹⁵⁰ Разработаны светочувствите-

Таблица 4. α -Ферроценилалкилирование нуклеофильных соединений.

Ферроценил- алкилирующий реагент	Нуклеофил	$T, ^\circ C$	Время, ч	Растворитель	Дополнительные условия	Тип продукта	Выход, %	Ссылки
$[FcCH_2NMe_3]^+ I^-$	NH_2NPh	100	1	H_2O	NaOH	$FcCH_2NHNHPh$	80	18
	Na_2S	100	1	H_2O		$FcCH_2SCH_2Fc$	54	135
	$(EtO)_2PONa$	138	17	<i>n</i> -ксилол		$FcCH_2P(O)(OEt)_2$	45	18
	$C_6H_5NH_2$	100	1.5	H_2O		$FcCH_2NHC_6H_5$	75	135
$FcCH_2NMe_2$	$(CH_3CO)_2O$	100	20		запаянная трубка	$FcCH_2OCOCH_3$	89	135
$[FcCH_2NMe(CH_2)_3]^+ SO_3^-$	NaN_3	100	0.03	H_2O		$FcCH_2N_3$	98	27
	NH_4OH	20	15	C_6H_6		$FcCH_2NH_2$	30	27
	NH_4OH	60	2	C_6H_6		$FcCH_2NH_2$	30	27
$[FcCH_2SMe_2]^+ BF_4^-$	NaN_3	100	1	H_2O		$FcCH_2N_3$	90	28

Таблица 4 (окончание).

Ферроцен- алкилирующий реагент	Нуклеофил	T, °C	Время, ч	Растворитель	Дополнительные условия	Тип продукта	Выход, %	Ссылки
FcCH ₂ Cl (без выделения)	 Na ⁺	56	4–6	ацетон	N ₂		не указан	37, 38
	H ₂ NC(O)NH ₂	70	7	ацетон	N ₂	FcCH ₂ NHC(O)NH ₂	29	39
[FcCHPh] ⁺ BF ₄ [–] (свежеприготов- ленный)	NaCN	20	0.08	CH ₂ Cl ₂		FcCH(Ph)CN	90	95
FcCH ₂ OH	PPh ₃	20	1	CH ₂ Cl ₂	[Ph ₃ C] ⁺ BF ₄ [–]	[FcCH ₂ PPh ₃] ⁺ BF ₄ [–]	95	73
		20	1	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O	[FcCH ₂ PPh ₃] ⁺ BF ₄ [–]	100	28
	C ₅ H ₅ N	20	1	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O	[FcCH ₂ NC ₅ H ₅] ⁺ BF ₄ [–]	100	28
	 Na ⁺	20	0.08	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O		95	7, 119
	Na ₂ S	20	0.5	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O	FcCH ₂ SCH ₂ Fc	93	108
FcCH(Me)OH	FcH	20	0.05	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O	FcCH(Me)Fc	60	114
		20	0.08	CH ₂ Cl ₂	HBF ₄ /H ₂ O	 BF ₄ [–]	93	123

льные материалы, включающие α-ферроценилалкильные соединения в качестве электронодонорных компонен-тов^{151–155} или органических фотопроводников.¹⁵⁶ Неко-тые производные ферроцена из рассматриваемого класса веществ нашли применение в качестве стабилизаторов резин,¹⁵⁷ центров скрытого изображения высокоразреша-ющих фотографических материалов,¹⁵⁸ а также регуляторов процессов горения¹⁵⁹, высокоэнергетических соединений¹⁶⁰ и индикаторов радиоактивного излучения.⁶

Учитывая динамику развития синтетических и приклад-ных работ в рассмотренной области металлоорганической химии, можно ожидать развития технологических аспектов реакций ферроценилалкилирования, новых исследований, приводящих к различным по строению α-металлоценил-алкильным соединениям, способным найти самое широкое применение в различных областях науки, промышленности, медицины и сельского хозяйства.

Литература

1. M. Rosenblum. *Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene*. Wiley, New York, 1965
2. E.A. Seddon, R.R. Seddon. *The Chemistry of Ruthenium*. Elsevier, Amsterdam, 1984
3. Э.Г. Перевалова, М.Д. Решетова, К.И. Грандберг. *Методы эле-ментоорганической химии. Ферроцен*. Наука, Москва, 1983
4. Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. *Металлоорга-ническая химия переходных металлов*. Мир, Москва, 1989
5. А.А. Коридзе. *Успехи химии*, **55**, 277 (1986)
6. В.И. Боев. Дис. д-ра хим. наук. С.-Пб. Технол. ин-т, Санкт-Пе-тербург, 1993
7. Л.В. Снегур. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1993
8. А.Н. Несмеянов, Э.Г. Перевалова, Ю.А. Устынюк. *Изв. АН СССР. Орд-ие хим. наук*, 1972 (1963)
9. A. Ratajczak, B. Misterkiewicz. *J. Organomet. Chem.*, **91**, 73 (1975)
10. A.L.J. Beckwith, G.G. Vickery. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1818 (1975)
11. А.Н. Несмеянов, Э.Г. Перевалова, М.Д. Решетова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 355 (1966)
12. B.W. Rockett, G. Marr. *J. Organomet. Chem.*, **45**, 379 (1972); **416**, 327 (1991)
13. *Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry. (The 8-th Ed.). Ferrocene 1. Vol. 14*. Springer, Berlin, 1974; *Ferrocene 2. Vol. 49*. Derselbe, Berlin, 1977; *Ferrocene 3. Vol. 50*. Derselbe, Berlin, 1978; *Ferrocene 4. Vol. 41*. Derselbe, Berlin, 1980; *Ferrocene 6*. Derselbe, Berlin, 1977; *Ferrocene 7*. Derselbe, Berlin, 1980; *Ferrocene 8*. Derselbe, Berlin, 1986; *Ferrocene 9*. Derselbe, Berlin, 1989; *Ferrocene 10*. Derselbe, Berlin, 1991; *Ferrocene 11*. Derselbe, Berlin, 1995
14. М.И. Рыбинская. *Изв. РАН. Сер. хим.*, 1083 (1992)
15. N. Motohashi, R. Meyer, S.R. Gollapudi, K.R. Bhattachipolu. *J. Organomet. Chem.*, **398**, 205 (1990)
16. C.R. Hauser, J.K. Lindsay. *J. Org. Chem.*, **21**, 382 (1956); J.K. Lindsay, C.R. Hauser. *J. Org. Chem.*, **22**, 355 (1957)
17. Э.Г. Перевалова, Ю.А. Устынюк, А.Н. Несмеянов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1036 (1963)
18. В.И. Боев. *Журн. общ. химии*, **48**, 1594 (1978)
19. M.J. Adam, L.D. Hill. *Can. J. Chem.*, **58**, 1188 (1980)
20. Chen Shi-Chow. *J. Organomet. Chem.*, **202**, 183 (1980)
21. Z. Cao, J. Xu, O. Tang, M. Shi. *Huaxue Tongbao*, 36 (1990)
22. N. Oda, T. Ueda, I. Ito. *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 2853 (1979)
23. В.П. Твердохлебов, И.В. Целинский, Б.В. Гидаспов, Н.Ю. Васи-льева. *Журн. орг. химии*, **14**, 1320 (1978)

24. Z.Bian, B.Li, G.Wen, S.Wu. *Huaxue Shiju*, **15**, 73 (1993); *РЖХим.*, 1Ж267 (1994)
25. В.А.Миронов, М.Д.Решетова, Н.И.Ворона. *Журн. общ. химии*, **49**, 2521 (1979)
26. А.с. 667541 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 83 (1979)
27. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **61**, 1174 (1991)
28. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1192 (1984)
29. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Ю.А.Устынюк, Л.А.Устынюк. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977 (1963)
30. P.Dixneuf, R.Dabard. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2838 (1972)
31. G.Eberle, I.Lagerlund, I.Ugi. *Tetrahedron*, **34**, 977 (1978)
32. D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokel. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5389 (1970)
33. T.Hayashi, K.Yamamoto, M.Kumada. *Tetrahedron Lett.*, 4405 (1974)
34. S.Ursic, S.Asperegere. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 1329 (1979)
35. T.T.Tidwell, T.G.Traylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3442 (1966)
36. R.A.Benkeser, W.P.Jr.Fitzgerald. *J. Org. Chem.*, **26**, 4179 (1961)
37. В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Н.Ю.Васильева. *Журн. орг. химии*, **14**, 1056 (1978)
38. В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Н.Ю.Васильева, Б.В.Поляков, Г.М.Фролова. *Журн. орг. химии*, **16**, 218 (1980)
39. В.П.Твердохлебов, А.В.Сачивко, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **18**, 1958 (1982)
40. S.Kaluz, S.Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 2717 (1987)
41. S.Kaluz, S.Toma. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **53**, 638 (1988)
42. A.Meyerhang, W.Pfan, R.Memming, P.Margaretha. *Helv. Chim. Acta*, **65**, 2603 (1982)
43. А.Н.Несмеянов, А.Е.Борисов, Н.В.Новикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1372 (1972)
44. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **47**, 2527 (1977)
45. В.И.Соколов, Г.З.Сулейманов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1647 (1981)
46. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **55**, 1173 (1985)
47. Y.Zhang, J.Zhang, S.Shi, S.Chen. *Chema J. Chin. Univ.*, **7**, 605 (1986)
48. A.Ratajczak, A.Palka, B.Misterkiewicz. *Bull. Pol. Acad. Sci., Chem.*, **28**, 593 (1980)
49. И.А.Мамедьярова. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС РАН, Москва, 1994
50. T.Izumi, T.Hino, K.Shoji, A.Kasahara. *Chem. Ind.*, 457 (1989)
51. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. орг. химии*, **21**, 636 (1985)
52. F.Rebierc, O.Samuel. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 3121 (1990)
53. A.S.Carlstrom, T.Frejd. *J. Org. Chem.*, **55**, 4175 (1990)
54. G.G.Balavoink, A.G.Doisneau, T.Fillebeen-Khan. *J. Organomet. Chem.*, **412**, 381 (1991)
55. А.В.Гейдерих, М.Е.Гурский, С.Б.Головин, Ю.Н.Бубнов. В кн. *V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Ин-т орг. химии, Рига, 1991. С. 269
56. Пат. 129113 Польша; *РЖХим.*, 10Н126П (1986)
57. S.Kovac, V.Rapic. *J. Organomet. Chem.*, **384**, 147 (1990)
58. С.А.Темеров, А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский, Г.М.Фролова. *Журн. орг. химии*, **27**, 1703 (1991)
59. M.Shiga, I.Motoyama, K.Hata. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 1891 (1968)
60. A.Ratajczak, B.Misterkiewicz. *J. Organomet. Chem.*, **179**, 181 (1979)
61. B.Misterkiewicz. *J. Organomet. Chem.*, **224**, 43 (1982)
62. B.Misterkiewicz, R.Dabard, H.Patin. *Tetrahedron*, **41**, 1685 (1985)
63. G.Neshvad, R.M.Roberts, J.Silver. *J. Organomet. Chem.*, **260**, 319 (1984)
64. С.А.Темеров, А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **24**, 2265 (1988)
65. R.Herrmann, I.Ugi. *Angew. Chem.*, **90**, 734 (1978)
66. R.Herrmann, I.Ugi. *Angew. Chem.*, **91**, 1023 (1979)
67. В.И.Дяченко, А.Ф.Коломиец, А.В.Фокин. В кн. *V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Ин-т орг. химии, Рига, 1991. С. 267
68. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **50**, 2520 (1980)
69. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 970 (1984)
70. R.Herrmann, I.Ugi. *Tetrahedron*, **37**, 1001 (1981)
71. G.Ferguson, J.F.Gallagher, C.M.Zakaria. *J. Organomet. Chem.*, **464**, 95 (1994)
72. J.Wright, L.Frambes, P.Reeves. *J. Organomet. Chem.*, **476**, 215 (1994)
73. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **57**, 938 (1987)
74. В.И.Боев. В кн. *V Всесоюз. конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Ин-т орг. химии, Рига, 1991. С. 265
75. В.С.Сухинин. *Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева*, **24**, 400 (1979)
76. A.Ratajczak, B.Czech. *Pol. J. Chem.*, **54**, 57 (1980)
77. A.Ratajczak, H.Niedbala, B.Czech, A.Palka, A.Czech. *J. Organomet. Chem.*, **222**, 127 (1981)
78. B.Czech, A.Ratajczak, K.Nagrabla. *Monatsh. Chem.*, **113**, 965 (1982)
79. B.Czech, A.Ratajczak. *Chem. Scr.*, **18**, 195 (1981)
80. A.Ratajczak, A.Pioko. *Pol. J. Chem.*, **55**, 1952 (1981)
81. D.Scutaru, I.Mazilu, L.Tataru, T.Lixandru, Cr. Simionescu. *J. Organomet. Chem.*, **373**, 245 (1989)
82. B.Misterkiewicz, C.Kajdas, M.Dominiak, J.Dabrowski, J.Wasilewski. *Chem. Ind.*, 433 (1981)
83. B.Czeh, A.Czeh, S.Kang, R.Bartsch. *Chem. Lett.*, 37 (1984)
84. B.Misterkiewicz, R.Dabard, A.Darchen, H.Patin. *C. R. Acad. Sci., Ser. 2*, **309**, 875 (1989)
85. D.Scutaru, I.Tataru, I.Mazilu, B.Scutaru, T.Lixandru, Cr.Simionescu. *J. Organomet. Chem.*, **378**, 99 (1989)
86. A.Berger, J.Klienbergl, W.E.McEwen. *Chem. Ind.*, 204 (1960)
87. G.Marr, B.W.Rockett, A.Rushworth. *Tetrahedron Lett.*, **11**, 1317 (1970)
88. G.Marr, B.W.Rockett, A.Rushworth. *J. Chem. Soc. (C)*, 4000 (1971)
89. J.T.Pennie, T.I.Bieber. *Tetrahedron Lett.*, **13**, 3535 (1972)
90. A.L.J.Beckwith, G.G.Vickery. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1828 (1975)
91. В.П.Твердохлебов, А.В.Сачивко, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **21**, 67 (1985)
92. G.Marr, T.Hunt. *J. Chem. Soc. (C)*, 1070 (1969)
93. P.Dixneuf. *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1561 (1971)
94. D.Marquarding, H.Klusacek, G.Gokel. *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5389 (1970)
95. S.Allenmark. *Tetrahedron Lett.*, **15**, 371 (1974)
96. S.Allenmark, K.Kalen, A.Saudblom. *Chem. Scr.*, **7**, 97 (1975)
97. R.Hermann, G.Hubener, F.Siglmuer, I.Ugi. *Liebigs Ann. Chem.*, 251 (1986)
98. I.R.Butler, W.R.Cullen. *Can. J. Chem.*, **61**, 2354 (1983)
99. I.R.Butler, W.R.Cullen. *Synth. React. Inorg. Metal-Org. Chem.*, **13**, 321 (1983)
100. А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 206 (1986)
101. А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1112 (1986)
102. И.Ю.Ширококов, А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, В.А.Островский, И.В.Целинский, Г.И.Колдобский. *Журн. орг. химии*, **22**, 1763 (1986)
103. C.Moise, J.Tirouflet. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2656 (1970)
104. W.M.Horspool, P.Stanley, R.G.Sutherland, B.J.Thomson. *J. Chem. Soc. (C)*, 1365 (1971)
105. A.Ratajczak, A.Pioko. *Pol. J. Chem.*, **55**, 935 (1981)
106. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **52**, 1693 (1982)
107. А.Н.Несмеянов, А.Н.Пушин, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **252**, 364 (1980)
108. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **54**, 1863 (1984)
109. Л.Гаммет. *Основы физической органической химии*. Мир, Москва, 1972
110. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, Г.А.Артамкина, А.Н.Кашин. *Реакции металлоорганических соединений как редокс-процессы*. Наука, Москва, 1981
111. S.Toma, K.Cizmarikova, P.Elecko, V.Gajda. *Chem. Pap.*, **40**, 747 (1986)
112. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **62**, 425 (1992)
113. В.Н.Постнов, Ю.Н.Поливин, В.А.Сазонова. *Докл. АН СССР*, **271**, 1399 (1983)
114. А.с. 1643552 СССР; *Бюл. изобрет.*, (15) 89 (1991)
115. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **55**, 226 (1985)
116. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **62**, 1330 (1992)
117. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, К.П.Бутин. *СН-Кислоты*. Наука, Москва, 1980

118. Дж.Марч. *Органическая химия. Т.1*, Мир, Москва, 1987
119. Н.С.Кочеткова, В.И.Боев, Л.В.Попова, В.Н.Бабин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1397 (1985)
120. О.А.Реутов, И.П.Белецкая, В.И.Соколов. *Механизмы реакций металлоорганических соединений*. Химия, Москва, 1972
121. В.И.Боев, М.С.Любич, С.М.Ларина. *Журн. орг. химии*, **21**, 2195 (1985)
122. В.И.Боев, П.М.Бетанкоурт, Л.В.Попова, В.Н.Бабин. *Журн. общ. химии*, **61**, 1651 (1991)
123. Л.В.Снегур, В.И.Боев, В.Н.Бабин, М.Х.Джафаров, А.С.Бацанов, Ю.С.Некрасов, Ю.Т.Стручков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 554 (1995)
124. В.И.Боев. *Журн. орг. химии*, **28**, 770 (1992)
125. В.В.Гуменюк, Ж.В.Жилина, Л.В.Снегур, В.Н.Бабин. В кн. *VI Всероссийская конф. по металлоорганической химии. (Тез. докл.)*. Нижний Новгород, 1995
126. В.И.Боев, А.В.Домбровский. *Журн. общ. химии*, **53**, 594 (1983)
127. Р.Хадсон. *Структура и механизм реакций фосфорорганических соединений*. Мир, Москва, 1967
128. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **57**, 633 (1987)
129. Э.Г.Розанцев, В.Д.Шолле. *Органическая химия свободных радикалов*. Химия, Москва, 1979
130. В.И.Боев. *Журн. общ. химии*, **57**, 713 (1987)
131. E.I.Fedin, A.L.Blumenfeld, P.V.Petrovskii, A.Z.Kreindlin, S.S.Fadeeva, M.I.Rybinskaja. *J. Organometal. Chem.*, **292**, 257 (1985)
132. I.R.Lyatifov, S.P.Solodovnikov, V.N.Babin, R.B.Materikova, Z. Naturforsch. B, Chem. Sci., **34**, 863 (1979)
133. V.N.Babin, Yu.A.Belousov, I.R.Lyatifov, R.B.Materikova, V.V.Gumenyuk. *J. Organometal. Chem.*, **214**, 11 (1981)
134. М.И.Рыбинская, А.З.Крейндлин, Р.Хоффман, Р.М.Миняев. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1701 (1994)
135. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.С.Шиловцева, В.Д.Тюрин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1997 (1962)
136. M.A.Metwally, F.A.Amer. *J. Indian Chem. Soc.*, **65**, 51 (1988)
137. Л.П.Астиани, З.Ш.Ломатитзе, С.Х.Киладзе, С.Ш.Мецхваришвили. *Хим.-фарм. журн.*, **18**, 576 (1984)
138. D.Scutaru, L.Tataru, I.Mazilu, E.Diaconu, T.Lixandru, C. Simionescu. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 81; 87 (1991)
139. В.И.Боев, Ю.Л.Волянский. *Хим.-фарм. журн.*, **11**, 39 (1977)
140. Ю.Л.Волянский, В.И.Боев. *Хим.-фарм. журн.*, **13**, 68 (1979)
141. В.И.Боев, А.Л.Пак, М.П.Перепичко, Ю.Л.Волянский. *Хим.-фарм. журн.*, **17**, 1197 (1983)
142. В.И.Боев, Т.Н.Масленкова, Е.И.Пилько, М.С.Любич, М.А.Альперович, Е.Д.Даева. *Хим.-фарм. журн.*, **24**, 40 (1990)
143. А.М.Джураев, И.Р.Аскарров, А.А.Акбаров, Ш.М.Киргизов. В кн. *I Съезд молодых ученых и специалистов Узбекистана. (Тез. докл.)*. Андижан, 1991
144. Е.И.Климова, В.Н.Постнов, Н.Н.Мелешонкова, А.С.Закс, В.В.Юшков. *Хим.-фарм. журн.*, **26**, 69 (1992)
145. В.Н.Бабин, П.М.Раевский, К.Г.Щитков, Л.В.Снегур, Ю.С.Некрасов. *Росс. хим. журн.*, **39**, (2), 19 (1995)
146. P.Kopf-Maier, H.Kopf. *Chem. Rev.*, **87**, 1137 (1987)
147. J.Haiduc, C.Silvestry. *Coord. Chem. Rev.*, **99**, 253 (1990)
148. E.W.Neuse, F.Kanzawa. *Appl. Organomet. Chem.*, **4**, 19 (1990)
149. L.V.Popova, V.N.Babin, Yu.A.Belousov, Yu.S.Nekrasov, A.E.Snegireva, N.P.Borodina, G.M.Shaposhnikova, O.B.Byschenko, P.M.Raevskii, N.B.Morozova, A.I.Ilyina, K.G.Shitkov. *Appl. Organometal. Chem.*, **7**, 85 (1993)
150. Пат. 5818310 Япония; *РЖХим.*, 70351П (1984)
151. А.В.Ванников, В.А.Зверьков, А.Ю.Крюков. *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **28**, 429 (1983)
152. А.В.Ванников, В.А.Зверьков, А.Ю.Крюков. *Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.*, **30**, 17 (1985)
153. А.с. 1029123, 1029124 СССР; *Бюл. изобрет.*, (26) (1983)
154. В.И.Боев, В.Б.Яковлев, В.П.Паутов, А.В.Ванников, В.А.Зверьков. В кн. *IV Всесоюзная конф. «Бессеребряные и необычные фотографические процессы» (Тез. докл.)*. Т.2. Суздаль, 1984, С. 151
155. В.И.Боев, В.Б.Яковлев, А.В.Кочуков. В кн. *VI Всесоюз. совещ. по проблеме: Комплексы с переносом заряда и ион-радикальные соли. (Тез. докл.)*. Черноголовка, 1984
156. Пат. 2135068 Великобритания; *РЖХим.*, 9Н361П (1985)
157. А.с. 1046260 СССР; *Бюл. изобрет.*, (37) 89 (1983)
158. П.К.Пудожгорский, В.И.Боев, А.И.Шварцвальд, С.М.Рудниченко. В кн. *Сборник научных трудов ГОСНИИХИМФОТО-Проект*. Москва, 1983. С. 63
159. A.B.J.Mitchell. *Proceedings of the 13-th Arct. and Mar. Oil Spill Program Techn. Scmin. Edmonton*, Edmonton, 1990, P.75; *РЖХим.*, 164697 (1991)
160. А.В.Сачивко, В.П.Твердохлебов, И.В.Целинский. *Росс. хим. журн.*, **41** (2), 119 (1997)

α -METALLOCENYLALKYLATION

V.I.Boev, L.V.Snegur, V.N.Babin, Yu.S.Nekrasov

Lipetsk State Pedagogical Institute

42, Ul. Lenina, 398020 Lipetsk, Russian Federation, Fax +7(074)224-1536

A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences

28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085

Experimental data on α -metallocenylalkylation of nucleophilic reagents are generalised and surveyed systematically. These reactions are widely used for synthesis of different metallocene derivatives which may be of practical interest. The advantages and limitations of various techniques of carrying out these reactions under homogeneous and heterogeneous conditions are discussed; new approaches to their efficient realisation are proposed.

Bibliography — 160 references.

Received 10th October 1996