

Литий- и магнийорганические соединения нафталинового ряда в органическом синтезе

А.Ф.Пожарский, О.В.Рябцова

Ростовский государственный университет

344090 Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7, факс (8632)245–905

Рассмотрены способы получения, свойства и использование в органическом синтезе литий- и магнийорганических соединений нафталинового ряда, в том числе бинафтилов.

Библиография — 283 ссылки.

Оглавление

I. Введение	791
II. Общие закономерности	791
III. Получение и реакции нафтилметаллов	798
IV. Нафтилметаллы в реакциях кросс-сочетания	815
V. Заключение	816

I. Введение

Металлорганические, и прежде всего литий- и магнийорганические производные нафталина играют исключительно важную роль в органическом синтезе. В последние годы они широко используются при получении хиральных бинафтильных катализаторов и сложных природных соединений. Особо следует отметить разнообразные 1,8-дизамещенные нафталины, необходимые для изучения эффектов *пери*-взаимодействий. К сожалению, обширная литература по синтезу металлорганических производных нафталина до сих пор не обобщалась; разрозненные сведения можно найти лишь в монографиях^{1–6}. Основная цель настоящего обзора — восполнить данный пробел применительно к Li- и Mg-производным нафталина. В обзоре суммированы сведения, накопленные преимущественно за последние 20 лет. Более ранняя литература цитируется, если соответствующий материал не потерял своего значения и имеет принципиальный характер.

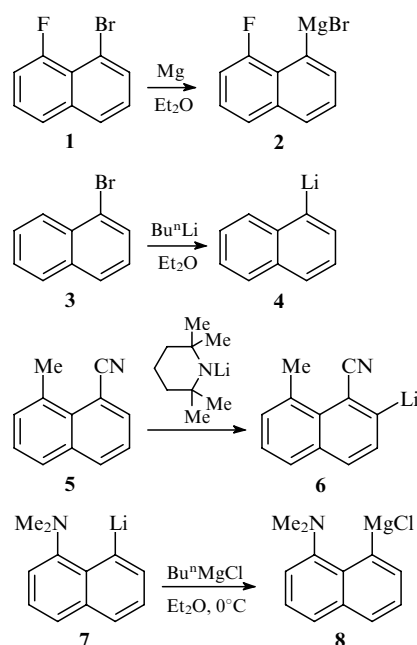
II. Общие закономерности

1. Методы синтеза

Литий- и магнийорганические соединения нафталинового ряда обычно получают одним из четырех методов: 1) действием соответствующего металла на нафтилгалогениды;

2) действием коммерческих литий- или магнийорганических соединений на нафтилгалогениды; 3) путем прямого депротонирования ароматических связей C–H и образования связей C–M (CH-металлирование) и 4) переметаллированием. Конкретные примеры реакций представлены на схеме 1.

Схема 1



А.Ф.Пожарский. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой органической химии РГУ. Телефон: (8632)975–146, e-mail: APozharskii@rsu.ru

Область научных интересов: химия *пери*-дизамещенных нафталинов, сильные органические основания, химия гетероциклических соединений, теоретическая органическая химия.

О.В.Рябцова. Кандидат химических наук, ассистент той же кафедры. Телефон: (8632)975–146, e-mail: alabrichona@mail.ru

Область научных интересов: химия металлорганических соединений и *пери*-дизамещенных нафталинов.

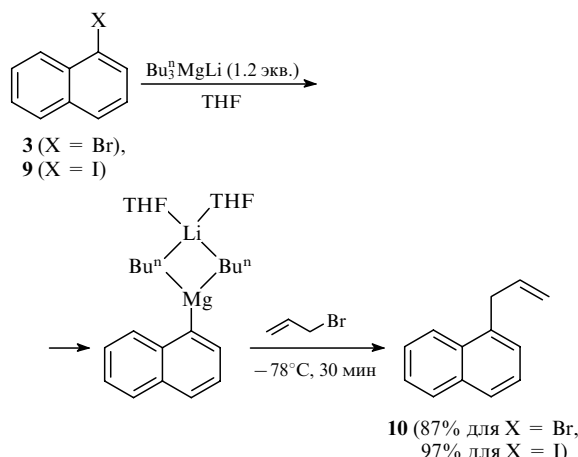
Первый из этих способов чаще всего используется при получении магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра), например **1** → **2**.⁷ Для повышения выхода последних предложено предварительно проводить химическую активацию магния.[†] Среди разнообразных методов актива-

[†] Методы активации магния подробно рассмотрены в обзоре⁸.

ции магния наиболее часто применяют метод сопровождения, когда для увеличения реакционной способности инертных арилгалогенидов в смесь добавляют более активный алкилгалогенид, быстро реагирующий с магнием и активирующий его поверхность. Особое распространение в качестве сопровождающего реагента получил 1,2-дибромэтан, в присутствии которого в реакцию Гриньяра вступают даже хлорнафталины.⁸ Хорошо зарекомендовал себя магний Рике, получаемый восстановлением безводного $MgBr_2$ или $MgCl_2$ натрием или калием в ТГФ.^{8,9}

Приготовление 1- и 2-литийнафталинов действием металлического лития на галогеннафталины также дает хорошие результаты, хотя в настоящее время используется редко и лишь в тех случаях, когда желательно избежать присутствия в смеси другого сильного основания, например бутиллития.¹⁰

Второй из приведенных на схеме 1 способов (превращение **3** → **4**) применяют главным образом для синтеза литийорганических соединений. Этот метод получил широкое распространение благодаря пионерским работам Гилмана.¹¹ В качестве металлорганического реагента, как правило, используют коммерческие литийалкилы (*n*-, *втор-* или *трет-*бутиллитий). В этой связи следует иметь в виду, что при получении литийнафталинов из долго хранившихся коммерческих реактивов могут протекать побочные реакции.¹² В реакциях металл-галогенного обмена в арилгалогенидах помимо литийалкилов можно использовать также так называемые *am*-комплексы типа R_3MgLi .¹³ В этом случае обмен атома брома протекает при 0°C, а иода — при –78°C. Мягкость условий обмена и его быстрота позволяют вводить в реакцию субстраты, содержащие уязвимые для литийалкилов функциональные группы (CN, CONR₂, CO₂R и др.). Большинство работ по металл-галогенному обмену в арилгалогенидах относится к металлизации замещенных фенилгалогенидов, однако, судя по результатам опытов с галогенидами **3** и **9**, в которых с высоким выходом был получен 1-аллилнафталин (**10**), метод применим и для нафтилгалогенидов.



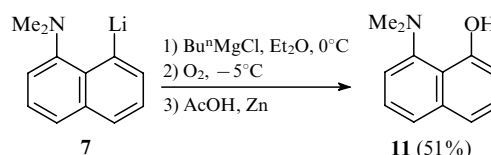
Легче всего обмениваются на металл атомы иода, затем брома (см. пример с соединениями **3** и **9**). Ввести в реакцию металл-галогенного обмена с литийалкилами 1-хлорнафталин не удалось;¹¹ фтор на металл практически не замещается.[‡]

‡ В определенных условиях хлор- и фторнафталины могут реагировать с фениллитием и другими сильными основаниями с образованием дегидронафталинов (см. раздел III.14); при действии на хлор- и фторнафталины металлического лития протекают восстановительные процессы, связанные с образованием анион-радикалов, дианионов и с элиминированием галогена.²

Непосредственная ионизация связей C–H как метод металлизации дает хорошие результаты в двух случаях: 1) когда в нафталиновом кольце имеется сильный электроноакцепторный заместитель, например цианогруппа (см. синтез 2-литийнафталина **6** из цианида **5**^{14,15}) и 2) при наличии в кольце так называемых ориентирующих групп, которые, координируя металлорганический реагент, снижают энергию активации реакции металлизации (см. многочисленные примеры в разделах II.4 и III.3–III.11). Для ионизации связей C–H чаще всего используют Bu^nLi ,¹⁶ Bu^sLi ^{17,18} или Bu^iLi ¹⁶ (ссылки даны выборочно). Есть примеры применения в этих целях $MeMgI$,¹⁸ $MeLi$,^{16,18} $n-C_5H_{11}Li$,¹⁹ $PhLi$ ^{17,20} и смеси Bu^nLi – Bu^iOK (суперосновный реагент LICKOR).^{21–24} Литийамиды, такие как тетраметилпиперидид (LTMP)^{14,25–27} или диизопропиламид лития (LDA)¹⁸ используются, когда сила основания должна сочетаться с его низкой нуклеофильностью, как при превращении **5** → **6** (см. схему 1). С помощью этоксивиниллития (EVL)²⁸ удалось осуществить металлизацию в ряду нафтилоксазолинов (другие основания давали продукты присоединения к ароматической системе, см. раздел III.11).^{22,29,30}

Незамещенный нафталин подвергается металлизации трудно и неселективно. Так, его длительное кипячение с избытком Bu^nLi в эфире привело к образованию 1- и 2-литийнафталинов в соотношении 7:3 при суммарном выходе всего 20%.³¹ Применение системы LICKOR (как более сильного основания) повысило суммарный выход,²¹ однако после прибавления CO_2 в продуктах реакции содержалось значительное количество изомерных дикарбоновых кислот вместе с небольшим количеством трикарбоновых. Использование высококипящих растворителей, например декалина (см. раздел II.5), приводит к присоединению металлорганического реагента к нафталиновой системе.

Реакция переметаллирования широко используется для введения тяжелых металлов (см. примеры в разделе III.1). Кроме того, к ней прибегают при превращении литийорганического соединения в его магнийсодержащий аналог (**7** → **8**, схема 1).^{32,33} Последняя реакция, в частности, применяется при окислительном получении нафтолов (например, **11**)³⁴ или при проведении кросс-сочетания по Кумада (см. раздел IV.1).



Механизм образования металлнафталинов в целом аналогичен таковому для других литий- и магнийаренов.⁵ Следует отметить, что в реакциях металл-галогенного обмена значительную роль играет одноэлектронный перенос,³⁵ а при образовании реактивов Гриньяра — поверхностные факторы.³⁶

2. Влияние растворителей и координирующих добавок

Обычной средой для синтеза магний-³ и литийорганических^{2,4,5} соединений нафталинового ряда являются диэтиловый эфир, ТГФ (реже 2-метилтетрагидрофуран³⁷), анизол, толуол, гексан, третичные амины и их смеси.⁴ Выбор растворителя во многом определяется склонностью металлирующих агентов к агрегации. Уменьшение агрегации в целом ведет к меньшей дисперсии отрицательного заряда в алкильном карбанионе, что увеличивает его активность при металлизации. Важное значение имеет и то обстоятельство, что при уменьшении агрегации повышается координационная ненасыщенность иона лития, типичное координа-

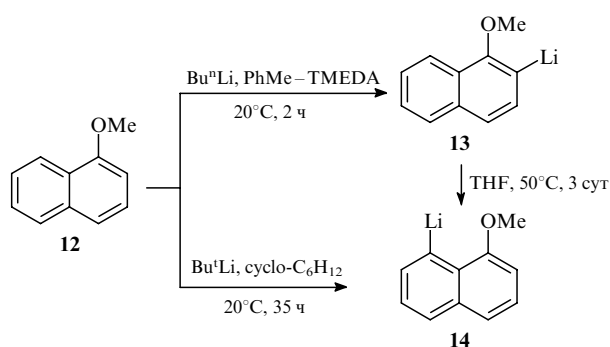
ционное число которого, как и иона магния, равно четырем. Это позволяет металлу взаимодействовать с соседними группами, включая σ -связи C—H (agostic interactions),³⁰ тем самым снижая активационный барьер реакции и делая ее более селективной.

Например, в углеводородной среде Bu^nLi существует в виде гексамера, а в диэтиловом эфире и ТГФ — как тетрамер.^{2, 5, 20, 25, 38} Дальнейшее уменьшение агрегации Bu^nLi достигается добавлением в смесь координирующих добавок: диазабикло[2.2.2]октана (DABCO),⁴ гексаметилфосфотриамида (HMPA),^{28, 39, 40} N,N,N',N',N'' -пентаметилдиэтилен триамина (PMDTA)²⁰ и тетраметилэтилендиамина (TMEDA),^{21, 41, 42} причем TMEDA используется особенно часто. Он способствует переходу *n*-бутиллития в димерную форму.^{20, 41, 43, 44} Перевести Bu^nLi в мономер не удастся даже в ТГФ при добавлении 1 экв. PMDTA.²⁰ В свете сказанного понятно, почему, например, 1-метоксинафталин в углеводородах металллируется медленно и с низким выходом, но при добавлении TMEDA⁴⁰ или при использовании Et_2O и ТГФ^{45, 46} реакция идет легко.

3. Кинетический и термодинамический контроль

На направление металлирования нафталинов может влиять температура. Так, действие Bu^nLi на 1-метоксинафталин (**12**) в Et_2O , ТГФ или в смеси PhMe —TMEDA при комнатной температуре и ниже дает преимущественно 2-литий-1-метоксинафталин (**13**) (схема 2).^{41, 45} При нагревании соединение **13** изомеризуется в более устойчивый 8-литий-1-метоксинафталин (**14**). Согласно калориметрическим измерениям, энергетическая разница между 1,2- и 1,8-изомерами составляет $1.9 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см.⁴⁷) (согласно расчетным данным (метод PM3),⁴¹ эта разница вдвое больше — $3.95 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$). Полагают, что в производном **14** расстояние $\text{Li} \cdots \text{O}$ короче, чем в соединении **13**, что обеспечивает его большую устойчивость.

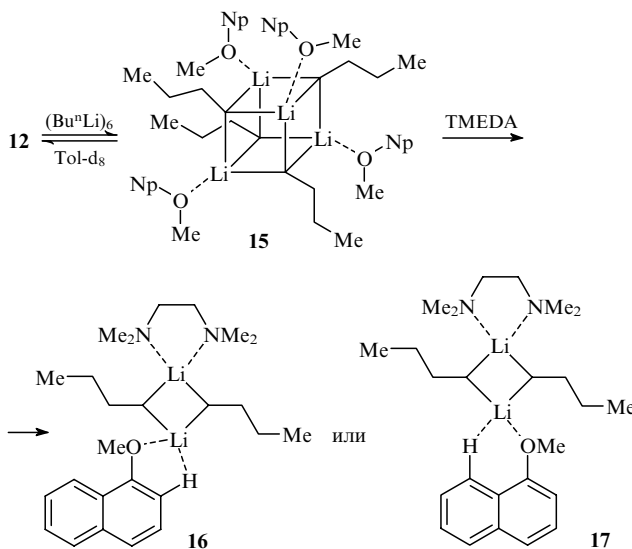
Схема 2



Направление металлирования 1-метоксинафталина (1-MeONp) зависит также от природы металлирующего агента и растворителя. Так, прибавление Bu^nLi к 1-метоксинафталину в толуоле- d_8 (Tol- d_8) при -65°C (или при комнатной температуре) не приводит к литиированию.⁴¹ Вместо этого, по-видимому, образуется комплекс **15**, в котором метоксильный атом кислорода субстрата **12** координирован с ионом лития (схема 3). В пользу этого говорит слабopольное смещение протонов MeO-группы ($\Delta\delta = 0.05 \text{ м.д.}$) и протона H-2 нафталина ($\Delta\delta = 0.11 \text{ м.д.}$) в спектрах ЯМР¹H. Прибавление к этому комплексу одного эквивалента TMEDA вызывает его реорганизацию с образованием агрегатов типа **16** или **17**, моделирующих переходные состояния для отрыва протонов H-2 и H-8 соответственно. Квантово-механические расчеты⁴¹ показали, что переходное состояние **16** лежит значительно ниже состояния **17**, причем весь процесс лимитируется стадией металлирования, а не комплексо-

образования. Данные условия были определены как условия кинетического контроля.⁴¹

Схема 3



Np — 1-нафтил.

Металлирование 1-метоксинафталина *трет*-бутиллитием протекает медленнее и дает исключительно 8-литийпроизводное **14** (схема 2). Спектры ЯМР в этом случае не выявили комплексообразования. Тем не менее полагают, что *перу*-комплекс **17** все же образуется, но очень медленно, и в растворе он присутствует в незначительной равновесной концентрации. Именно образование комплекса **17** является здесь лимитирующей стадией, тогда как само металлирование связи C—H протекает относительно быстро. В пользу такого толкования свидетельствует тот факт, что не наблюдается никакого кинетического изотопного эффекта при действии Bu^nLi на смесь 8-D- и 8-H-метоксинафталинов, тогда как при 2-металлировании смеси 2-D- и 2-H-метоксинафталинов в системе Bu^nLi —TMEDA изотопный эффект достигает 15 ± 3 . Эти условия были названы условиями термодинамического контроля. *втор*-Бутиллитий в реакции с 1-метоксинафталином ведет себя как Bu^nLi .⁴¹

4. Влияние направляющих групп

Заместители в нафталиновом кольце, в особенности содержащие гетероатомы, как правило, ориентируют реакцию металлирования в *орто*- или *перу*-положение, а чаще в оба сразу. Такие группы называют направляющими. Классическим примером служит метоксильная группа в соединении **12**. Сводка данных по другим направляющим группам приведена в табл. 1. Направляющий эффект группы определяют два главных фактора: 1) легкость координации этой группы с металлорганическим реагентом, ориентирующей его для депротонирования, и 2) ее электрооакцепторность, повышающая СН-кислотность соседних протонов.

Лишь немногие направляющие группы благоприятствуют селективному *перу*-литиированию. К ним относятся главным образом диалкиламино- и диалкиламинометильные группы, что неудивительно, учитывая относительно невысокую электроотрицательность атома азота и слабую «подкисляющую» способность таких групп (см. также селективное *перу*-литиирование 1-литийнафталина, раздел II.8). Напротив, заместители, содержащие карбонильную группу (OCONR_2 , CONR_2), из-за повышенной электроотрицательности способствуют замене на металл прежде всего *орто*-протонов. Изменение условий реакции может существенно

Таблица 1. Выходы *пери*- и *орто*-изомеров, образующихся при действии электрофила на литиированные 1-*R*-нафталины.

R	Условия металлирования	Электрофил	Выход, %		Ссылки
			<i>пери</i> -	<i>орто</i> -	
OH	Bu ^t Li, тетрагидропиран (THP), 20°C	Me ₂ S ₂	50	19	48
OMe	Bu ⁿ Li, Et ₂ O – n-C ₆ H ₁₄ , 20°C	CO ₂	8	20	45, 49
OMe	Bu ⁿ Li, Et ₂ O – n-C ₆ H ₁₄ – TMEDA, 20°C	CO ₂	0.4	60	45
OMe	Bu ^t Li, n-C ₅ H ₁₂ – cyclo-C ₆ H ₁₂ , 20°C	CO ₂	19.4	0.6	45
OMe	LICKOR, THF, –78°C	D ₂ O	0	92	22
OCH ₂ OMe	LICKOR, THF, –78°C	D ₂ O	0	95	22
(OCH ₂) ₂ CH ₂ SiMe ₃	Bu ⁿ Li, Et ₂ O, 20°C	Me ₃ SiCl	0	87	50
CONeEt ₂	Bu ^s Li, TMEDA – THF, –78°C	MeI	0	90	51
NH ₂	Bu ⁿ Li, Et ₂ O	CO ₂	20	0	52
NMe ₂	Bu ⁿ Li, Et ₂ O, 20°C	DMF	76	0	34
CH ₂ NMe ₂	Bu ⁿ Li, Et ₂ O – n-C ₆ H ₁₄ , 20°C	Ph ₂ CO	60	6	53
CH(OMe) ₂	Bu ^t Li, Et ₂ O, –78 → 0°C	MeI	27	13	54
CH(NEt ₂)OLi	Bu ⁿ Li, C ₆ H ₆ , кипячение	MeI	2	33	54
CONeEt ₂	Bu ^s Li, TMEDA – THF, –78°C	Me ₃ SiCl	0	80	25
CONPr ₂	Bu ^s Li, THF, –78°C	D ₂ O	0	93	16

повлиять на направление металлирования. Так, при действии BuⁿLi или Bu^tLi на 1-метоксинафталин в присутствии TMEDA преимущественно образуется 2-Li-производное, а реакция соединения **12** с Bu^tLi в чисто углеводородной среде (*n*-пентан – циклогексан) дает смесь 8-Li- и 2-Li-изомеров в соотношении 97:3, хотя суммарный выход продуктов не превышает 20% (см. табл. 1).

В обзоре²⁵ на примере соединений бензольного ряда рассмотрена иерархия направляющих групп, учитывающая, в частности, их относительную ориентирующую способность и устойчивость к металлорганическим реагентам.

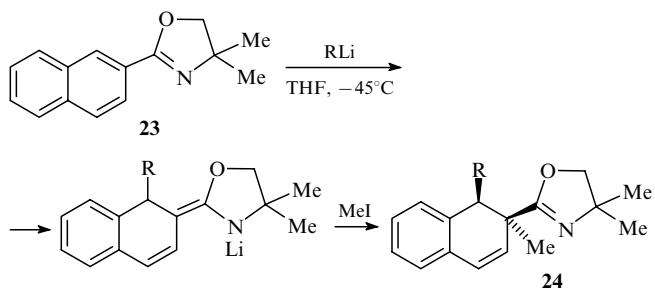
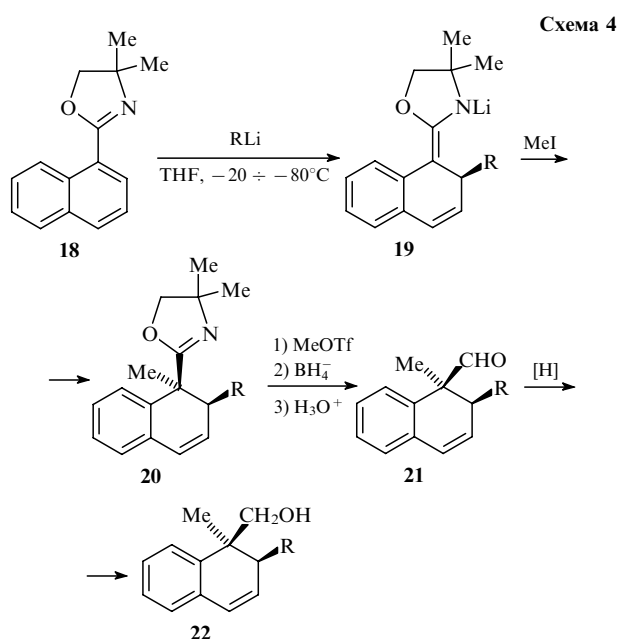
5. Побочные реакции

Характер побочных реакций в значительной мере зависит от способа получения металлорганического соединения. Так, при СН-металлировании нафталинов с электроноакцепторными заместителями в ядре в основном происходит присоединение металлирующего агента к ароматической системе. Типичный пример — нафтилоксазолины.^{12, 19, 55} Например, (1-нафтил)оксазолин **18** взаимодействует с литийалкилами в ТГФ при низкой температуре с образова-

нием азаенолятов **19**, которые при последующем добавлении метилиодида дают оксазолиновые производные 1,2-дигидронафталина **20**, как правило, в виде единственного диастереомера с выходом 60–99%.¹² Эту реакцию можно использовать для стереоспецифического синтеза оптически активных производных гидрированных нафталинов, в частности альдегидов **21** и спиртов **22** (схема 4).

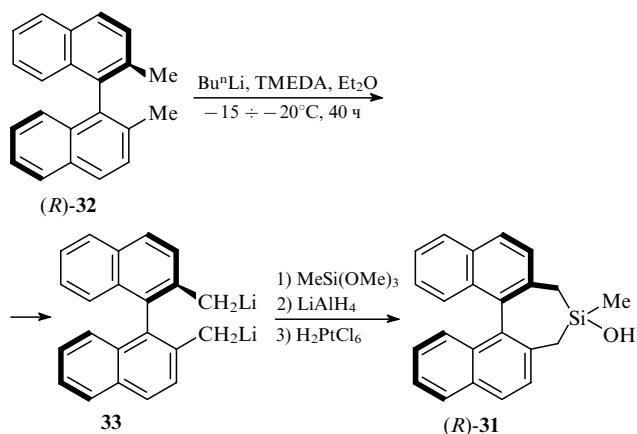
Успех этих превращений зависит от способа приготовления литийалкилов. Так, присоединение коммерческих или долго хранившихся образцов RLi протекает медленно и неоднозначно. Наилучшие результаты были получены при использовании литийалкилов, приготовленных *in situ* путем обработки метилитием соответствующих станнанов R₄Sn. По-видимому, это связано с образованием *am*-комплекса R₄Sn · MeLi, в котором нуклеофильность алкильных анионов существенно повышается. В подобных превращениях вместо литийалкилов можно использовать диалкиламины лития,^{56, 57} литийсиланы (PhMe₂SiLi),⁵⁸ а также винилитий.⁵⁹

(2-Нафтил)оксазолин **23** ведет себя аналогично 1-изомеру, причем нуклеофил атакует исключительно положение 1 нафталинового кольца. После метилирования промежуточного азаенолята образуется оксазолиновое производное дигидронафталина **24**.^{12, 55, 56}

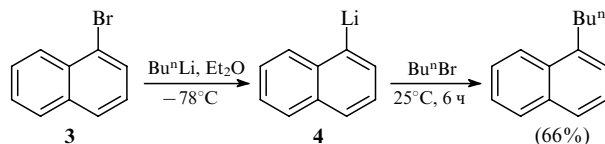


К другим группам, способствующим присоединению металлирующих агентов к нафталиновой π-системе, относятся CO₂H,⁶⁰ CO₂R, COR,^{61–64} CONR₂,^{12, 16} CH=NR,^{65–67} NO₂,^{68–70} SO₂R,⁷¹ BR₂.⁷² На схеме 5 приведены некоторые примеры реакций присоединения металлирующих агентов к производным нафталина **25**–**29**. По существу, единственным электроноакцепторным заместителем, обеспечивающим достаточно высокий процент металлирования, является карбоксимидная группа (подробнее см. раздел III.10).^{16, 25, 73, 74}

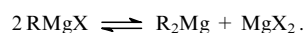
При повышенной температуре алкиллитиевые реагенты могут присоединяться и к незамещенному нафталину.^{75–77} Так, нагревание смеси эквимольных количеств нафталина и BuⁿLi, Bu^sLi или Bu^tLi (декалин, 20 ч) при 165°C привело к



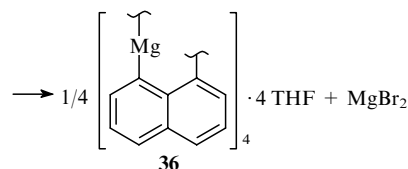
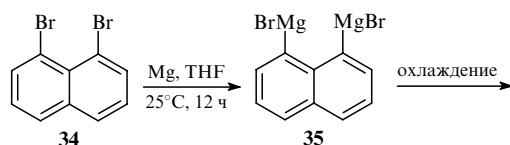
При получении литийнафталинов путем металл-галогенного обмена может происходить их дальнейшее алкилирование образующимся алкилгалогенидом.^{86–88} Например, 1-литийнафталин (**4**), полученный при низкой температуре обработкой 1-бромнафталина бутиллитием, при комнатной температуре переходит с хорошим выходом в 1-бутилнафталин.⁸⁷



Для реактивов Гриньяра характерно равновесие Шленка:³



Так, взаимодействие 1,8-дибромнафталина (**34**) с магнием в ТГФ приводит к 1,8-ди(броммагнeзио)нафталину (**35**), который при охлаждении раствора превращается в тетрамер **36**. Его структура подтверждена методами РСА и спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C.³⁷ При действии D₂O на соединение **35** с количественным выходом образуется 1,8-D₂-нафталин; а обработка его избытком Me₃SnCl дает моно- и 1,8-бис(триметилстаннил)нафталины.^{37, 89}

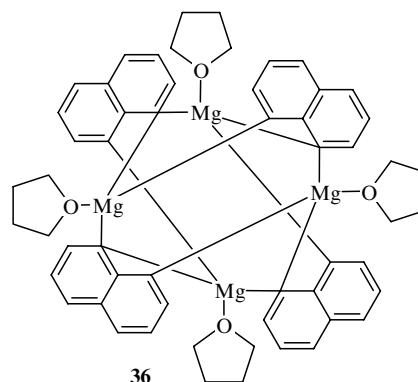


Гилман и сотр.⁹⁰ нашли, что при обработке 1-нафтил-лития или 1-нафтилмагнийбромида различными электрофилами, например SiCl₄ или CO₂, в качестве побочных продуктов с небольшим выходом (< 3%) часто образуются 1,1'-бинафтил и перилен. Полагают, что сдвигивание нафталиновых ядер протекает по свободно-радикальному механизму и связано с одноэлектронным окислением металл-нафталинов.

Существует много других специфических побочных превращений, зависящих от природы субстрата, металлирующего агента и условий реакции. Они рассматриваются далее по мере необходимости.

6. Кристаллические структуры металлоорганических соединений

По состоянию на февраль 2005 г. в Кембриджском банке рентгеноструктурных данных (КБРД) имелись сведения об одном магниорганическом производном нафталина **36** (PEFXIH) и о четырех литийнафталинах **4**, **7**, **12** и **37** (табл. 2). Соединение **36** — тетраэдерный кластер симметрии S₄. Атомы магния образуют искаженный тетраэдр.



Каждый нафталиновый фрагмент расположен над одной из граней тетраэдра и связан посредством двух *пери*-атомов углерода с тремя атомами Mg: один атом углерода образует σ-связь с атомом Mg, другой образует с оставшимися двумя атомами Mg трехцентровую двухэлектронную связь. Дополнительно каждый атом Mg координируется с

Таблица 2. Некоторые геометрические параметры литийнафталинов и их сравнение с литийбензолами (данные РСА).

Соединение	Заместители в ароматическом ядре	Лиганд	Шифр КБРД	Длины связей и расстояния, Å		Угол, град		Ссылки
				<i>d</i> (см. ^а)	<i>δ</i> (см. ^б)	Li—C—Li	<i>α</i> (см. ^с)	
4	1-Li	TMEDA	HIGQUJ	2.206; 2.246	0.578; 1.845	71	83	
7	8-Li, 1-NMe ₂	THF	QOYZOT	2.207; 2.223	0.373; 1.052	64	39	91
7	8-Li, 1-NMe ₂	Et ₂ O	—	2.224; 2.232	—	—	—	92
12	8-Li, 1-OMe	THF	QESQUA	2.162; 2.231	0.284; 1.689	66	63	28
37	2-Li, 1-CONPr ₂ ¹	THF	QOGBET	2.162; 2.389	0.032; 1.870	70	54	93
38	—	—	GIBTOA	2.216; 2.247	0.249; 0.527	74	15	94
39b	—	—	PUDLUV	2.322; 2.242	1.022; 1.366	63	90	95
40	2-CONPr ₂ ¹	Et ₂ O	QOGBAP	2.176; 2.303	0.371; 1.604	67	57	93

^а *d* — длины связей C—Li; ^б *δ* — отклонение атома лития от плоскости ароматического кольца; ^с *α* — угол между плоскостью C₂Li₂ и плоскостью нафталинового (или бензольного) кольца.

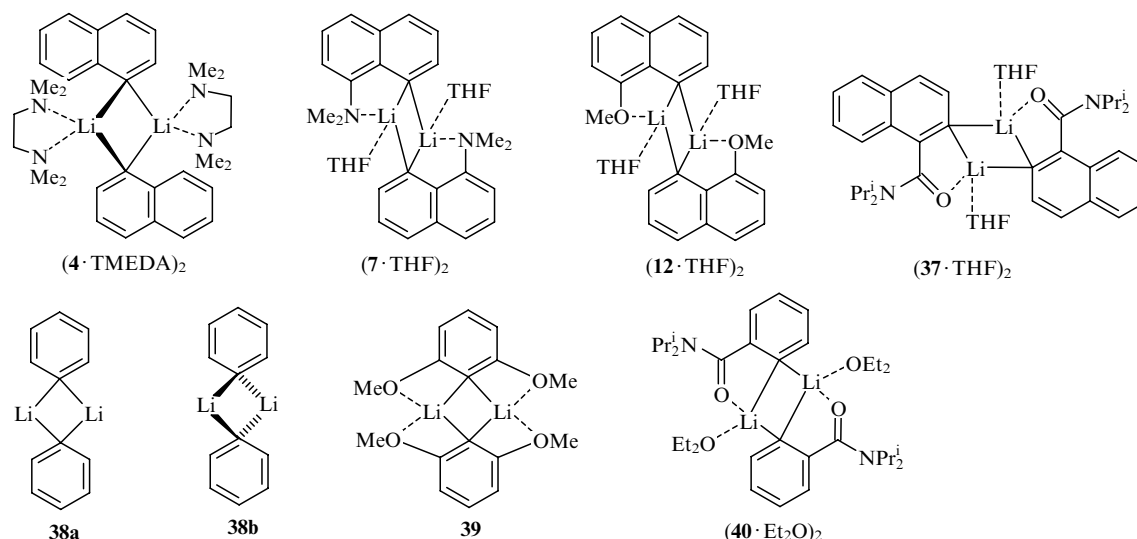


Рис. 1. Схематическое изображение димерных литийнафталинов и литийбензолов.

одной молекулой ТГФ (обычные реактивы Гриньяра координируются с двумя молекулами растворителя). В целом кристаллы стабилизированы большим числом разупорядоченных молекул растворителя; при их отсутствии, например при вакуумировании, кристалл разрушается.

Все литийнафталины в кристаллах имеют димерную структуру (рис. 1). Димеризация обеспечивается координацией атомов Li с двумя *ipso*-углеродными атомами, в результате чего формируется ромбовидный квазицикл C_2Li_2 . Два другими лигандами для Li могут служить как молекулы растворителя (THF, Et_2O , TMEDA), так и находящиеся в кольце хелатирующие группы: NMe_2 (7), MeO (12), $CONR_2$ (37). В димере $(4 \cdot TMEDA)_2$, не содержащем в нафталиновом кольце хелатирующих групп, угол α почти прямой (83°). При внутримолекулярном хелатировании этот угол существенно уменьшается (см. данные для димеров 7, 12, 37, табл. 2), при этом уменьшается также отклонение атомов Li от плоскости ароматических колец. Нафталиновые фрагменты в каждом димере практически копланарны. Длина связи $C-Li$ во всех литийнафталинах примерно одинакова ($2.2-2.3 \text{ \AA}$). Эти тенденции характерны и для фениллития (38) и его производных 39 и 40. Следует, впрочем, отметить, что по расчетным

данным (MNDO),⁹⁶ относящимся к газовой фазе, для несольватированного димера $(PhLi)_2$ «планарная» структура 38a выгоднее «перпендикулярной» 38b.⁹⁷

7. Спектры ЯМР

Получены одномерные спектры ЯМР 1H , ^{13}C и 6Li , а также двумерные спектры ЯМР $^1H-^1H$ (COSY), $^{13}C-^1H$ и $^6Li-^1H$ (HOESY) ряда литийнафталинов.^{20,41,98} Анализ кросс-пиков обеспечил однозначное отнесение всех сигналов. Как видно из табл. 3, в спектрах ЯМР 1H комплекса 4 · TMEDA наиболее дезэкранированы протоны H-2 (8.57 м.д.) и H-8 (8.47 м.д.) вследствие их близости к электроположительному заместителю, каким является атом лития. Эта тенденция сохраняется в протонных спектрах 1-метокси-2-литий- (13) и 1-метокси-8-литийнафталинов (14), где наиболее дезэкранированными являются протоны H-3 (в 13) и H-2 (в 14). Аналогичные выводы можно сделать на основании спектров ЯМР ^{13}C (табл. 4), причем в последнем случае в самом слабом поле резонирует металлизированный атом углерода. Данные спектров ЯМР 1H и ^{13}C использовались при определении степени агрегации литийнафталинов в растворе и для выяснения

Таблица 3. Спектры ЯМР 1H некоторых литийнафталинов.

Соединение	Растворитель	T, °C	δ , м.д. (мультиплетность сигнала, J, Гц)							Ссылки
			H-2	H-3	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8	
4 · TMEDA	C_6D_6	22	8.57 (д, 5.8)	7.56 (дд, 8.0; 5.8)	7.81 (д, 8.0)	7.93 (д, 8.0)	7.47 (ддд, 8.0; 6.8; 1.2)	7.57 (ддд, 8.0; 6.8; 1.2)	8.47 (д, 8.0)	98
13	THF- d_8	32	4.05 (с)	8.12 (д, 7.3)	7.39 (д, 7.3)	7.73 (д, 8.0)	7.24 (дд, 7.3; 8.5)	7.33 (дд, 8.2; 8.5)	8.08 (дд, 8.2)	41
14	THF- d_8	32	8.15 (д, 5.8)	7.18 (дд, —)	7.35 (д, 7.7)	7.27 (д, 8.1)	7.12 (дд, —)	6.68 (д, 7.6)	3.85 (с)	41

Таблица 4. Спектры ЯМР ^{13}C некоторых литийнафталинов.

Соединение	Растворитель	T, °C	δ , м.д.											Ссылки
			C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	OMe	
4 · TMEDA	C_6D_6	24	195.0	140.4	124.4	124.2	129.2	123.8	122.7	138.3	148.7	133.8	—	98
13	THF- d_8	32	163.0	163.0	141.0	119.3	126.3	121.6	122.3	120.1	124.0	133.7	58.1	41
14	THF- d_8	32	185.2	139.1	125.1	122.9	128.8	123.2	101.4	161.0	139.6	139.4	55.2	41

механизма реакции литиирования. Так, в спектре ЯМР ^{13}C 1-метокси-8-литийнафталина (**14**) в ТГФ- d_8 при -100°C сигнал C-8 проявляется в виде септета с КССВ $^1J(^{13}\text{C}, ^7\text{Li}) = 19.3$ Гц. С учетом величины ядерного спина изотопа ^7Li ($I = 3/2$) это свидетельствует о сохранении димерной структуры $(\text{14} \cdot \text{THF})_2$ при переходе от кристаллов к раствору.

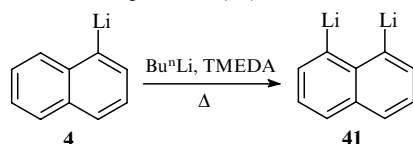
Метод ЯМР был успешно использован для объяснения направленности металлирования 1-метоксинафталина (**12**) и 1-литийнафталина (**4**) до 1,8-дилитийнафталина. Спектр ЯМР ^1H комплекса $4 \cdot \text{MeLi}$ свидетельствует о более сильном дезэкранировании протона H-8 по сравнению с H-2 (в отличие от свободной молекулы 1-литийнафталина).⁹⁸

8. Квантово-механические расчеты

Почти все квантово-механические расчеты Li- и Mg-производных нафталина были проведены с целью обоснования региоселективности реакции литиирования нафталинов.^{29, 30, 98–101} Рассчитывались оптимальная структура и энергия изомерных литийнафталинов, первичных комплексов субстрат–металлирующий агент, а также соответствующих переходных состояний. Преимущественно использовался полуэмпирический метод MNDO.

Одна из наиболее плодотворных идей была высказана Шлейером и сотр.⁹⁸ Они постулировали существование в переходном состоянии реакции литиирования агостических взаимодействий³⁰ между координационно ненасыщенным атомом лития и σ -электронами соседних связей C–H. Такие взаимодействия должны приводить к растяжению связи C–H и увеличению положительного заряда на замещаемом атоме водорода. Эти параметры легко рассчитываются и могут использоваться как индикаторы направленности металлирования.

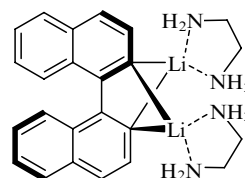
Рассмотрим в качестве примера литиирование 1-литийнафталина (**4**), приводящее к образованию исключительно 1,8-дилитийнафталина (**41**).⁹⁸



Анализ оптимизированной структуры комплекса $(4 \cdot \text{EDA})_2$ (EDA — этилендиамин) не только не объяснил направленности этой реакции, но, напротив, свидетельствовал о предпочтительности 2-металлирования. Для разрешения этих противоречий были использованы квантово-химические расчеты в сочетании с экспериментальными наблюдениями. Было замечено, что прибавление Bu^nLi к димеру $(4 \cdot \text{TMEDA})_2$ сопровождается выделением тепла, но не приводит к немедленному образованию дилитиевого производного **41**. Для этого необходимо последующее длительное нагревание реакционной смеси. Это означает, что повторное литиирование протекает внутри комплекса между 1-литийнафталином и металлирующим агентом (о роли подобных комплексов в реакциях металлирования см. обзор¹⁰²). Оптимизированная посредством MNDO структура такого комплекса с MeLi действительно подтвердила, что в этом случае связь C-8 — H-8 активирована к металлированию в большей степени, чем связь C-2 — H-2.

Такие расчеты продемонстрировали предпочтительность литиирования 1-нафтола по положению 8; 2-нафтола — по положению 3; 1,3-, 1,4- и 1,5-бинафтолов и 1,4,5-тринафтола исключительно по соседнему с OH-группой *перу*-положению (условия реакций см. в разделе III.3).^{29, 30} Как уже отмечалось, 1-метоксинафталин (**12**) в условиях кинетического контроля литируется преимущественно по атому C-2, а в условиях термодинамического контроля — по атому C-8. В первом случае это обусловлено предпочтительностью (на ~ 6 ккал·моль $^{-1}$) переходного состояния, отвечающего

металлированию по атому C-2, а во втором — большей стабильностью (на ~ 4 ккал·моль $^{-1}$) 8-литийпроизводного.⁴¹ Метод *ab initio* использовался для оценки энергии 2- и 8-литийпроизводных 1-аминонафталина,¹⁰¹ а метод MNDO — для оценки относительной устойчивости структур $42 \cdot \text{EDA}_2$ с перпендикулярной и параллельной ориентацией нафталиновых ядер, а также барьера вращения вокруг связи C-1 — C-1' (см.^{99, 100}).



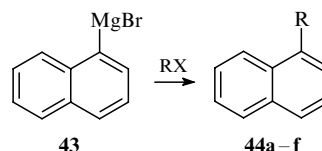
42 · EDA₂

III. Получение и реакции нафтилметаллов

Магнийорганические соединения нафталина стали применяться практически сразу после исторического открытия Гриньяра. Уже в 1903 г. Гаттерман,¹⁰³ действуя этилформиа-том на α -нафтилмагнийбромид, получил 1-нафталальдегид. Начиная с 1930-х гг., важным дополнением к реактивам Гриньяра стали литийнафталины. Накопленный с тех пор обширный материал систематизирован в данном обзоре по типу присутствующих в кольце дополнительных заместителей, как правило, существенно влияющих не только на синтез металлорганических производных, но и на их реакционную способность. Все реакции Mg- и Li-нафталинов можно свести, по существу, к четырем основным типам: 1) реакции с C-электрофилами, 2) реакции с гетероэлектрофилами, 3) реакции окисления и 4) реакции кросс-сочетания. Ввиду особой важности последних им посвящен специальный раздел IV. Что касается различий в реакционной способности, то нет каких-либо общих правил, позволяющих заранее предпочесть использование Li- или Mg-нафталинов. Во многих случаях оба эти типа нафтилметаллов дают сопоставимые результаты, но имеется немало примеров, когда реакции идут лучше с одним из них.

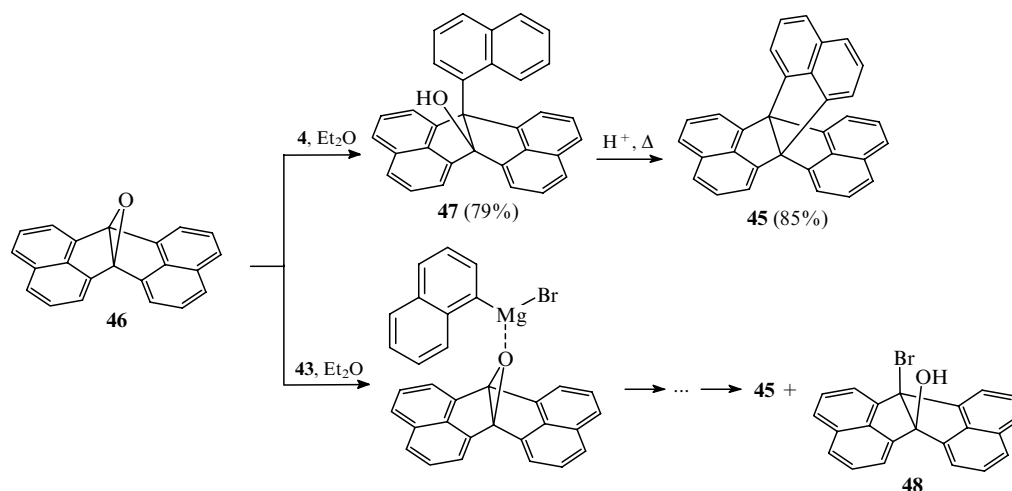
1. Нафтилметаллы на основе нафталина и алкилнафталинов

Методы получения Li- и Mg-производных нафталина были в общих чертах рассмотрены в разделе II.1. Более всего распространены реакции этих производных со всевозможными алкилирующими и карбонилсодержащими реагентами. Так, обработка 1-литий-8-метилнафталина диметилсульфатом дает 1,8-диметилнафталин с выходом 90%.¹⁰⁴ Аналогично 1-нафтилмагнийбромид (**43**) гладко алкилируется диалкилсульфатами и $\text{S}_{\text{N}}1$ -активными реагентами, образуя соединения **44a–f**.



RX	Продукт 44	R	Выход, %	Ссылки
Me_2SO_4	a	Me	68	105
Et_2SO_4	b	Et	60	105
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Cl}$	c	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Me})\text{CH}_2$	85	105
1-NpCH ₂ Br	d	1-NpCH ₂	—	106
1-FcCH ₂ N ⁺ Me ₂ EtBr [−]	e	1-FcCH ₂	51	107
1-AdBr	f	1-Ad	2	108

Схема 7



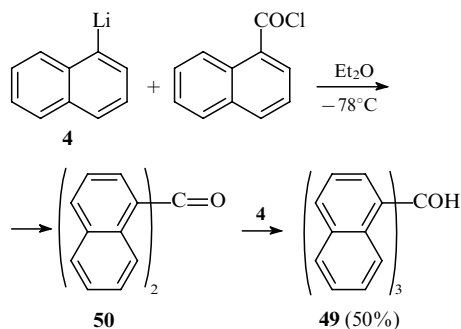
Реакция 1-литий-2-метилнафталина с этиленоксидом дает 1-(2-гидроксиэтил)-2-метилнафталин (67%).¹⁰⁹ Для синтеза триснафто[3.3.3]пропеллана (**45**) использовалась реакция 1-нафтиллития (**4**) с эпоксидом **46** (схема 7),¹¹⁰ которая идет через образование спирта **47**. Если вместо Li-производного взять 1-нафтилмагнийбромид (**43**), то образуется смесь продуктов **45** и **48** в соотношении 1:1.8.

Действием CO₂ на 1-MgBr-, 2-MgBr- или 1,5-(MgBr)₂-нафталины с хорошим выходом получены соответствующие нафталинкарбоновые или -дикарбоновые кислоты.¹¹¹ Замена Mg-производных на литийнафталины дает сопоставимые результаты.^{11, 112}

Значительное число работ посвящено формилированию Mg- и Li-нафталинов (краткая сводка данных содержится в обзоре¹¹³). В качестве формилирующих агентов обычно применяют 2-(*N*-метил-*N*-формил)пиридин,¹¹⁴ *N*-метилформанид,^{46, 115} *N*-формилпиперидин,¹¹⁶ *N*-формилморфолин¹¹⁷ и ДМФА.^{118–120} Реакция протекает, как правило, быстро и в мягких условиях. Однако при недостатке формилирующего агента образующийся альдегид может вступать в реакцию с исходным металлорганическим соединением с образованием соответствующего динафтилметанола. Последнее обстоятельство было использовано для синтеза 1,1'- и 2,2'-динафтилметанолов путем обработки 1- и 2-нафтилмагнийбромидов 0.4–1.0 экв. этилформиата.^{106, 121, 122}

Синтез вторичных и третичных спиртов осуществлен действием на 1-нафтилмагнийбромиды пропионового¹⁰⁵ и ароматических¹²³ альдегидов, ацетона, диэтилкетона, метилэтилкетона, ди(1,1'-нафтил)кетона,¹²⁴ аценафтенхинона.¹²⁵ Подобные реакции описаны также для 2-нафтилмагнийбромидов¹²⁶ и литийнафталинов.¹²³

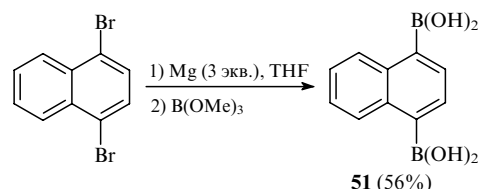
Трис(1-нафтил)метанол (**49**) был получен медленным прибавлением 1-нафтоилхлорида к эфирному раствору 1-нафтиллития (**4**) при –78°C.¹⁰



Аналогично из 2-нафтиллития и 2-нафтоилхлорида был получен с выходом 56% трис(2-нафтил)метанол.¹⁰ Очевидно, что реакция в обоих случаях протекает через промежуточное образование бинафтилкетона (например, **50**), который быстро реагирует с исходным нафтиллитием. Это обстоятельство затрудняет использование данного метода для получения кетонов нафталинового ряда. Ранее Блик¹²¹ сообщал о синтезе кетона **50** (выход 40%) действием 1-нафтоилхлорида на 1-нафтилмагнийбромид,⁸ однако, по его мнению, более предпочтительным способом получения кетонов является взаимодействие металлорганического соединения с подходящим нитрилом. Например, реакция 1-нафтилмагнийбромидов с 1-нафтонитрилом приводит к кетону **50** с выходом 75%.

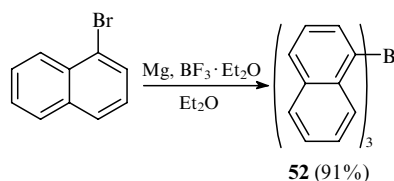
Описано получение нафтонитрилов путем электрофильного цианирования литийнафталинов 1-цианобензотриазолом.¹²⁷

В последние годы все большее значение приобретают реакции Li- и Mg-нафталинов с элементарными соединениями в качестве электрофилов. В частности, особый интерес (из-за популярности реакций кросс-сочетания) вызывают нафтилбороновые кислоты и триалкилнафтилстанныны, которые могут быть получены с использованием Li- и Mg-нафталинов. Так, 1- и 2-нафтилбороновые кислоты образуются с хорошим выходом при действии триизопропилобората на 1- и 2-литийнафталины.¹²⁸ Возможно также использование магнийорганических соединений, как например, при синтезе нафталин-1,4- (**51**)¹²⁹ и нафталин-1,5-дибороновых кислот¹³⁰ из соответствующих дибромнафталинов.



Разработан удобный способ получения трис(1-нафтил)борана (**52**) перемешиванием смеси α-нафтилбромидов, магния и эфира трифторида бора,¹³¹ не требующий специального приготовления α-C₁₀H₇MgBr. Реакция идет в течение 24 ч. Обработка реакционной массы ультразвуком сокращает время реакции до 30 мин.¹³¹

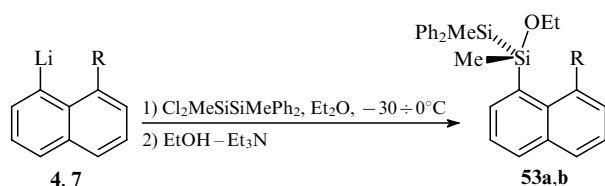
§ Бliku не удалось воспроизвести более раннюю методику Шмидлина и Массини,¹⁰⁶ предположительно, из-за недопустимости присутствия в смеси остатков непрореагировавшего магния.



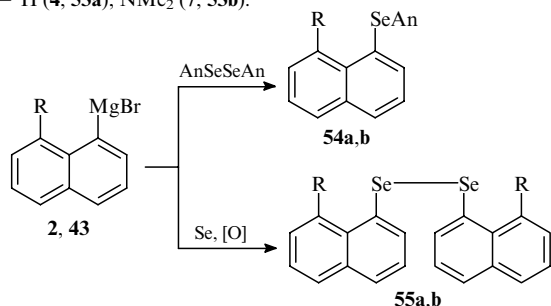
Для синтеза известного лиганда BINAP и его аналогов Нойори и сотр.¹³² использовали реактив Гриньяра, который они получали из 2,2'-дибром-1,1'-бинафтила (см. раздел III.15, схема 16).

Описано силилирование,^{133, 134} селенирование,^{7, 135, 136} станилирование^{37, 137} и хлормеркурирование¹³⁸ Li- и Mg-нафталинов (схема 8). Так, действие 1,2-диметил-2,2-дифенил-1,1-дихлордисилана на 1-литийнафталины **4** и **7** в инертной атмосфере и последующая обработка смеси этанолом привели к образованию нафтилэтоксидисиланов **53a,b**, используемых в дальнейшем для генерирования стабильных нафтилсилиленов.¹³³ Реакция нафтилмагнийбромидов **2** и **43** с ди(*n*-анизил)диселенидом дает 1-(*n*-анизил)селенилнафталины **54a,b**,⁷ а с порошком селена и окислителями — динафтилдиселениды **55**.^{7, 135} Взаимодействием 1,8-ди(броммагнезио)нафталина (**35**) с избытком триметилхлорстаннына получена смесь моно- (**56**) и 1,8-бис(триметилстанил)нафталинов (**57**) с выходами 67 и 22% соответственно.³⁷

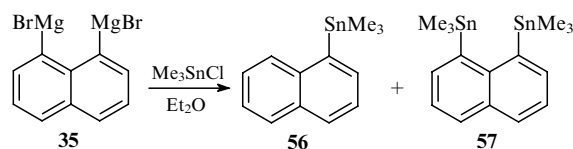
Схема 8



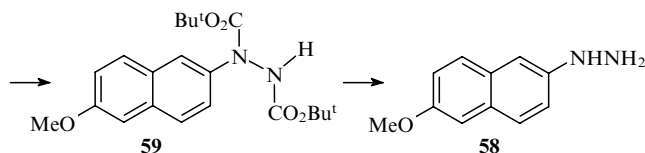
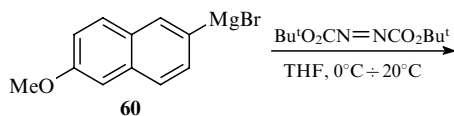
R = H (**4**, **53a**), NMe₂ (**7**, **53b**).



R = F (**2**, **54a**, **55a**), H (**43**, **54b**, **55b**); An — *n*-анизил.



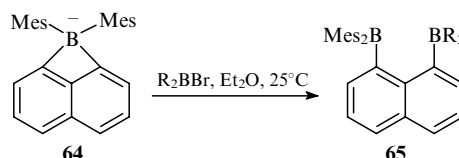
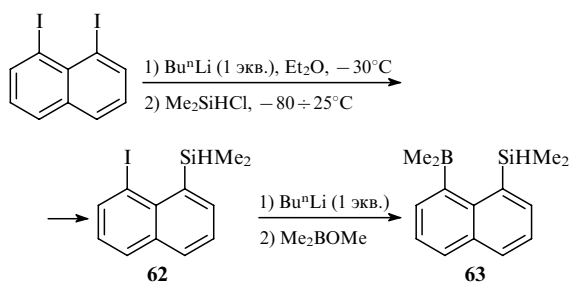
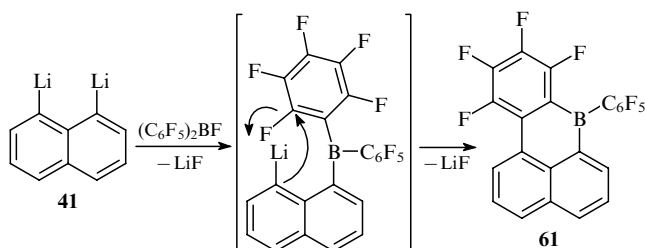
Имеются указания на возможность электрофильного аминирования¹³⁹ и гидразинирования¹⁴⁰ Li- и Mg-нафталинов. Так, 2-гидразино-6-метоксинафталин (**58**) и его предшественник **59** были получены обработкой реактива Гриньяра **60** ди-*tert*-бутиловым эфиром азодикарбоновой кислоты.



Наиболее важным реагентом, несомненно, является 1,8-дилитийнафталин (**41**), который регулярно используется для синтеза всевозможных 1,8-дизамещенных нафталинов и *пери*-конденсированных гетеросистем. Впервые его получил в 1962 г. Летсингер^{141, 142} действием бутиллития на 1,8-дибромнафталин (**34**) в эфире при комнатной температуре. Кац^{143, 144} рекомендовал использовать для синтеза 1,8-дилитийнафталина более доступный диоднафталин. Еще один препаративный метод получения соединения **41** — металлизирование 1-бромнафталина или незамещенного нафталина избытком бутиллития.^{98, 145–147}

В табл. 5 приведены основные типы соединений, полученных действием различных электрофилов на 1,8-дилитийнафталин. Как видно, все структуры симметричны и представляют собой либо 1,8-дизамещенные нафталины, либо *пери*-циклические системы. Асимметричные соединения этого ряда можно получать либо постадийным замещением атомов Li в соединении **41** (синтез несимметричного *пери*-циклического соединения **61**, схема 9),¹⁶³ либо путем постадийного литиирования — замещения 1,8-дигалогеннафталинов (синтез соединений **62** и **63**),¹⁶⁴ либо расщеплением анионного боратного цикла в *пери*-конденсированной системе **64** под действием диалкилборилбромидов. Последний оригинальный подход к синтезу несимметричных 1,8-диборилнафталинов **65** был реализован Габбаем и сотр.¹⁵⁶

Схема 9



R = Me (71%), Et (91%).

Для получения четырехчленных *пери*-металлациклов наряду с 1,8-дилитийнафталином можно использовать его магниевый аналог **35**. Таким путем были синтезированы комплексы (1,8-Np)ML_n (см. табл. 5).¹⁶² В этой связи следует отметить, что 1,8-бис(триметилстанил)нафталин (**57**) намного легче образуется из 1,8-дилитийнафталина (**41**),⁸⁹

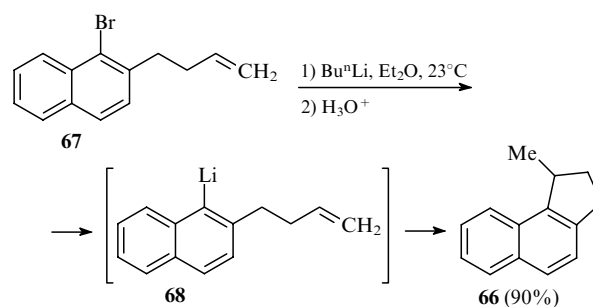
Таблица 5. Типы производных нафталина, полученных при действии различных электрофилов на 1,8-дилитийнафталин (**41**).

Соединение	Электрофил	Выход, %	Ссылки	Соединение	Электрофил	Выход, %	Ссылки
					$\text{Pr}_2^i\text{NBCl}_2$	89	157
X = CPh ₂ OH	Ph ₂ CO	58	141		$\text{Pr}_2^i\text{NPCl}_2$	75	158
C(C ₆ H ₄ OMe-4) ₂ OH	(4-MeOC ₆ H ₄) ₂ CO	43	148				
C(C ₆ H ₄ Cl-4) ₂ OH	(4-ClC ₆ H ₄) ₂ CO	—	149	X = S	S ₈	35–40	159
HgCl	HgCl ₂	89	150	Se	Se	18–20	159
SiMe ₃	Me ₃ SiCl	83	89	Te	Te	8–12	159
SnMe ₃	Me ₃ SnCl	70	89	PPh	PhPCl ₂	59	158
BMe ₂	Me ₂ BOEt	47	143, 144		CH ₂ Cl ₂	18–21	160
BPh ₂	Ph ₂ BBr	—	150		R ₂ SiCl ₂ (R = CH ₂ SiMe ₃ , Bu ^s)	44–70	161
B(NR ₂) ₂ (R = Me, Et, Pr ⁱ)	(R ₂ N) ₂ BBr (R = Me, Et, Pr ⁱ)	—	151	R = CH ₂ SiMe ₃ , Bu ^s			
PPh ₂	Ph ₂ PCl	—	152		L _n MCl ₂	—	162
P(NMe ₂) ₂	(Me ₂ N) ₂ PCl	44	153	L _n M = Cp ₂ Ti, (Et ₃ P) ₂ Pt, (C ₅ Me ₅)(Ph ₃ P)Ir, (C ₅ Me ₅) ₂ Zr			
P(NEt ₂) ₂	(Et ₂ N) ₂ PCl	60	154				
	CO ₂	85	141, 145				
		14	155				
	B(OBu ⁿ) ₃	71	141				
	B(OBu ⁿ) ₃	60	142				
	Mes ₂ BF	39	156				
Li ⁺ (THF) ₄							

чем из 1,8-ди(броммагнезио)нафталина (**35**),³⁷ в то время как выход 1*H*-циклобута[*de*]нафталина возрастает до 30% (против 18–21%, табл. 5), если исходить из 1,8-ди(иодмагнезио)нафталина, а в качестве электрофила взять метиленидитолуолсульфонат.¹⁶⁰ Дополнительная информация об использовании 1,8-дилитийнафталина в синтезе элементсодержащих *пери*-дизамещенных нафталинов содержится в обзоре¹⁶⁵.

2. Нафтилметаллы с алкенильными и алкинильными группами

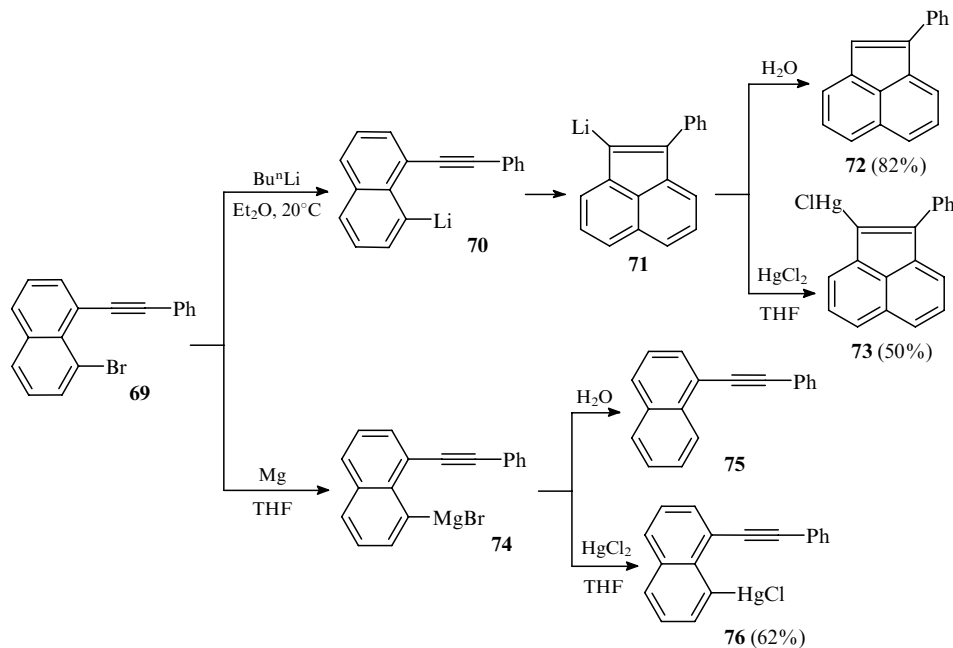
Известно не так много представителей Li- и Mg-производных нафталина, содержащих алкенильные или алкинильные группы в нафталиновом цикле. Для соединений, содержащих по соседству с атомом Li ненасыщенную группу, весьма характерно внутримолекулярное присоединение карбанионного центра к кратной связи. Типичный пример — образование с высоким выходом бенз[*e*]индана **66** из бромида **67**.¹⁶⁶ Как видно, внутримолекулярное присоединение в интермедиате **68** протекает в соответствии с правилом Марковникова.



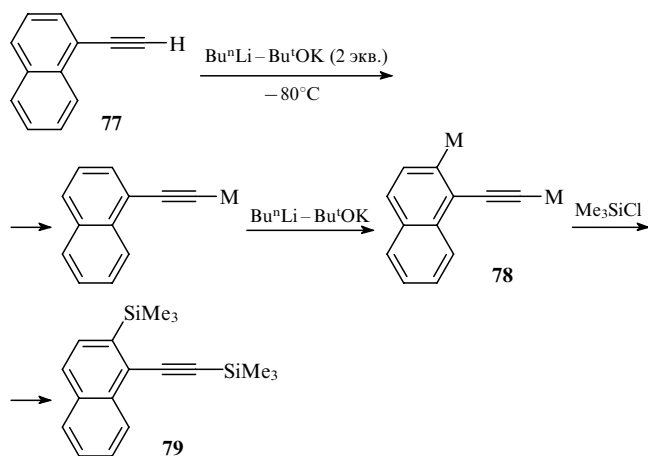
Действием бутиллития на 1-бром-8-фенилэтинилнафталин (**69**) получено 8-литийпроизводное **70**, изомеризующееся в литийаценафтилен **71** (схема 10). Данная реакция может использоваться для синтеза различных производных аценафтилена, например соединений **72** и **73**. Магнийевый аналог **74** подобной изомеризации не подвергается и при действии электрофилов дает соединения нафталинового ряда, например производные **75** и **76** (схема 10).¹⁶⁷

Наряду с металл-галогенным обменом исследовалось также прямое СН-металлирование этинилнафталинов. Неза-

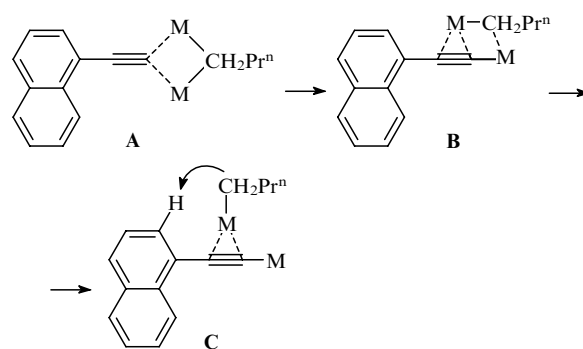
Схема 10



мещенный 1-нафтилацетилен (**77**) с 2 экв. LICKOR в смеси ТГФ – гексан (1 : 1) металлируется исключительно по положению 2 (соединение **78**), о чем свидетельствует образование с высоким выходом бис(триметилсилил)производного **79** после прибавления в реакционную смесь Me_3SiCl .²³

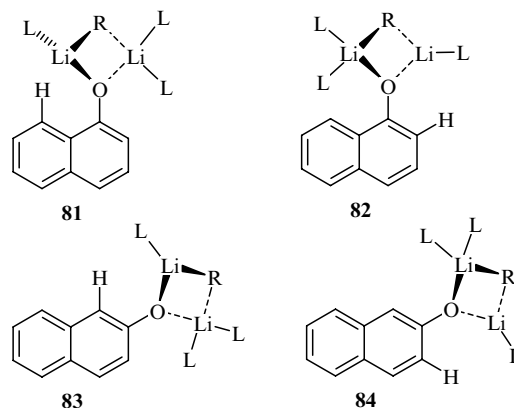


В аналогичных условиях 1-(3,3-диметилбут-1-ин-1-ил)-нафталин (**80**) дает смесь продуктов металлирования, среди которых преобладает 3-M-производное (51%). Остальные изомеры распределяются следующим образом: 4- и 5- (суммарно 35%), 6- и 7-M-замещенные (13%), 2-металлпроизводное (1%). Интересно, что в обоих случаях отсутствуют продукты *перу*-литирования, что весьма неожиданно в свете данных по CH -металлированию других 1-R-нафталинов.²³ Природа различного поведения ацетиленов **77** и **80** (как и их бензольных аналогов) подробно исследована, в том числе теоретическими методами. *орто*-Ориентирующий эффект металлированной ацетиленовой группы в реакции дальнейшего металлирования был объяснен «скольжением» металлирующего агента вдоль тройной связи в сторону атома H-2 ($\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$). Предполагается, что аналогичное движение по направлению к атому H-8 стерически менее выгодно.

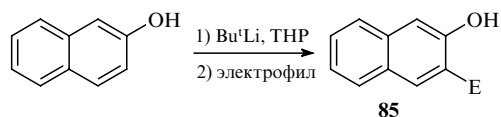


3. Нафтилметаллы на основе нафтолов

Нафтолы литируются Bu^nLi или Bu^tLi с различной степенью региоселективности.^{29, 30, 48} Хотя точное строение непосредственно металлируемых частиц неизвестно, полагают, что ими являются комплексные нафтоляты лития типа **81** – **84**.

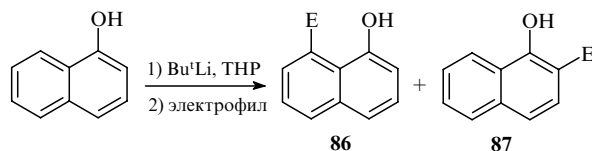


С наибольшей селективностью металлируется 2-нафтол, который после последовательной обработки *трет*-бутиллитием в тетрагидропиране и электрофилом (Me_2NCHO , Me_2S_2 , MeI) дает только соответствующее 3-замещенное производное **85** с хорошим выходом.^{29, 48}



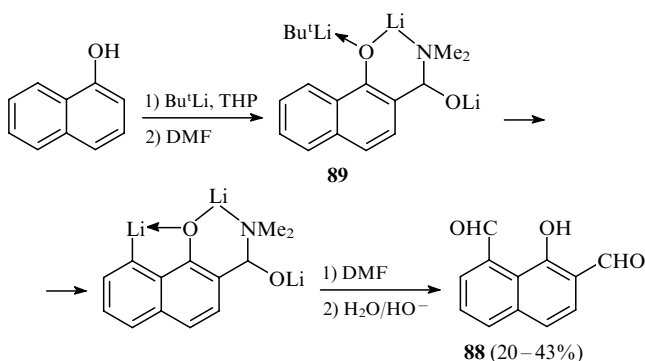
E = CHO, MeS, Me.

В тех же условиях 1-нафтол дает смесь продуктов *пери*- (**86**) и *орто*-литоирования (**87**), обычно с преобладанием первого.⁴⁸



E	Выход, %	
	86	87
CHO	40	20
MeS	50	19
Me	8	38

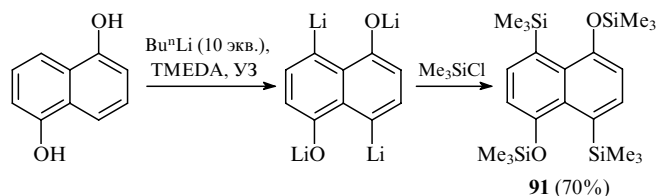
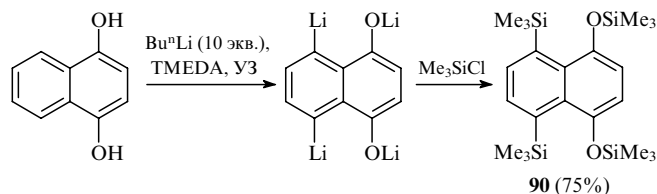
При металлизации 1-нафтола с использованием системы BuⁿLi – TMEDA с последующим действием ДМФА зафиксировано образование только 8-гидрокси-1-нафталальдегида с выходом 43%,³⁰ а при металлизации смесью Bu^tLi – THP с последующим прибавлением диметилформамида с выходом 20–43% был выделен диальдегид **88**, образующийся предположительно в результате литирования промежуточного α-аминоалкоксида **89**.⁴⁸



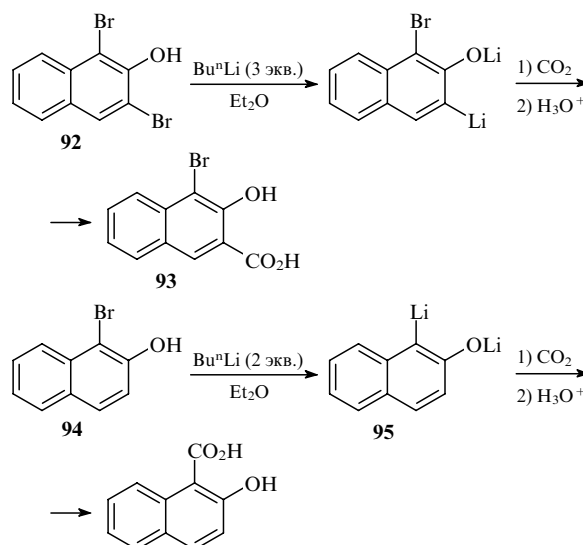
Примечательно, что реакция 2-нафтола с *n*-бутиллитием в TMEDA не протекает,³⁰ а при проведении ее в эфире после добавления CO₂ были выделены 3-гидрокси-2-нафтольная кислота (7%) и исходное соединение (62%).¹⁶⁸

Выходы замещенных нафтолов сильно зависят от условий проведения реакции. Так, лучшие результаты дает быстрое прибавление 2 М раствора Bu^tLi в пентане к концентрированному раствору нафтола. О теоретической интерпретации направленности металлизации 1- и 2-нафтолов см. раздел II.8.

Литиирование 1,3-, 1,4-, 1,5- и 1,6-дигидрокси-нафталинов, а также 1,4,5-тригидрокси-нафталина системой BuⁿLi – TMEDA идет исключительно в *пери*-положение к 1-ОН-группе, что было подтверждено получением соответствующих моноальдегидов с высоким выходом. При иницировании реакции ультразвуком (УЗ) 1,4- и 1,5-динафтолы подвергаются дилитированию, о чем свидетельствует выделение соединений **90** и **91** после обработки реакционной смеси триметилхлорсиланом.



Для получения литийнафтолов используется также реакция металл-галогенного обмена. Так, 1,3-дибром-2-нафтол (**92**) при действии BuⁿLi обменивает бром в положении 3 на литий, о чем свидетельствует выделение кислоты **93** после обработки реакционной смеси CO₂.¹⁶⁹ Как видно, в данном случае направление металлизации совпадает с таковым для незамещенного 2-нафтола. В 1-бром-2-нафтоле (**94**) металл-галогенный обмен также предпочтительнее металлизации связи С–Н в положении 3, что позволяет получать труднодоступное другим путем 1-литийпроизводное **95** (см. также¹⁷⁰).

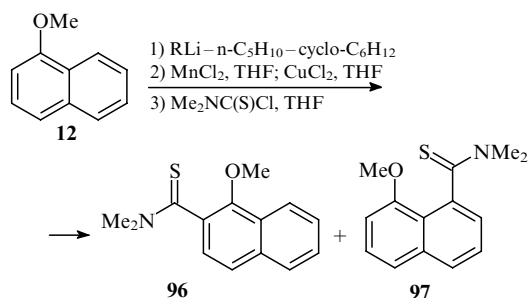


Аналогичные результаты были получены при металлизации 4-бром-1-нафтола и 4-, 6- и 8-бром-2-нафтолов.^{169, 171} Дополнительные возможности для синтеза замещенных нафтолов дает металлизирование их производных с защищенной группой ОН (раздел III.4).

4. Металлирование алкоксильных производных нафталина

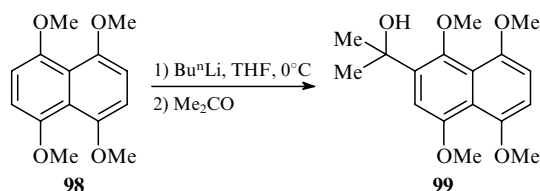
Факторы, определяющие направленность литиирования 1-метоксинафталина (**12**), уже обсуждались в разделах II.3 и II.8. В общем случае при использовании BuⁿLi или смеси BuⁿLi – Bu^tOK реакция протекает преимущественно по положению 2, а с *трет*-бутиллитием — по положению 8. В литературе имеются противоречивые данные относительно степени региоселективности реакции и суммарного выхода продуктов металлизации. Например, по данным Ширли и сотр.,^{45, 49} суммарные выходы смеси 1-метокси-2-нафталин- и 1-метокси-8-нафталинкарбоновых кислот, образовавшихся при действии на 1-метоксинафталин систем BuⁿLi – TMEDA – Et₂O – n-C₆H₁₄ и Bu^tLi – n-C₅H₁₂ – n-C₆H₁₄ и по-

следующей обработке реакционной смеси CO_2 составляют 60 и 20% при соотношении этих кислот 99:1 и 1:9 соответственно. Однако более поздние исследования^{41, 170} показали, что суммарный выход кислот в таких реакциях существенно выше, а региоселективность, напротив, несколько ниже. Помимо синтеза алкоксинафталинкарбоновых кислот^{16, 33, 41, 169} литийпроизводные 1-алкоксинафталинов были вовлечены в реакции H/D-обмена,^{41, 67} алкилирования,¹⁶ ацилирования,³³ триметилсилилирования,^{50, 67} триметилстанилирования,⁶⁷ иодирования,¹⁷² а также во взаимодействие с альдегидами.^{173, 174} В ряде случаев, когда реакции литийпроизводных **13** и **14** с электрофилами протекают неудовлетворительно, хороших результатов можно добиться, переводя литийпроизводные в марганец- и медьсодержащие соединения. Так, в частности, был осуществлен синтез тиокарбамоилпроизводных **96** и **97**.¹⁷⁵

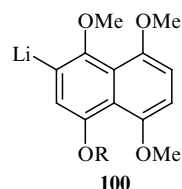


RLi	Выход, %	
	96	97
Bu^tLi	29	60
Bu^nLi	79	13

При действии Bu^tLi на 1,4-диметоксинафталин образуются продукты *перо*- и *орто*-литиирования в соотношении 2:1 (зафиксированы путем превращения в соответствующие альдегиды).¹⁷⁶ При литиировании 1,4,5,8-тетраметоксинафталина (**98**) было получено 2-литийпроизводное, дающее после обработки ацетоном спирт **99**.

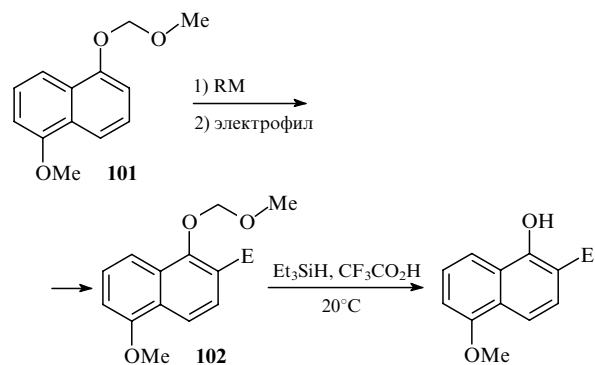


Интересно, что 2-литийпроизводные **100**, полученные из соответствующих бромидов, при действии ацетона подвергаются протолизу.⁸² По-видимому, из-за стерических причин скорость протолиза в этом случае намного превышает скорость образования соответствующих спиртов.



$\text{R} = \text{PhCH}_2, \text{PhCH}_2\text{OCH}_2, \text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2 (\text{SEM})$.

В отличие от 1-метоксинафталина метоксиметильный эфир 1-нафтола (1-ММО-Нр) литируется исключительно в *орто*-положение.¹⁷³ На примере соединения **101** видно, что ориентирующий эффект 1-ММО-группы превосходит эффект метоксигруппы^{67, 177} (см. также¹⁷⁸). После проведения реакции метоксиметильная группа может быть удалена действием триэтилсилана в кислой среде.¹⁷⁷

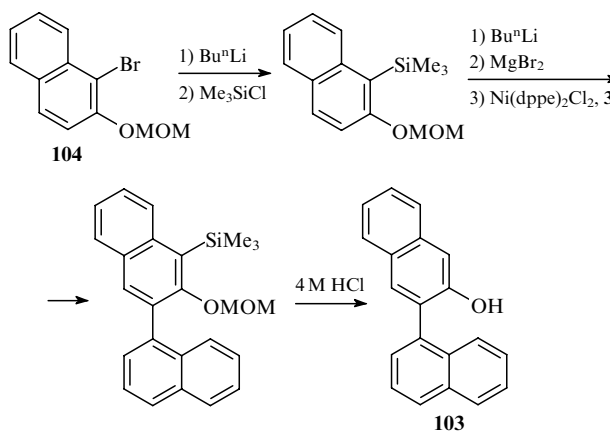


RM	Условия реакции	Электрофил	E	Выход 102 , %	Ссылки
$\text{Bu}^n\text{Li} - \text{Bu}^t\text{OK}$	THF, -78°C	D_2O	D	95	67
		Me_3SiCl	Me_3Si	93	67
		Me_3SnCl	Me_3Sn	98	67
$\text{Bu}^n\text{Li} - \text{TMEDA}$	THF, 20°C	Me_2NCHO	CHO	73	177
		Me_2SO_4	Me	45	177
		Bu^nCHO	$\text{Bu}^n\text{CH(OH)}$	77	177

2-(Триметилсилил)этоксиметокси- (OSEM) и карбамоил-оксигруппы в положении 1 ориентируют литиирование кольца исключительно в положение 2.⁵⁰

2-Метокси-^{169, 179} и 2-этоксинафталины¹⁶⁸ с высокой селективностью металлируются в положение 3. В то же время 2-ММО-Нр при литиировании дает смесь 1- и 3-литийизомеров в соотношении 3:4.¹⁸⁰ Ввести заместитель в положение 3 этого соединения и получить соответствующий продукт с хорошим выходом удается, если предварительно защитить более активное положение 1. Эта стратегия была с успехом применена при синтезе 3'-гидрокси-1,2'-бинафтила (**103**) из бромида **104** (схема 11).³²

Схема 11

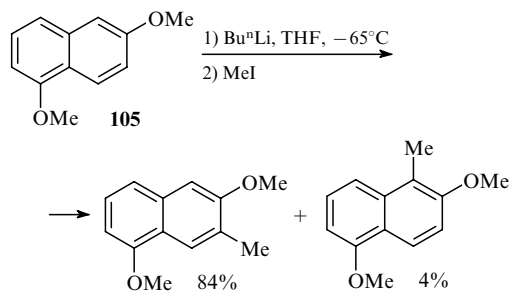


$\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$.

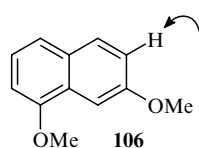
2-(Триметилсилилэтоксиметокси)нафталин в реакции металлирования образует смесь 1- и 3-изомеров в соотношении 1:1 при общем выходе 80%.⁵⁰

2,7-Диметоксинафталин, в отличие от 2-метоксинафталина, при действии Bu^nLi наряду с 3-литийзамещенным производным дает 1-изомер (15%). При использовании избытка бутиллития возможно дилитиирование по положениям 3 и 6.^{169, 181, 182}

На примере 1,6-диметоксинафталина (**105**) установлено, что 6-метоксигруппа — более сильный ориентант, чем 1-метоксигруппа.

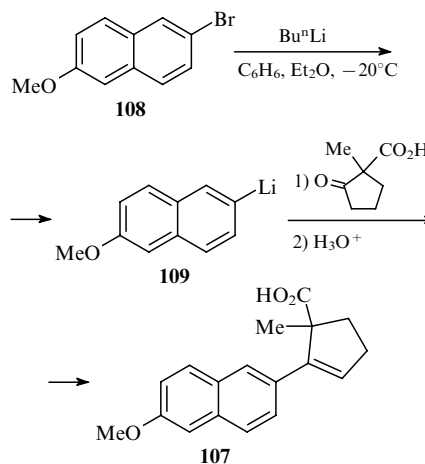


Этот вывод справедлив и для 1,7-диметоксинафталина (**106**), метализирующегося по положению 6 (выход продукта 98%).^{49, 181, 183}



Металлпроизводные алкоксинафталинов, которые нельзя получить прямым метализированием С—Н-связи в алкоксинафталине, генерируют из соответствующих бром-

нафталинов. Характерный пример — синтез соединения **107** из 2-бром-6-метоксинафталина (**108**) через литийпроизводное **109**.¹⁸⁴



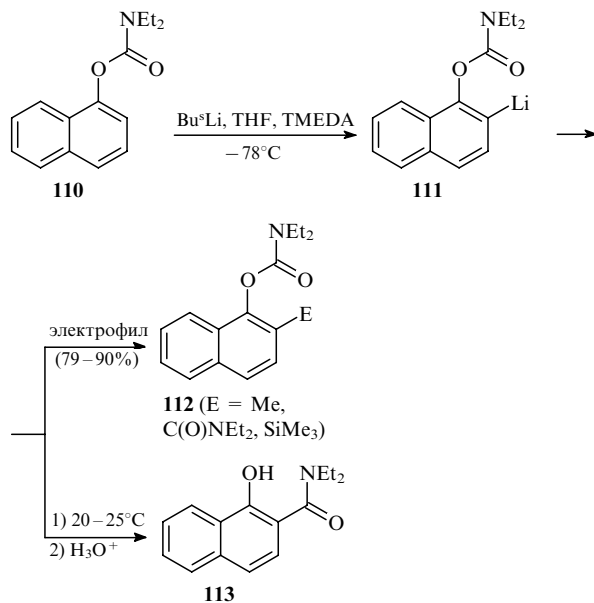
Дополнительные сведения о реакциях металл-галогенного обмена в ряду галогензамещенных алкоксинафталинов приведены в табл. 6.

Таблица 6. Реакции на основе металл-галогенного обмена в алкоксинафталине.

Субстрат	R ¹	R ²	Метализирующий агент	Электрофил	Продукт ^a	Выход, %	Ссылки
	1,4-(OMe) ₂	5-OCH ₂ Ph	Bu ⁿ Li	B(OMe) ₃	B(OH) ₂	—	185
	1,4-(OMe) ₂	5-OMe	Bu ^t Li	PhCHO	CH(OH)Ph	82	186
	1-OCH ₂ Ph	5-OMe	Mg	Me ₃ SiC≡CCH ₂ Br	Me ₃ SiC≡CCH ₂	77	186
	1,4-(OMe) ₂	H	Bu ^t Li		2-HO ₂ CC ₆ H ₄ CO	56	187
	1,4-(OMe) ₂	3-Me	Bu ⁿ Li	ClCO ₂ Et	CO ₂ Et	86	188
	6-OMe	H	Mg		2-HO ₂ CC ₆ H ₄ CO	69	189
	6-OMe	H	Mg	CO ₂ , DMF, EtCN	CO ₂ H, CHO, C(O)Et	70, 80, 50	119
	6-OEt	H	Mg			50	190
	6-OEt	H	Mg	AcN(Me)OMe	2,7-Ac ₂	52, 66	191
	3-OMe	—	Mg		2-HO ₂ CC ₆ H ₄ CO	80	192
	2-OMe	—	Bu ⁿ Li	CO ₂	CO ₂ H	70	169
	2-OMe	—	Bu ⁿ Li	B(OPr ⁱ) ₃	B(OH) ₂	63	193
	4-OCH ₂ Ph-5-OMe	—	Bu ⁿ Li	HC(O)N(Me)OMe	CHO	89	194
	7-CH ₂ OMe	—	Bu ⁿ Li	HC(O)N(Me)OMe	CHO	89	194
	—	—	Mg	D ₂ O	D	70	49

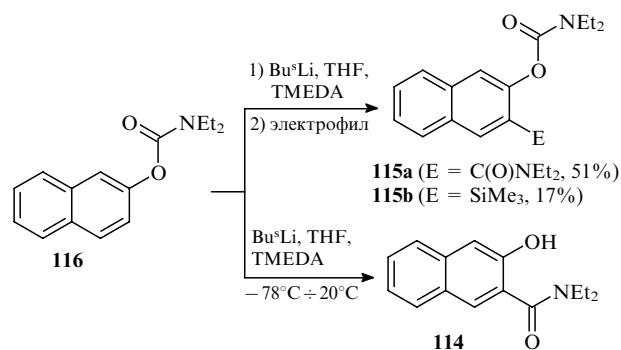
^a Указаны заместители, входящие вместо атома галогена.

(1-Нафтил)-*N,N*-диэтилкарбамат (**110**) металлируется при -78°C с образованием 2-*Li*-производного **111**, которое после обработки электрофилами с высоким выходом превращается в соединения **112**.²⁵

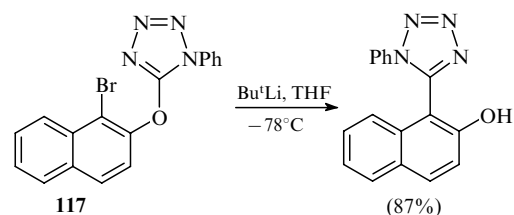


Поскольку в амидной группе нуклеофильный центр расположен на карбонильном атоме кислорода, столь высокая региоселективность, вероятно, свидетельствует о том, что в момент металлирования карбамат **110** имел конформацию, в которой связь $\text{C}=\text{O}$ направлена в сторону атома С-2, а не С-8. При повышении температуры до комнатной литийнафталин **111** изомеризуется в производное α -нафтола **113**.

Подобная перегруппировка с образованием β -нафтола **114** характерна и для 3-литийпроизводного (2-нафтил)-*N,N*-диэтилкарбамата, однако, судя по невысоким выходам соединений **115**, металлирование производного **116** протекает менее региоселективно.²⁵



Похожая анионная перегруппировка наблюдалась при действии *tert*-бутиллития на 1-бром-2-(1-фенилтетразол-5-илокси)нафталин (**117**).¹⁹⁵



О поведении металлорганических производных нафтилтрифлатов и нафтилтозилатов см. раздел III.14.

5. Металлирование гидроксиметилнафталинов

Сведения о прямом C-H -металлировании гидроксиметилнафталинов отсутствуют. Соответствующие литийнафталины **118** и **119** получали, исходя из бромидов **120** и **121**, путем металл-галогенного обмена. Литирированные производные использовались для генерирования частично гидрированных нафтофуранов типа **122**–**125**, которые, в свою очередь, применялись для получения *орто*-хиноидных нафтофуранов, например **126a,b**, проявляющих высокую активность в качестве диенов (схема 12).^{196–198}

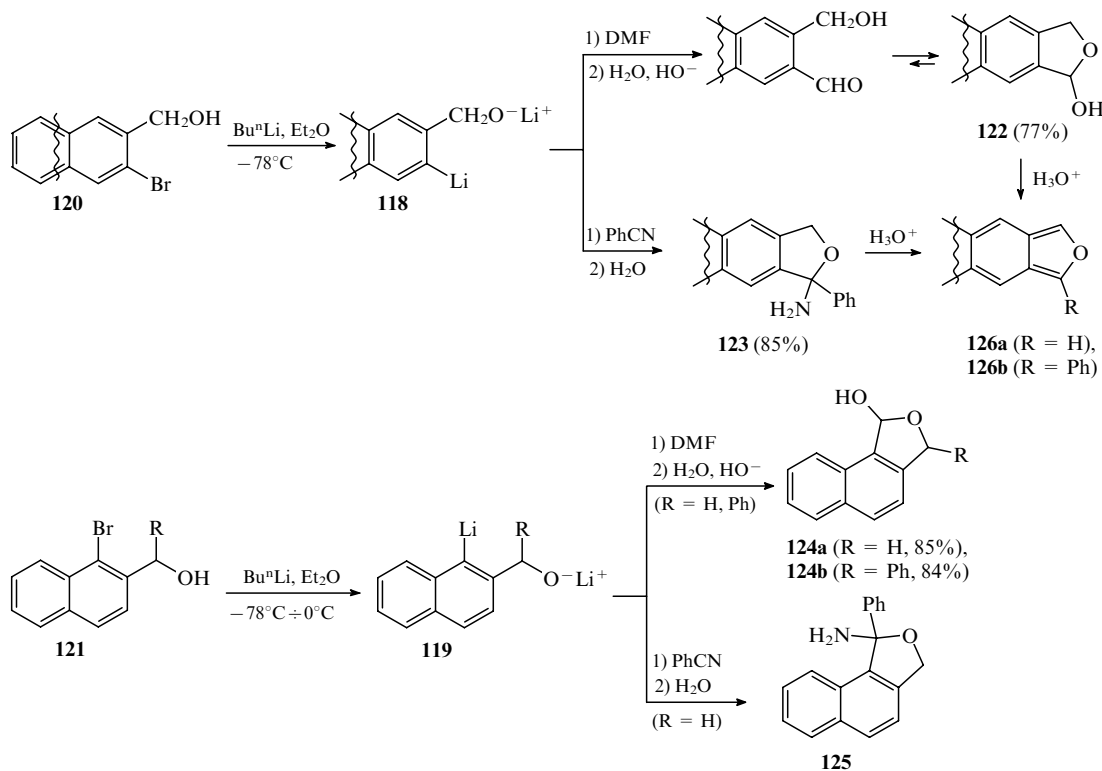
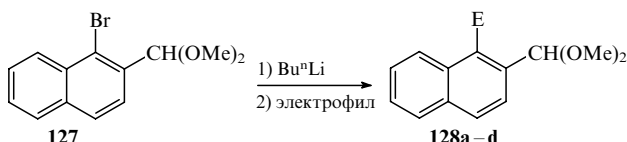


Схема 12

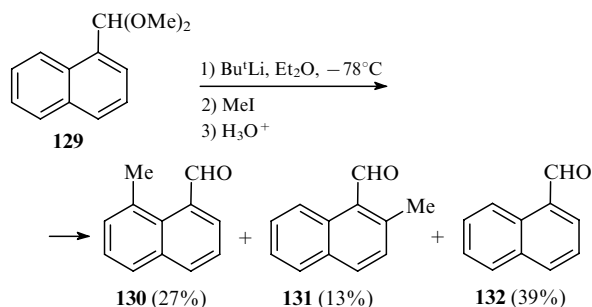
6. Металлирование нафталяльдегидов и их скрытых форм

Получение металлорганических производных нафталяльдегидов требует предварительной защиты альдегидной группы. Хорошие результаты дает применение реакции металл-галогенного обмена, например, в ацетатах. Так, бромид **127** в результате последовательной обработки бутиллитием и диметилформамидом был превращен в альдегид **128a** с почти количественным выходом. Использование в качестве электрофилов бензальдегида и 2-нафталяльдегида¹⁹⁶ приводит к спиртам **128b,c**, тогда как при действии арилизопропилсульфенатов, ArS(O)OPr^i , образуются диарилсульфоксиды **128d**.¹⁹⁹

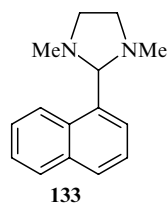


E = CHO (a), PhCH(OH) (b), 2-NpCH(OH) (c), S(O)Ar (d).

Менее удовлетворительно протекает СН-металлирование ацетатов нафталяльдегидов. Например, последовательная обработка 1-диметоксиметилнафталина (**129**) трет-бутилитием и иодистым метилом с дальнейшим гидролитическим расщеплением ацетата привела к смеси альдегидов **130–132**.⁵⁴



Обращает на себя внимание тот факт, что *перу*-металлирование более чем вдвое преобладает над *орто*-металлированием. При использовании вместо ацетатов аминалей (например, соединений **133**) выход соединений **130–132** уменьшается до 6, 12 и 15% соответственно.

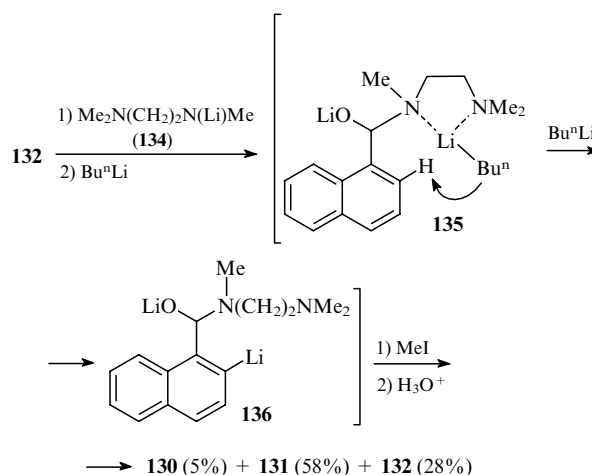


Сходные результаты были получены при металлизации 2-замещенных аналогов соединений **129** и **133**.⁵⁴

При металлизации оснований Шиффа (например, соединения **28**, см. раздел II.5) в основном происходит присоединение металлирующего агента, а не металлизирование.⁵⁴

Оригинальный метод металлизации нафталяльдегидов заключается в их предварительном переводе в соответствующие α -аминоалкоксиды путем обработки (диметиламиноэтил)метиламидом лития (**134**).^{54, 200, 201} Так, металлизирование аминоалкоксида **135**, полученного из 1-нафталяльдегида (**132**), избытком бутиллития протекает преимущественно по положению 2 с образованием дилитиевого производного **136**, метилирование которого и последующий гидролиз дают смесь нафталяльдегидов **130–132** с преобладанием соединения **131** (схема 13).

Схема 13



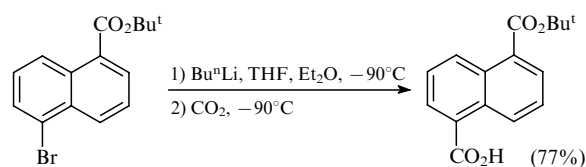
Идея метода состоит в том, что аминоалкоксид **135** содержит «встроенную» хелатирующую функцию, действие которой аналогично действию TMEDA. Литийпроизводное **136** после перевода его в бороновый эфир и окисления кислородом или пероксидом водорода превращается в 2-гидрокси-1-нафталяльдегид с выходом 12–17%.²⁰⁰

Металлирование 2-нафталяльдегида по этой методике дает смесь 3-*Li*- и 1-*Li*-производных в соотношении ~3:1. При действии на реакционную смесь метилиодида образуются соответствующие *Me*-производные, а при обработке ее серой — 3-меркапто-2-нафталяльдегид (выход 94%).²⁰¹

Замена соединения **134** диэтиламидом, пирролидином, пиперидином или *N*-метилпиперазидом лития приводит к менее удовлетворительным результатам.⁵⁴

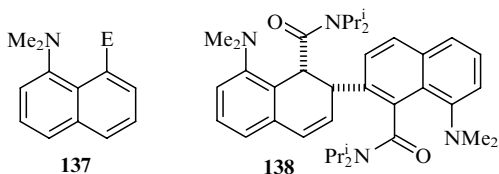
7. Металлирование нафталинкарбоновых кислот и их эфиров

Действие металлирующих агентов на нафталинкарбоновые кислоты или их эфиры приводит к образованию продуктов присоединения к нафталиновому кольцу (см. схему 5), поэтому соответствующие металлпроизводные получают при низкой температуре реакцией металл-галогенного обмена.²⁰²



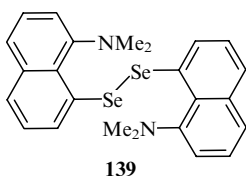
8. Металлирование аминафталинов

Наиболее отчетливо ориентирующее влияние аминогрупп на протекание реакций металлизирования проявляется в случае 1-диметиламинонафталина. Его обработка Bu^nLi или Bu^tLi ^{16, 173} в эфире дает исключительно 8-литийпроизводное **7**,²⁰³ строение которого было доказано с помощью PCA. Действие на соединение **7** различных электрофилов, в том числе CD_3OD , CO_2 , Ph_2CO , Ac_2O , DMF , BF_3 ,³⁴ Me_2AlCl ,²⁰⁴ MnCl_2 ,¹⁷⁵ MeNCS ,¹⁷⁵ Me_3SnCl , Me_3SiCl , R_2SnBr_2 ,²⁰³ $(p\text{-Tol})_2\text{SbBr}$,²⁰⁵ $\text{Pr}_2^i\text{NCOCl}$,¹⁶ $\text{Cl}_2\text{MeSiSiMePh}_2$ ¹³³ или $\text{F}_2\text{MeSiSiMePh}_2$ ²⁰⁶ приводит к образованию соответствующих 1- NMe_2 -8-*E*-нафталинов **137**. (При получении 8-карбамоилнафталинов необходимо прибавлять суспензию соединения **7** к карбамоилхлориду, поскольку при обратном порядке прибавления образуется производное бинафталила **138**.¹⁶)

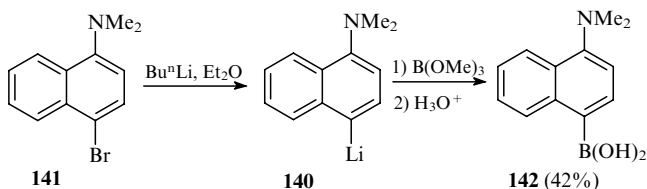


E = D, CO₂H, CHO, C(O)Me, C(O)NPr₂ⁱ, Ph₂C(OH), BBu₂ⁿ, C(S)NHMe, SiMe₃, SnMe₃ и др.

Обработка соединения **7** селеном и последующее окисление реакционной смеси приводит к диселениду **139**.¹³⁶

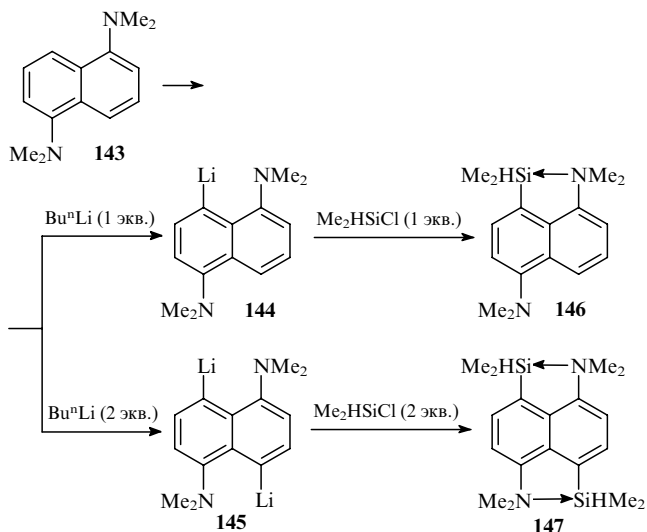


Для получения других литийпроизводных 1-диметиламинонафталина (например, соединения **140**) применяют реакцию металл-галогенного обмена. Таким путем из 4-бром-1-диметиламинонафталина (**141**) была синтезирована бороновая кислота **142**.²⁰⁷



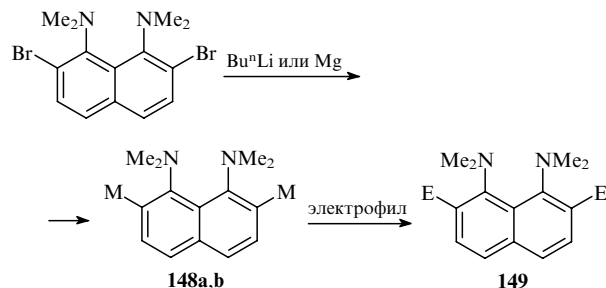
2-Броммагнезио-6-диметиламинонафталин получали из 2-бром-6-диметиламинонафталина путем металл-галогенного обмена. Учитывая пониженную активность последнего в реакции Гриньяра, синтез осуществляли в присутствии сопровождающего реагента BrCH₂CH₂Br.⁸

Реакция 1,5-бис(диметиламино)нафталина (**143**) с *n*-бутиллитием в зависимости от количества последнего приводит к 4-литий- (**144**) или 4,8-дилитийпроизводным (**145**). Взаимодействие соединений **144** и **145** с галогенсиланами (Si(OMe)₃Cl, Ph₂SiHCl, Me₂SiHCl и др.) использовалось для получения *перу*-замещенных производных нафталинов типа **146** и **147** со связями N → Si.²⁰⁸



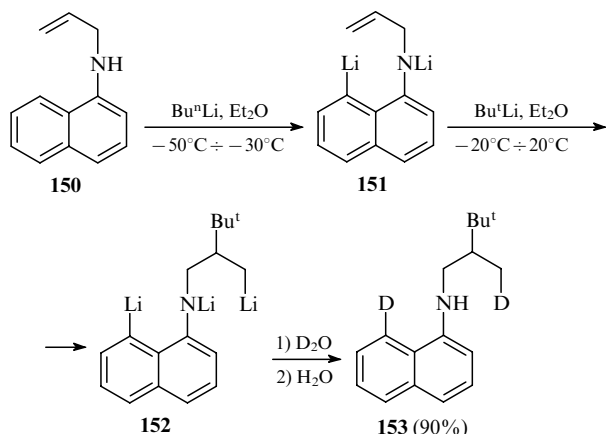
1,8-Бис(диметиламино)нафталин («протонная губка») бутиллитием не металлируется,²⁰⁹ однако его 4-литий-,²¹⁰ 2-литий- и 2,7-дилитийпроизводные,^{88, 211} а также их MgBr-аналоги могут быть легко получены по реакции металл-

галогенного обмена. Особую значимость имеют соединения **148a,b**, взаимодействие которых с электрофилами позволяет получать труднодоступные и принципиально важные 2,7-дизамещенные протонные губки **149**.^{88, 211}

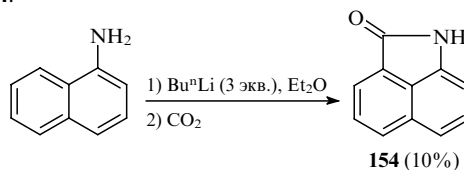


M = Li (**148a**), MgBr (**148b**); E = D, Me, CO₂Et, Ph₂C(OH), SiMe₃, I, SMe и др.

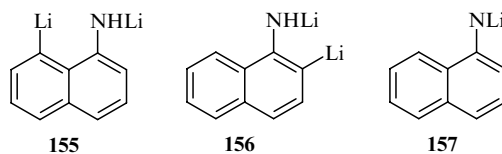
Металлирование нафталинов, имеющих в качестве заместителей вторичную или первичную аминогруппу, осложняется из-за предварительного образования N-анионов. Тем не менее и в этих случаях обычно литируется *перу*-положение.^{102, 212} Так, 1-аллиламинонафталин **150** при действии избытка BuLi образует дианион **151**, дающий при последующей обработке *трет*-бутиллитием трианион **152**, который при действии D₂O превращается в соединение **153**.²¹²



1-Аминонафталин при действии BuLi и последующей обработке CO₂ с небольшим выходом дает нафтолактам **154**.⁵²



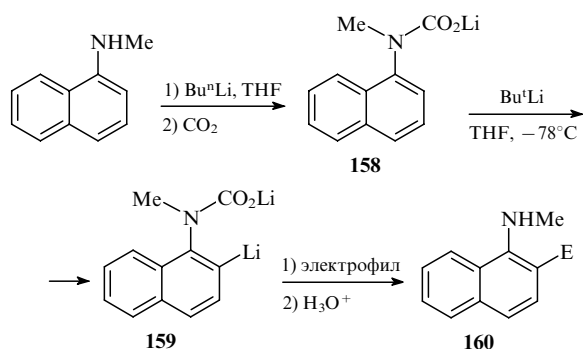
По данным расчетов *ab initio*, *перу*-литированный дианион **155** на 14.4 ккал·моль⁻¹ устойчивее *орто*-изомера **156** и на 27.3 ккал·моль⁻¹ устойчивее дилитийнафтиламида (**157**).¹⁰¹



Катрицким и сотр.²¹³ разработан общий одnoreакторный метод *орто*-литирования аминонафталинов (схема 14), предоставляющий широкие возможности для их функционализации. Согласно предложенной методике, 1-метиламинонафталин сначала литируют *n*-бутиллитием, а затем действием CO₂ превращают в литийкарбамат **158**. Литииро-

вание последнего *трет*-бутиллитием селективно протекает по положению 2 с образованием соединения **159**, которое при обработке различными электрофилами дает 2-замещенные 1-нафтамины **160** с общим выходом 48–61%.

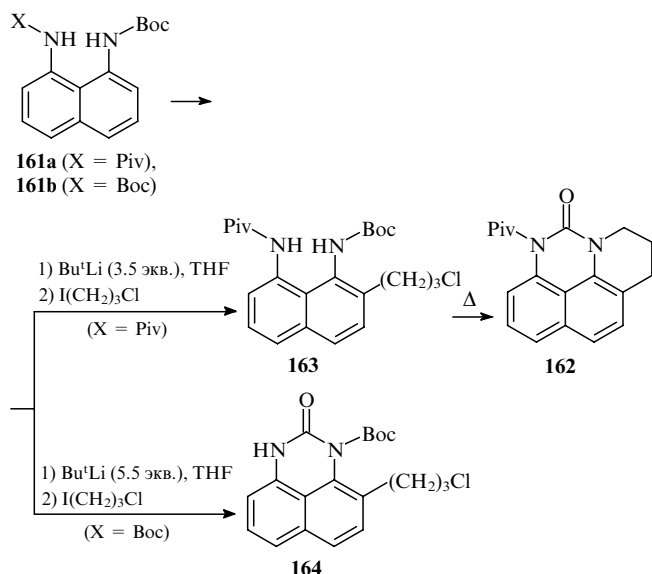
Схема 14



E = PhCH₂, Ph₂C(OH), PrⁱCH(OH), Bu^tNHCO.

Аналогичным образом 2-метиламинонафталин может быть превращен в 3-замещенные производные, но выходы в этом случае ниже.

Другим примером *орто*-литоирования служит превращение *пери*-диамин **161a** в перимидон **162** в результате последовательной обработки бутиллитием и 1-иод-3-хлорпропаном.²¹⁴ Очевидно, что промежуточный хлорид **163** образуется при алкилировании соответствующего 2-литийпроизводного. Примечательно, что когда обе аминогруппы в *пери*-диаминах содержат *трет*-бутоксикарбонильные заместители (соединение **161b**), вместо металлирования ядра происходит циклизация диамина **161b** в 1-Вос-перимидон **164**.



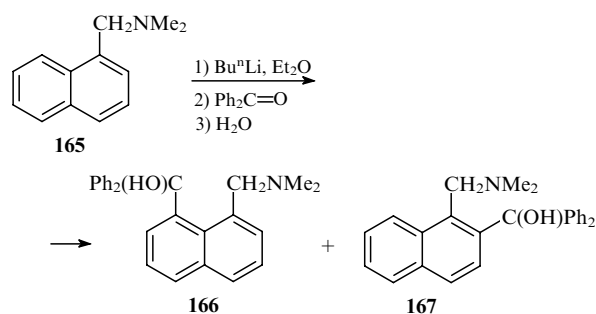
9. Нитронафталины

Мы не располагаем сведениями о Li- и Mg-производных нитронафталинов. Как правило, действие магнийорганических реагентов на нитронафталины приводит к образованию продуктов присоединения к нафталиновому кольцу (см. схему 5).^{68–70, 215–217} При обработке последних дихлордицианобензохиноном (DDQ)⁶⁸ или KMnO₄⁷⁰ получают алкилнитронафталины.

10. Диалкиламинометил- и диалкиламинокарбонилнафталины

Металлирование 1-диметиламинометилнафталина (**165**) бутиллитием и последующая реакция образовавшегося

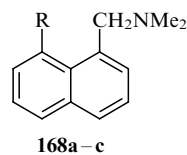
8-литийпроизводного с бензофеноном приводит к спирту **166** с выходом 58%. В реакционной смеси был обнаружен также *орто*-изомер **167**, который выделить в чистом виде не удалось (предположительно, соотношение продуктов *пери*- и *орто*-литоирования равно 91 : 9).⁵³



Эти же спирты были получены с хорошим выходом из бромидов через реакцию металл-галогенного обмена.⁵³

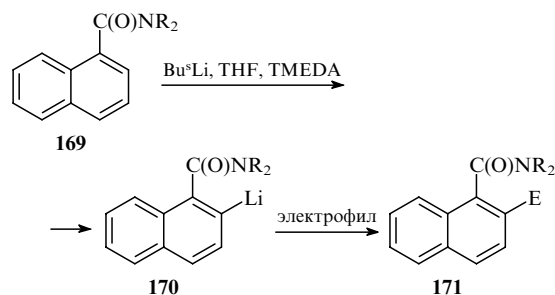
Аналогичные опыты с 2-диметиламинометилнафталином продемонстрировали низкую избирательность металлирования: соотношение продуктов 3- и 1-замещения составило 55 : 45.

Кляйден и сотр.¹⁶ для синтеза 8-карбамоил-1-диметиламинометилнафталинов **168a,b** использовали 8-литий-1-диметиламинометилнафталин. Литийпроизводное получали действием на соединение **165** *трет*-бутиллитием.¹⁶ Синтез соединения **168c** описан в работе²⁰⁵.



R = C(O)NEt₂ (a), C(O)NPr₂ (b), (*p*-Tol)₂Sb (c).

Выше уже говорилось (см. раздел II.4), что карбоксамидная группа — одна из немногих электроноакцепторных групп, способствующих эффективному металлированию ядра. Так, 1-нафтамины **169** при действии *втор*-бутиллития образуют 2-литийпроизводные **170**, дающие при обработке электрофилами 2-замещенные 1-нафтамы **171**, как правило, с хорошими выходами (табл. 7).



орто-Литоированию особенно благоприятствуют низкая температура (до –100°C) и обратный порядок смешения реагентов, при котором раствор субстрата прибавляют к металлирующему агенту.²²⁴

Основываясь на существовании в ряду *N,N*-диалкил-2-*R*-1-нафтамидов атропоизмерии, Бик и сотр.²²³ исследовали асимметрическое депротонирование *N,N*-дигексил-1-нафтамида под действием Bu^tLi в присутствии хирального диамина — (–)-спартеина. При последующем метилировании и этилировании образовавшегося в результате литоирования

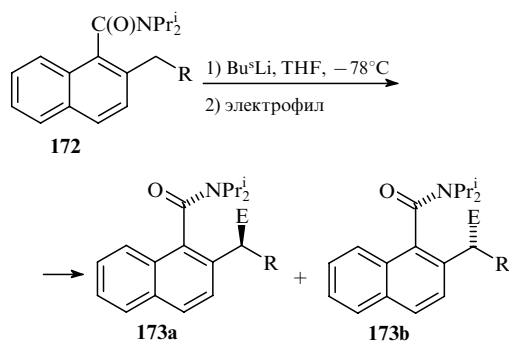
¶ Согласно номенклатуре IUPAC, эти соединения называются *N,N*-диалкил-8-(*N,N*-диметиламинометил)-1-нафтамидами.

Таблица 7. Взаимодействие 2-литий-1-нафтамидов **170** с электрофилами.

R	Электрофил	E	Выход 171 , %	Ссылки
Et	1) TosN ₃ , 2) NaBH ₄	NH ₂	74	218, 219
Et	1) O ₂ , 2) H ₃ O ⁺	OH	34	220
Et	1) LiCu(CN)NMePh, 2) O ₂	NMePh	61	221
Et	Me ₃ SiCl	Me ₃ Si	80	25
Pr ⁱ	D ₂ O	D	93	16
Pr ⁱ	EtI	Et	82	85
Pr ⁱ	Pr ⁿ I	Pr ⁿ	78	85
Pr ⁱ	MeCHO	MeCH(OH)	92	74, 222
CH(Pr ⁿ)Bu ⁿ	MeCHO	MeCH(OH)	35	74
n-C ₆ H ₁₃	MeI	Me	30	223

2-литийпроизводного были выделены атропоизомеры *N,N*-дигексил-2-алкил-1-нафтамидов с 50 и 55% *ee* соответственно.²²³

Обращает на себя внимание тот факт, что в указанных условиях положение 8 не литируется, равно как и нет признаков присоединения нуклеофила к ароматическому кольцу. Чтобы направить реакцию в сторону *перу*-металлирования, в качестве субстратов были испробованы различные 2-замещенные 1-нафтамиды. Однако ни в одном случае цель не была достигнута. Единственным продуктом литирования 2-этил- и 2-пропил-1-карбоксамида **172** оказался соответствующий бензильный анион, превращающийся при действии электрофилов в смесь стереоизомеров **173a** и **173b** с заметным преобладанием одного из них.⁸⁵ Повышенная стереоселективность металлирования обусловлена почти перпендикулярной ориентацией карбоксамидной функции относительно ядра, вызывающей стереохимическую индукцию.

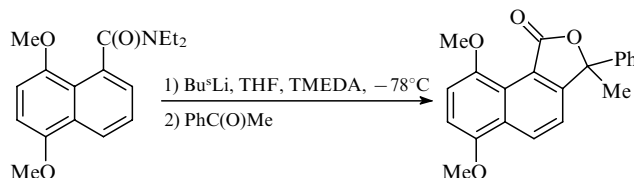
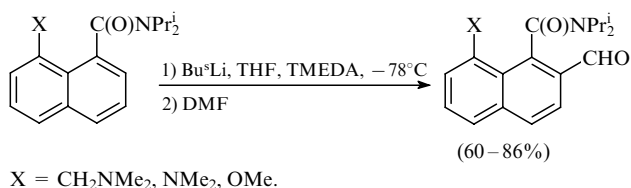


R = Me, Et; E = D, Alk, Me₃Si, Me₃Sn и др.

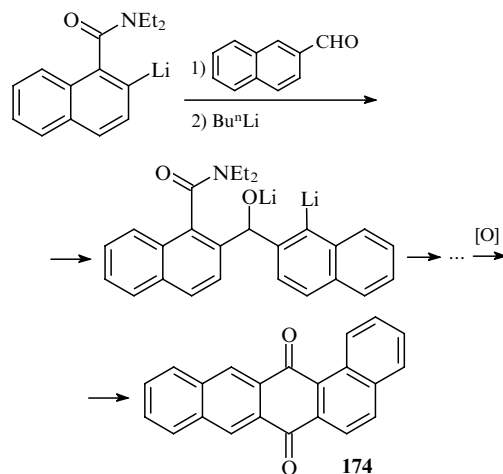
Ввиду большого кинетического изотопного эффекта реакции металлирования в нафталиновом ряду ($k_H/k_D > 80$ при –78°C) можно было рассчитывать на *перу*-металлирование *N,N*-диизопропил-2-D-1-карбоксамида (**27**). Однако действие на него BuⁿLi или Bu^sLi привело только к присоединению нуклеофила по положению 2 (см. схему 5).^{16, 73} В том случае, когда заместителями при атоме азота были Bu^t и Vn, наблюдался отрыв α-протона от *N*-бензильной группы.^{73, 225}

На сегодняшний день единственным способом получения термодинамически менее устойчивых 8-литий-1-нафтамидов является реакция бром-литиевого обмена в 8-бром-1-нафтамидах.²²⁶ Следует также напомнить, что сама карбоксамидная группа может быть введена в *перу*-положение к уже имеющемуся заместителю действием соответствующего карбоамилхлорида на 1-R-8-литийнафталин.¹⁶

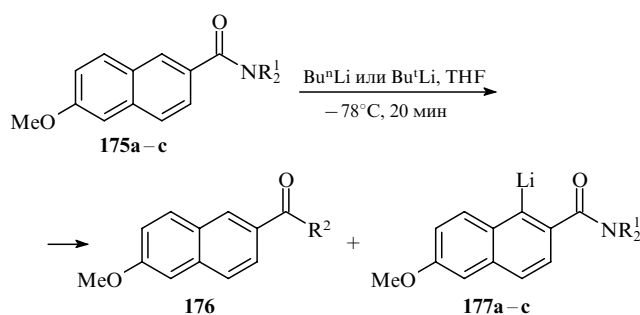
1-Карбоксамидная функция превосходит другие группы,¹⁶ включая метоксиальную,^{226, 227} по ориентирующей способности.



Особенность карбоксамидной группы состоит в том, что она устойчива к действию литийорганических соединений только при низкой температуре; при повышении температуры она может стать объектом нуклеофильной атаки. Это обстоятельство использовалось в синтезах изомерных бензантрахинонов (например, соединения **174**,²²⁸ дибензантраценов,²²⁶ холантренов²²⁴) и ряда других полиядерных аренов²¹⁹ (см. также обзор²⁵).

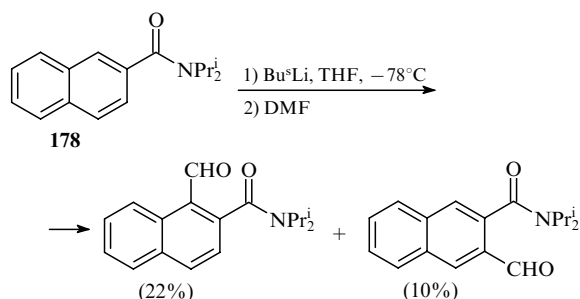


Металлирование 2-нафтамидов очень чувствительно к условиям реакции и стерическим факторам. Так, если при амидном атоме азота находятся метильные группы (соединение **175a**), то металлирования не происходит и практически единственным продуктом реакции вне зависимости от металлирующего агента (BuⁿLi или Bu^tLi) является кетон **176**. В случае *N*-изопропильных групп (**175c**) наблюдается только металлирование с образованием Li-производного **177c**, в то время как для диэтиламида **175b** возможно образование как кетона (при действии BuⁿLi), так и Li-производного (при действии Bu^tLi).²²⁹



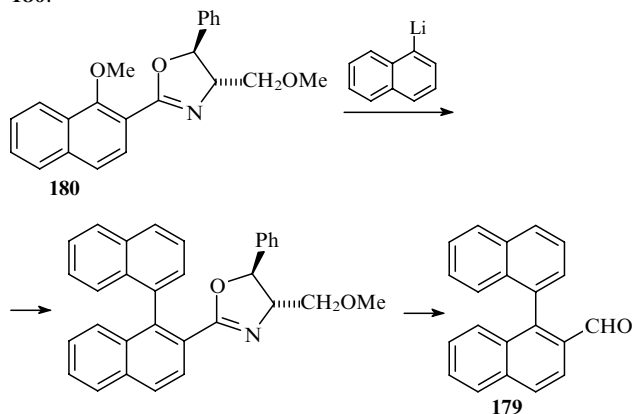
R¹ = Me (**a**), Et (**b**), Prⁱ (**c**); R² = Buⁿ или Bu^t.

Незамещенный в ядре *N,N*-диэтил-2-нафтамид реагирует с Bu^tLi при -45°C , образуя смесь продуктов: продукт присоединения нуклеофила к нафталиновому кольцу (50%), 1-литийпроизводное (30%) и *tert*-бутил-2-нафтилкетон (10%).^{12, 25} Примерно такое же соотношение продуктов металлирования наблюдалось и для *N,N*-диизопропил-2-нафтамида (**178**), только в этом случае реакция идет в положении 1 и 3.²³⁰

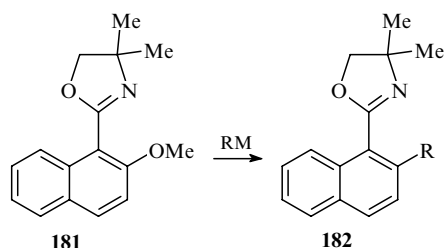


11. Нафтилоксазолины

Выше отмечалось, что оксазолиновый заместитель способствует присоединению различных металлирующих агентов к нафталиновому ядру (см. раздел II.5). В некоторых случаях оксазолиновый заместитель активирует расположенную рядом группу, например метоксильную, к нуклеофильному замещению (реакция Мейерса).^{78, 231} Эта реакция, в частности, использовалась для получения 1,1'-бинафтил-2-карбальдегида (**179**) исходя из (1-метокси-2-нафтил)оксазолина **180**.²³²

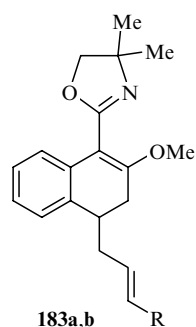


При действии C- и N-нуклеофилов 2-метоксигруппа в (2-метокси-1-нафтил)оксазолине **181** замещается с образованием соединений **182**.¹²



$\text{RM} = \text{MeLi}, \text{Bu}^n\text{Li}, \text{Bu}^s\text{Li}, \text{Bu}^t\text{Li}$ (94–98%), *syn*- $\text{MeCH}=\text{CHLi}$ (60%), $\text{Me}_2\text{NLi}, \text{Pr}_2\text{NLi}, \text{PhMgBr}$ (98–100%).

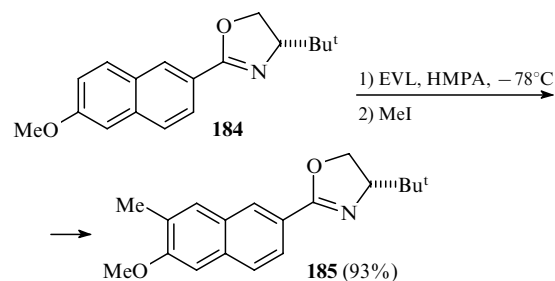
Интересно, что при обработке соединения **181** аллиллитием нуклеофил присоединяется в положение 4 с образованием 3,4-дигидронафталинов **183a,b**. Последние могут быть ароматизированы с помощью DDQ.^{66, 78}



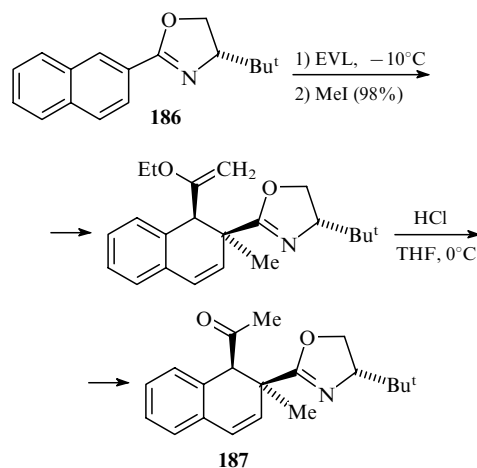
$\text{R} = \text{H}$ (a), SiMe_3 (b).

Описано также замещение NMe_2 -группы в (2-диметиламино-1-нафтил)оксазолинах при действии Bu^sLi .^{78, 79}

Единственный пример успешного металлирования нафтилоксазолинов — это действие на соединение **184** этокси-виниллития (EVL) в присутствии гексаметилфосфортриамида. Вопреки ожиданиям реакция направляется в *орто*-положение к 6-метоксигруппе и приводит после добавления в реакционную смесь метилиодида к образованию 7-метилпроизводного **185**.^{28, 233}

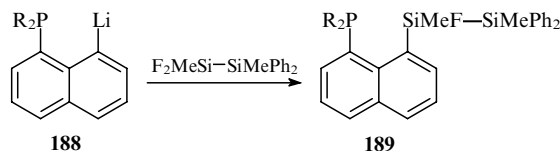


Удовлетворительного объяснения этой аномалии до сих пор нет. Однако в отсутствие HMPA и при более высокой температуре (-10°C) этокси-виниллитий также присоединяется к нафталиновому ядру соединения **186** в 1- и 2-положения, образуя после обработки MeI и раствором соляной кислоты 1,2-дигидронафталин **187**.²³⁴



12. Металлирование фосфорилированных нафталинов

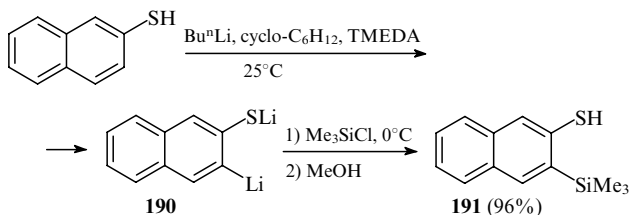
Имеются лишь отрывочные сообщения о металлорганических производных фосфорилированных нафталинов. Так, в работе²⁰⁶ без экспериментальных деталей сообщалось об использовании 1-литий-8-фосфинонафталинов **188** в синтезе пентакоординированных фосфодисиланов **189**.



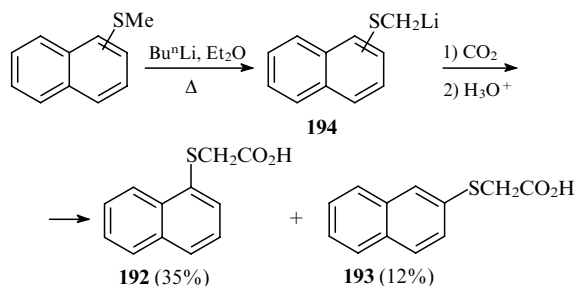
R = Et, Ph.

13. Серосодержащие нафталины

При металлизации нафталин-2-тиола *n*-бутиллитием образуется исключительно 3-литийпроизводное **190**, зафиксированное в виде соединения **191**.²³⁵

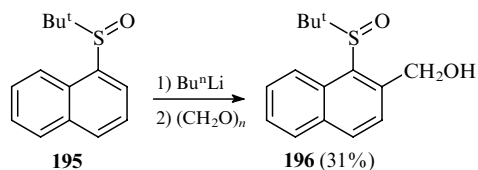


Металлирование 1- и 2-метилтионафталинов идет не в ядро, а по метильной группе, о чем говорит выделение кислот **192** и **193** после карбонизации реакционной смеси. Причина этого понятна: атом серы за счет вакантных 3d-орбиталей лучше стабилизирует соседний карбанионный центр в соединении **194**.

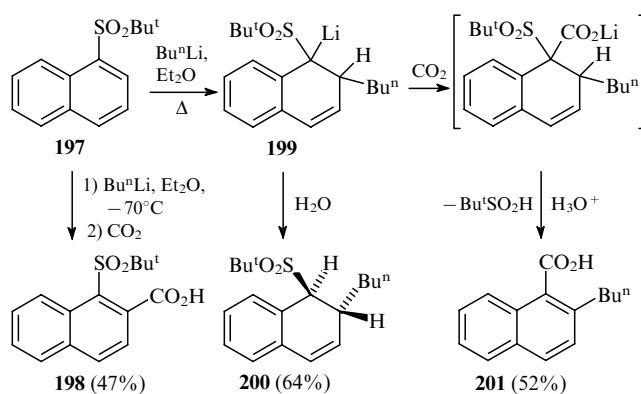


Тем не менее 2-этилтионафталин металлируется в кольцо, образуя после карбонизации 3-этилтио-2-нафтойную кислоту.²³⁶

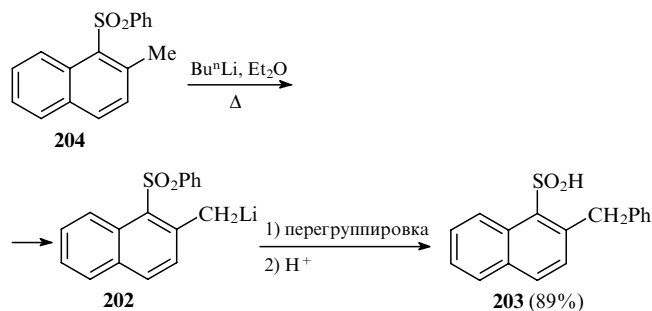
трет-Бутил-1-нафтилсульфоксид (**195**) металлируется *n*-бутиллитием по *орто*-положению, что подтверждено выделением спирта **196** после обработки смеси параформом.¹⁹⁹



При -70°C *трет*-бутил-1-нафтилсульфон (**197**) металлируется Bu^nLi или MeLi с образованием 2-литийпроизводного, которое после карбонизации дает карбоновую кислоту **198**.⁷¹ При нагревании реакция с MeLi протекает аналогично, а с Bu^nLi образуется продукт присоединения **199**, который в зависимости от последующей обработки смеси (H_2O или CO_2) превращается либо в *транс*-1-*трет*-бутилсульфонил-2-*n*-бутил-1,2-дигидронафталин (**200**) или в 2-*n*-бутил-1-нафтойную кислоту (**201**).



При наличии рядом с арилсульфонильной группой метильной группы первоначально образующийся анион бензильного типа **202** перегруппировывается в соответствующую бензилнафталинсульфиновую кислоту **203**.²³⁷



Помимо сульфона **204** в реакцию вводились также 2- SO_2Ph -1- Me -, 2- SO_2Ph -3- Me и 1- SO_2Ph -8- Me -нафталины. Металлирование нафталин-1-сульфамидов протекает в положение 2.²³⁸

14. Галогенсодержащие нафтилметаллы. Образование дегидронафталинов

Следует различать две разновидности галогенсодержащих нафтилметаллов: с атомами металла и галогена, находящимися в *орто*-положении друг к другу, и более удаленными. В первом случае вслед за металлизацией с образованием *о*-галогенметаллнафталинов может последовать отщепление металлгалогенида с образованием 1,2- и 2,3-дегидронафталинов, чему способствует нагревание. Нафтины могут затем присоединять по тройной связи металлирующий агент; возможен также их перехват специальными реагентами-ловушками типа фурана. Например, 2-фторнафталин при действии фениллития дает смесь 1- (**205**) и 3-литийпроизвод-

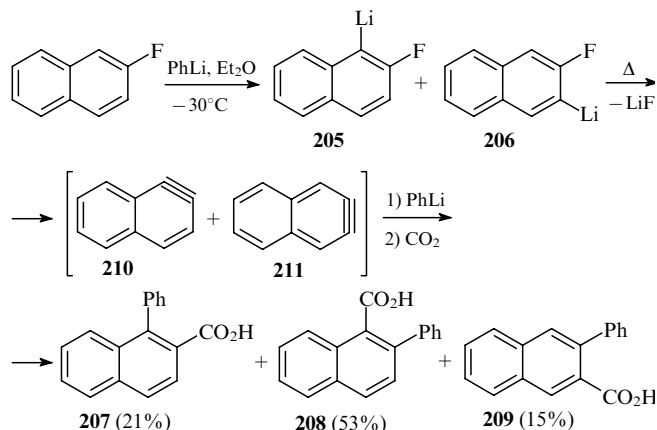
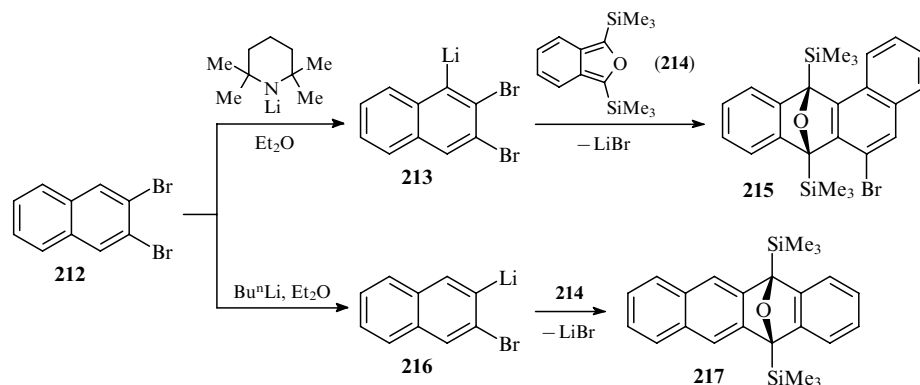


Схема 15

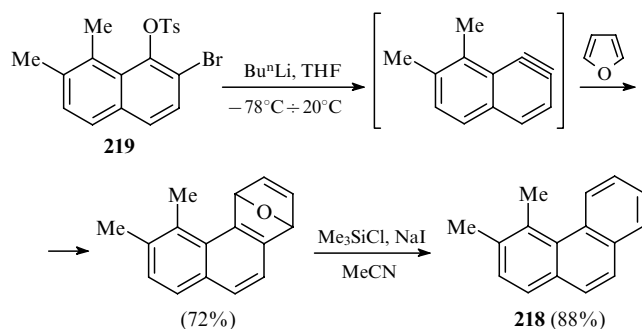


ных (**206**), которые при нагревании и последующей обработке CO₂ образуют смесь нафталинкарбоновых кислот **207**–**209**.²³⁹

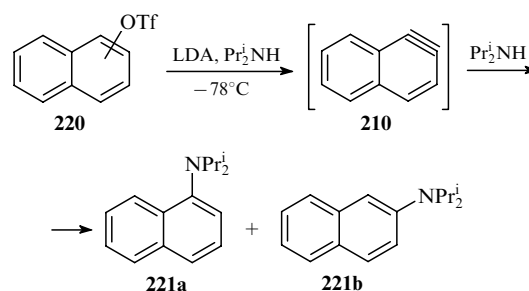
Очевидно, что кислоты **207** и **208** получаются из 1,2-нафтина (**210**), тогда как их изомер **209** — из 2,3-нафтина (**211**). Так же ведут себя в аналогичных условиях 1-фторнафталин, 1- и 2-хлорнафталины (хотя для хлоридов требуется значительно большее время реакции).²³⁹ В качестве металлирующих агентов вместо фениллития можно использовать литийалкилы^{81, 239} и литийамиды,^{27, 240} хотя следует иметь в виду специфику каждого из них. Так, при действии на 2,3-дибромнафталин (**212**) тетраметилперида лития происходит СН-металлирование с образованием 1-литийпроизводного **213**. Последнее после элиминирования молекулы LiBr превращается в 3-бром-1,2-нафтин, который при добавлении изобензофурана **214** дает соединение **215**. В то же время при использовании бутиллития дибромид **212** в результате металл-галогенного обмена образует 3-бром-2-литийнафталин (**216**), превращающийся в присутствии изобензофурана **214** через 2,3-нафтин (**211**) в производное тетрацена **217** (схема 15).

Аналогичный подход был успешно использован в синтезе 5,6,11,12-тетрафенилнафтацена (рубрена) и его аналогов из 2,3-дибром-1,4-дифенилнафталина.⁸⁰

К образованию нафтинов приводит также введение атома лития в *орто*-положение к таким хорошо уходящим группам, как OTf и OTs.^{241, 242} Характерный пример — получение 1,2-диметилфенантрена (**218**) из *о*-бромтолуолсульфоната **219**.



При генерировании нафтинов из нафтилтрифлатов через СН-металлирование необходимо использовать сильные малонуклеофильные основания типа LDA. Например, 1- и 2-нафтилтрифлаты (**220**) при действии LDA в избытке диизопропиламина дают исключительно 1,2-нафтин (**210**), который присоединяет диизопропиламин, образуя 1- и 2-диизопропиламинонафталины **221a** и **221b** с общим выходом 86 % и соотношением 8 : 92.



В качестве побочного продукта в этой реакции образуется нафталин (7–8%).²⁴³

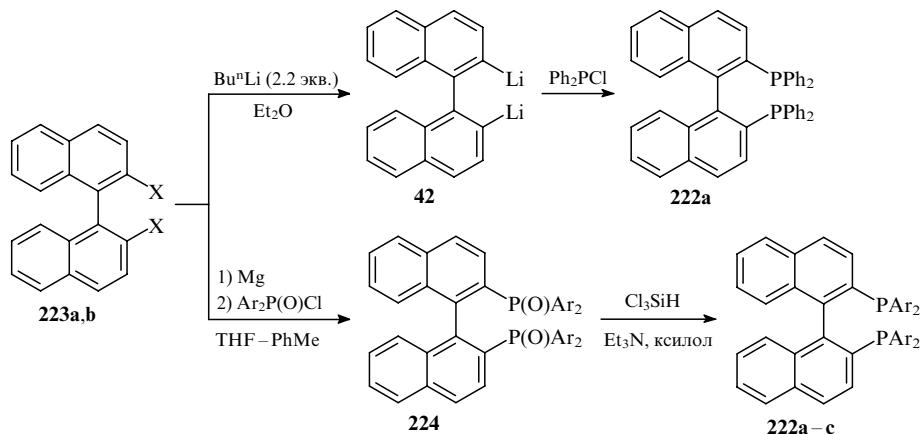
При достаточно низкой температуре (ниже –45°C) *о*-галогенметаллнафталины вполне устойчивы и могут быть использованы в различных стандартных превращениях, например при получении 1-фтор-2-бромнафталина из 1-фторнафталина.⁸¹

Галогенсодержащие металлнафталины, в которых атомы металла и галогена удалены друг от друга (включая *пер*-замещенные соединения), какой-либо спецификой не отличаются (см. реакции с участием 1-MgBr-4-Br-,¹¹¹ 1-MgBr-6-Br-,¹ 1-MgBr-8-Br-,^{7, 123} 1-MgBr-8-Cl-,¹²³ 1-Li-4,5-F₂-нафталинов²⁴⁴).

15. Металлпроизводные бинафтилов

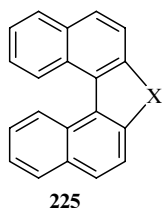
Литий- и магнийорганические производные широко используются для синтеза бинафтилов (см. раздел IV) и их функционализации. Наиболее яркий пример — получение 2,2'-бис-(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтила (BINAP, **222a**) — хирального лиганда, на основе которого созданы эффективные металлокомплексные катализаторы для асимметрического гидрирования.^{245, 246} Исходными соединениями для синтеза BINAP служат рацемические или оптически активные дигалогениды типа **223**, которые сначала литируют BuⁿLi или BuⁿLi при низкой температуре,^{99, 247} а затем обрабатывают образовавшееся дилитийпроизводное **42** дифенилхлорфосфином. Возможно также использование реактивов Гриньяра, которые вначале переводят в диарилфосфинилпроизводные **224**, а затем восстанавливают в целевые соединения **222a**–**c** (схема 16).¹³² При действии на дигалогениды **223** одного эквивалента металлирующего агента (BuⁿLi (см.²⁴⁷) или Mg (см.¹³²)) с последующей обработкой электрофилом функционализации подвергается лишь одна половина молекулы, что позволяет получать несимметрично замещенные 1,1'-бинафтилы.

Схема 16



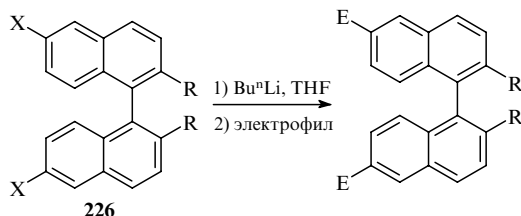
X = Br (**223a**), I (**223b**); Ar = Ph (**222a**), 4-MeC₆H₄ (**222b**), 4-BuⁿC₆H₄ (**222c**).

Действием дихлорсиланов, дихлоргерманов и других 1,1-бифункциональных реагентов на дилитийпроизводное **42** получена серия динафтогетеролов **225**.²⁴⁸



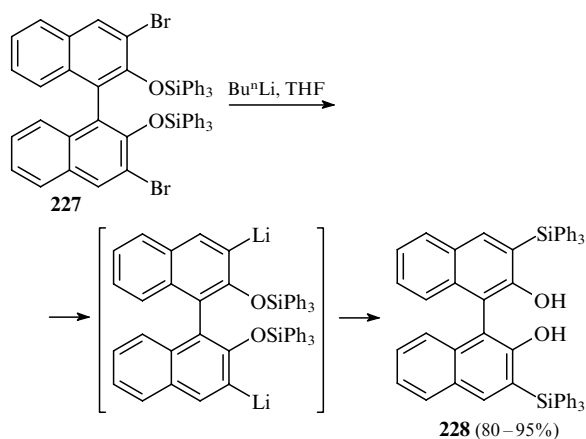
X = SiMe₂, GeMe₂, PPh, AsPh и др.

Для функционализации других положений 1,1'-бинафтилов чаще всего используют реакцию металл-галогенного обмена, как, например, в случае 6,6'-дигалогенидов **226**^{249–253} или изомерных 4,4'-дигалогенидов.²⁵⁴

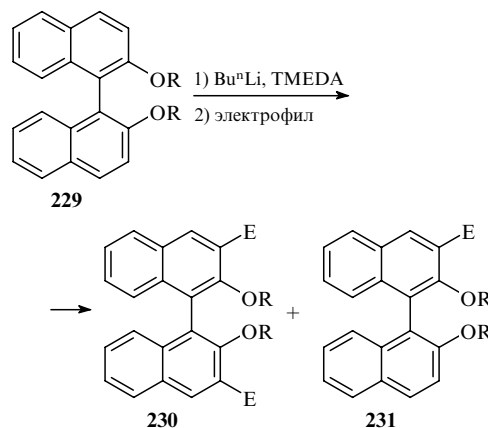


X = Br, I; R = H, OMe, OEt, OC₁₂H₂₅-n, OMOM;
E = I, CHO, CF₃, Me₃Si, B(OH)₂ и др.

В процессе литирования 2,2'-бис(трифенилсилилокси)-3,3'-дигалогенида (**227**) наблюдался перескок Ph₃Si-групп в положения 3 и 3' с образованием соединения **228**.²⁵⁵



Описано прямое СН-литирование 2,2'-диалкокси-1,1'-бинафтилов **229**. Металлирование протекает по положениям 3 и 3', приводя после прибавления электрофила к соединениям **230** (иногда с примесью продукта монозамещения **231**).^{250, 256–264}

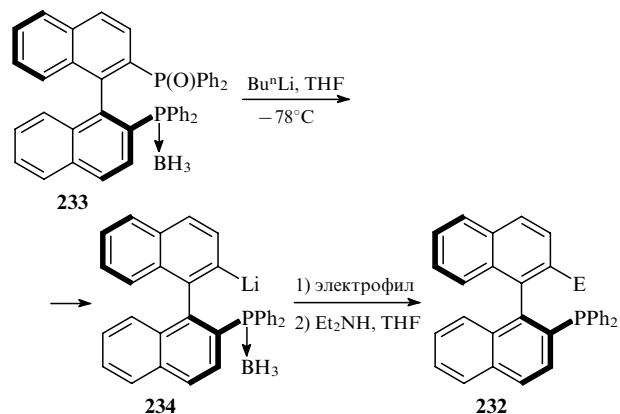


R = Me, Et, n-C₁₂H₂₅, MOM, C(O)NEt₂;

E = Hal, CHO, CO₂H, C(OH)Ph₂, B(OH)₂ и др.

Интересно, что литирование 2'-метокси-1,1'-бинафтил-2-карбоновой кислоты BuⁿLi протекает в *орто*-положение к карбоксильной группе.²⁶⁵

Хайаши и сотр.²⁶⁶ разработали метод получения оптически чистых 2'-замещенных 2-дифенилфосфино-1,1'-бинафтилов **232**. Он заключается в обработке фосфин-боранового комплекса **233** избытком BuⁿLi, что приводит к образованию



E = D, I, SiMe₃, SnMe₃ и др.

монолитийпроизводного **234**, которое при действии электрофилов с хорошим выходом дает бинафтилы **232**.

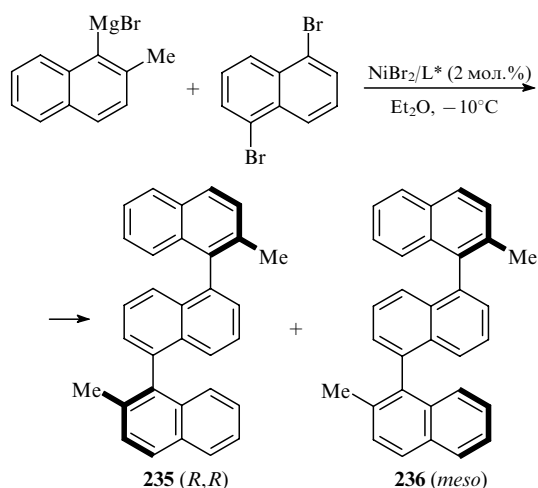
Использование в качестве исходных реагентов соединений, содержащих группы PPh_2 или $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$ вместо $\text{PPh}_2 \cdot \text{BN}_3$, приводит к менее удовлетворительным результатам.

IV. Нафтилметаллы в реакциях кросс-сочетания

В последние годы литий- и магнийорганические соединения нафталинового ряда широко используются в реакциях кросс-сочетания, прежде всего для синтеза бинафтилов, полинафтилов и арилнафтинов. Есть несколько общих подходов к проведению таких реакций. Они основаны на каталитическом, некаталитическом и окислительном сдвигании металл-нафтинов. К каталитическим методам относятся прежде всего 1) метод Кумада,²⁶⁷ в котором используются арилгалогениды (в том числе нафтилмагнийгалогениды), 2) метод Негиши (см. сводку недавних публикаций в работе²⁶⁸), 3) реакция Стиле²⁶⁹ и 4) реакция Сузуки.²⁷⁰ В трех последних в качестве исходных реагентов используют соответственно цинк-, олово- и борорганические соединения ароматического ряда. Хотя с тематикой настоящего обзора непосредственно связан только метод Кумада, не следует забывать, что синтез Zn-, Sn- и B-производных нафталина обычно предусматривает использование на более ранних стадиях литийнафтинов.

1. Каталитические реакции

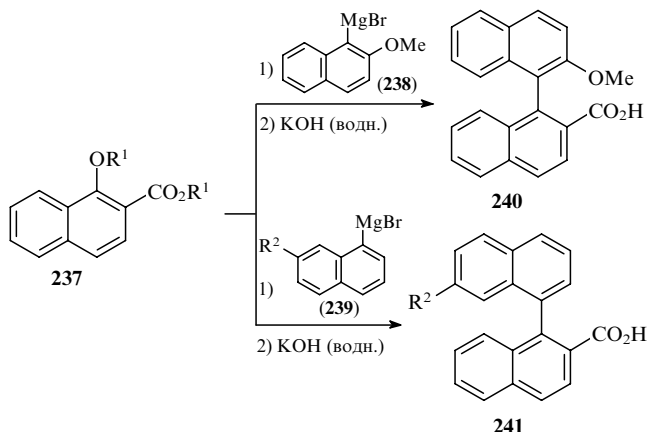
Использование реакции Кумада для получения бинафтилов уже было описано выше (см. схему 11). В присутствии хирального ферроценилфосфинникелевого катализатора, полученного *in situ* из бромида никеля и (*S*)-1-[(*R*)-2-(дифенилфосфино)ферроценил]этилметилового эфира (L^*), эта реакция с высокой энантиоселективностью (95–98% *ee*) позволяет получать хиральные бинафтилы,^{271,272} тернафтилы²⁷³ и арилнафтилы.²⁷⁴ Так, взаимодействие 2-метил-1-нафтилмагнийбромида с 1,5-дибромнафталином приводит к образованию тернафталена **235** и его *мезо*-изомера **236** в соотношении 84:16 и с общим выходом 89%. (Близкие результаты получены для 1,4-дибромнафталина.²⁷³)



2. Некаталитические реакции

Типичным примером некаталитических превращений является синтез 1,1'-бинафтилов с помощью реакции Мейерса (см. раздел III.11, получение соединения **179**). Развивая этот подход, японские химики с успехом использовали в качестве

субстрата 1-алкокси-2-нафталинкарбоксилаты **237**.^{275–277} Было показано, что если группа R^1 в соединении **237** достаточно объемна (например, Pr^i), то атаке металлоорганическими реагентами **238** или **239** подвергается в основном алкоксигруппа (сложноэфирная функция практически не затрагивается), при этом с высоким выходом образуются 1,1'-бинафтилы типа **240** или **241**.

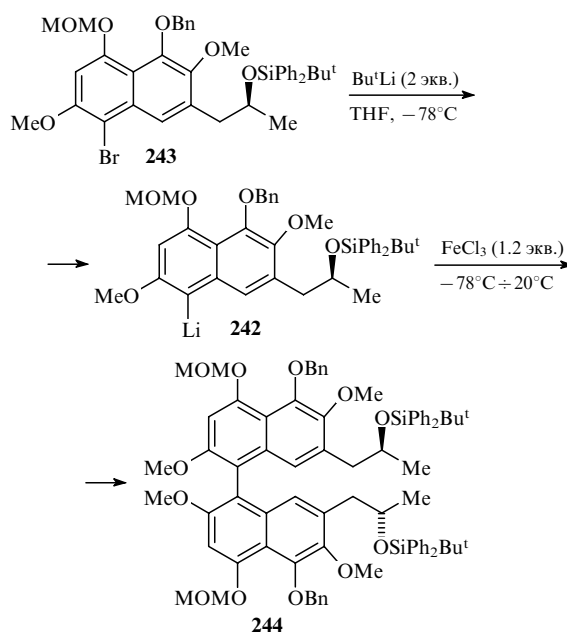


$\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{Ar}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{OMe}.$

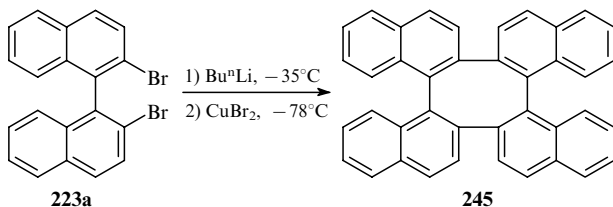
Если заместитель R^1 — хиральный (например, 1*R*,2*S*,5*R*-ментил),²⁷⁶ то имеет место стереохимическая индукция и образуется бинафтил с высокой степенью оптической чистоты. О других модификациях этой реакции см.^{278,279}

3. Окислительное сочетание

Существует целый ряд методов окислительного сшивания нафталинов с целью получения бинафтилов. Один из них — действие окислителей непосредственно на нафтилметаллы. Его преимущество заключается в высокой активности последних, что позволяет работать при низкой температуре, предохраняющей от рацемизации и обеспечивающей сохранность лабильных заместителей в субстрате. Например, литийнафтален **242**, полученный из бромида **243**, при действии FeCl_3 превращается в бинафтил **244**, который использовали для последующего синтеза фитотоксичного растительного пигмента флейхрома.²⁸⁰

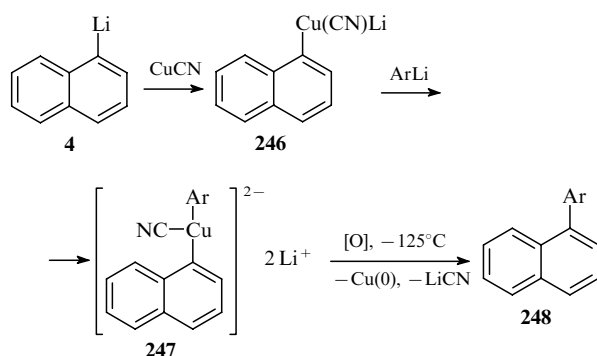


В качестве окислителей помимо FeCl_3 были испробованы также хлориды кобальта и меди, однако с меньшим успехом. В то же время 2,2'-дилитий-1,1'-бинафтил (**42**), получаемый из дибромид (*R*)-(+)-**223a**, окисляется CuBr_2 с образованием производного циклооктатетраена (*R*)-(+)-**245** с выходом 16% и 90% *ee*.²⁸¹



Эффективный метод получения биариллов (включая арилнафталины и бинафтилы) состоит в превращении литийнафталинов в купраты и их последующем окислении.^{282, 283}

Так, 1-нафтиллитий (**4**) при обработке цианидом одновалентной меди образует купрат **246** (lower order cuprate). Действие на него другого литийарила дает купрат **247** более высокого порядка (higher order cuprate), окисление которого кислородом при низкой температуре приводит к образованию целевых соединений **248**, как правило, с хорошим выходом.



Ar = 2,6- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (72%), 3-F-4- MeC_6H_3 (76%),
1- C_{10}H_7 (82%), 2-MeO-1- C_{10}H_6 (80%).

Большое преимущество реакции — ее нечувствительность к стерическим факторам и возможность использования для получения высокофункционализированных соединений. Интересно, что при синтезе 1-нафтиллития из 1-бромнафталина лучшие результаты достигаются при использовании *трет*-бутиллития.

V. Заключение

Проведенное обсуждение показало, что литий- и магнийорганические соединения нафталинового ряда находят все более широкое применение в органическом синтезе. Это относится как к проведению относительно простых функционализаций, так и к синтезу разнообразных веществ с весьма сложной структурой. В целом ряде случаев синтетические методы, основанные на реакциях литий- и магнийнафталинов, являются фактически незаменимыми, как, например, при получении нафтилбороновых кислот, замещенных бинафтилов, многочисленных *пери*-дизамещенных нафталинов и в особенности поликонденсированных систем с малыми *пери*-циклами. Вместе с тем насущными проблемами данной области остаются поиск новых направляющих групп для повышения селективности C-H -металлирования нафталинового ядра, разработка удобных методов металл-галогенного обмена в хлорнафталинах, исследование структуры металлоорганических соединений, в частности природы так

называемых «агостических взаимодействий», а также дальнейшее развитие реакций кросс-сочетания в данном ряду.

Литература

1. Н.Доналдсон. *Химия и технология соединений нафталинового ряда*. Госхимиздат, Москва, 1963
2. Т.В.Талалаева, К.А.Кочешков. *Методы элементоорганической химии. Литий, натрий, калий, рубидий, цезий*. Кн. 1, 2. Наука, Москва, 1971
3. С.Т.Июффе, А.Н.Несмеянов. *Методы элементоорганической химии. Магний, бериллий, кальций, стронций, барий*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
4. Б.Уэйкфилд. *Методы синтеза с использованием литийорганических соединений*. Мир, Москва, 1991
5. *Organometallics in Synthesis. A Manual*. (Ed. M.Schlosser). Wiley, Chichester, 2002
6. *Comprehensive Organometallic Chemistry II. Vol. 11. Chs 1, 3*. (Ed. A.McKillop). Pergamon, Oxford; New York, 1995
7. W.Nakanishi, S.Hayashi, A.Sakae, G.Ono, Y.Kawada. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 3635 (1998)
8. Y.-H.Lai. *Synthesis*, 585 (1981)
9. R.D.Rieke, S.-H.Kim, X.Wu. *J. Org. Chem.*, **62**, 6921 (1997)
10. G.A.Olah, Q.Liao, J.Casanova, R.Bau, G.Rasul, G.K.S.Prakash. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2239 (1998)
11. H.Gilman, F.W.Moore. *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1843 (1940)
12. A.I.Meyers, K.A.Lutomski, D.Laucher. *Tetrahedron*, **44**, 3107 (1988)
13. A.Inoue, A.Kitagawa, H.Shinokubo, K.Oshima. *J. Org. Chem.*, **66**, 4333 (2001)
14. R.F.C.Brown, F.W.Eastwood, B.E.Kissler. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6861 (1988)
15. R.R.Fraser, S.Savard. *Can. J. Chem.*, **64**, 621 (1986)
16. J.Clayden, C.S.Frampton, C.McCarthy, N.Westlund. *Tetrahedron*, **55**, 14161 (1999)
17. D.L.Comins, J.D.Brown. *J. Org. Chem.*, **54**, 3730 (1989)
18. M.P.Sibi, J.W.Dankwardt, V.Snieckus. *J. Org. Chem.*, **51**, 271 (1986)
19. G.P.Roth, C.D.Rithner, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **45**, 6949 (1989)
20. W.Bauer, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7191 (1989)
21. M.Schlosser, J.H.Choi, S.Takagishi. *Tetrahedron*, **46**, 5633 (1990)
22. T.Matsumoto, H.Kakigi, K.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4337 (1991)
23. P.A.A.Klusener, J.C.Hanekamp, L.Brandsma, P.von R.Schleyer. *J. Org. Chem.*, **55**, 1311 (1990)
24. C.G.Screttas, B.R.Steele. *J. Org. Chem.*, **54**, 1013 (1989)
25. V.Snieckus. *Chem. Rev.*, **90**, 879 (1990)
26. M.Iwao, T.Iihama, K.K.Mahalanabis, H.Perrier, V.Snieckus. *J. Org. Chem.*, **54**, 24 (1989)
27. J.Netka, S.L.Crump, B.Rickborn. *J. Org. Chem.*, **51**, 1189 (1986)
28. M.Shimano, A.I.Meyers. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10815 (1994)
29. G.A.Suñer, P.M.Deyá, J.M.Saá. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 1467 (1990)
30. J.M.Saá, J.Morey, A.Frontera, P.M.Deyá. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1105 (1995)
31. H.Gilman, R.L.Bebb. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 109 (1939)
32. J.E.Rice, Z.-W.Cai. *J. Org. Chem.*, **58**, 1415 (1993)
33. A.J.Kirby, J.M.Percy. *Tetrahedron*, **44**, 6911 (1988)
34. A.J.Kirby, J.M.Percy. *Tetrahedron*, **44**, 6903 (1988)
35. E.A.Vogler, R.L.Stein, J.M.Hayes. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3163 (1978)
36. H.M.Walborsky, M.Topolski. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 3455 (1992)
37. M.A.G.M.Tinga, G.Schat, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt, E.Horn, H.Kooijman, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2808 (1993)
38. T.Kottke, D.Stalke. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **32**, 580 (1993)
39. H.J.Reich, W.S.Goldenberg, B.Ö.Gudmundsson, A.W.Sanders, K.J.Kulicke, K.Simon, I.A.Guzei. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 8067 (2001)
40. R.Maggi, M.Schlosser. *J. Org. Chem.*, **61**, 5430 (1996)
41. J.Betz, W.Bauer. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8699 (2002)

42. T.A.Mulhern, M.Davis, J.J.Krikke, J.A.Thomas. *J. Org. Chem.*, **58**, 5537 (1993)
43. M.A.Nichols, P.G.Williard. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 1568 (1993)
44. S.T.Chadwick, R.A.Rennels, J.L.Rutherford, D.B.Collum. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8640 (2000)
45. D.A.Shirley, C.F.Cheng. *J. Organomet. Chem.*, **20**, 251 (1969)
46. N.S.Narasimhan, R.S.Mali. *Tetrahedron*, **31**, 1005 (1975)
47. G.W.Klumpp, M.J.Sinnige. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2247 (1986)
48. G.Coll, J.Morey, A.Costa, J.M.Saá. *J. Org. Chem.*, **53**, 5345 (1988)
49. B.M.Graybill, D.A.Shirley. *J. Org. Chem.*, **31**, 1221 (1966)
50. S.Sengupta, V.Snieckus. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 4267 (1990)
51. M.P.Sibi, V.Snieckus. *J. Org. Chem.*, **48**, 1935 (1983)
52. C.Eaborn, P.Golborn, R.Taylor. *J. Organomet. Chem.*, **10**, 171 (1967)
53. R.L.Gay, C.R.Hauser. *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2297 (1967)
54. D.L.Comins, J.D.Brown. *J. Org. Chem.*, **49**, 1078 (1984)
55. A.I.Meyers, G.P.Roth, D.Hoyer, B.A.Barner, D.Laucher. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4611 (1988)
56. M.Shimano, A.I.Meyers. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 6437 (1994)
57. M.Shimano, A.I.Meyers. *J. Org. Chem.*, **61**, 5714 (1996)
58. A.N.Hulme, S.S.Henry, A.I.Meyers. *J. Org. Chem.*, **60**, 1265 (1995)
59. A.I.Meyers, K.Higashiyama. *J. Org. Chem.*, **52**, 4592 (1987)
60. B.Plunian, J.Mortier, M.Vaultier, L.Toupet. *J. Org. Chem.*, **61**, 5206 (1996)
61. K.Tomioka, M.Shindo, K.Koga. *J. Org. Chem.*, **55**, 2276 (1990)
62. M.Shindo, K.Koga, Y.Asano, K.Tomioka. *Tetrahedron*, **55**, 4955 (1999)
63. K.Tomioka, M.Shindo, K.Koga. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1739 (1990)
64. А.Ф.Пожарский, О.В.Рябцова, Н.В.Висторобский, З.А.Старикова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1103 (2000)
65. A.I.Meyers, J.D.Brown, D.Laucher. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5279 (1987)
66. A.I.Meyers, J.D.Brown, D.Laucher. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 5283 (1987)
67. K.Tomioka, M.Shindo, K.Koga. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8266 (1989)
68. G.Bartoli, M.Bosco, R.Dalpozzo, P.E.Todesco. *J. Org. Chem.*, **51**, 3694 (1986)
69. G.Bartoli, M.Bosco, G.Baccolini. *J. Org. Chem.*, **45**, 2649 (1980)
70. M.Makosza, M.Surowiec. *J. Organomet. Chem.*, **624**, 167 (2001)
71. F.M.Stoyanovich, R.G.Karpenko, Ya.L.Gol'dfarb. *Tetrahedron*, **27**, 433 (1971)
72. E.-I.Negishi, R.E.Merrill. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 860 (1974)
73. J.Clayden, J.H.Pink, N.Westlund, F.X.Wilson. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8377 (1998)
74. P.Bowles, J.Clayden, M.Helliwell, C.McCarthy, M.Tomkinson, N.Westlund. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2607 (1997)
75. J.A.Dixon, D.H.Fishman. *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1356 (1963)
76. R.L.Eppley, J.A.Dixon. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 1606 (1968)
77. J.A.Dixon, D.H.Fischman, R.S.Dudinyak. *Tetrahedron Lett.*, **5**, 613 (1964)
78. T.G.Gant, A.I.Meyers. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1010 (1992)
79. A.I.Meyers, M.Reuman. *Tetrahedron*, **41**, 837 (1985)
80. J.A.Dodge, J.D.Bain, A.R.Chamberlin. *J. Org. Chem.*, **55**, 4190 (1990)
81. G.Wittig, E.Benz. *Chem. Ber.*, **92**, 1999 (1959)
82. M.Kawasaki, F.Matsuda, S.Terashima. *Tetrahedron*, **44**, 5713 (1988)
83. M.E.Jung, K.T.Hogan. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6199 (1988)
84. M.Johannsen, K.A.Jorgensen, G.Helmchen. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7637 (1998)
85. J.Clayden, M.Helliwell, J.H.Pink, N.Westlund. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 12449 (2001)
86. H.Gilman, C.G.Brannen, R.K.Ingham. *J. Org. Chem.*, **22**, 685 (1957)
87. J.-F.Normant, A.Commerçon, G.Cahiez, J.Villieras. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **278**, 967 (1974)
88. А.Ф.Пожарский, О.В.Рябтцова, В.А.Озерянский, А.В.Дегтярев, О.Н.Казева, Г.Г.Александров, О.А.Дьяченко. *J. Org. Chem.*, **68**, 10109 (2003)
89. D.Seyferth, S.C.Vick. *J. Organomet. Chem.*, **141**, 173 (1977)
90. H.Gilman, C.G.Brannen. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 657 (1949)
91. J.Betz, F.Hampel, W.Bauer. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1876 (2001)
92. J.T.B.H.Jastrzebski, G.van Koten, K.Goubitz, C.Arlen, M.Pfeffer. *J. Organomet. Chem.*, **246**, C75 (1983)
93. J.Clayden, R.P.Davies, M.A.Hendy, R.Snaith, A.E.H.Wheatley. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1238 (2001)
94. H.Dietrich, W.Mahdi, W.Storck. *J. Organomet. Chem.*, **349**, 1 (1988)
95. R.E.Dinnebier, U.Behrens, F.Olbrich. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1430 (1998)
96. J.Chandrasekhar, P.von R.Schleyer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 260 (1981)
97. K.Sorger, P.von R.Schleyer, R.Fleischer, D.Stalke. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6924 (1996)
98. W.Bauer, T.Clark, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 970 (1987)
99. M.Kranz, H.Dietrich, W.Mahdi, G.Müller, F.Hampel, T.Clarc, R.Hacker, W.Neugebauer, A.J.Kos, P.von R.Schleyer. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 4698 (1993)
100. M.Kranz, T.Clark, P.von R.Schleyer. *J. Org. Chem.*, **58**, 3317 (1993)
101. D.R.Armstrong, D.Barr, W.Clegg, S.R.Drake, R.J.Singer, R.Snaith, D.Stalke, D.S.Wright. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1707 (1991)
102. M.C.Whisler, S.MacNeil, V.Snieckus, P.Beak. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2206 (2004)
103. L.Gattermann, F.Maffezzoli. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **36**, 4152 (1903)
104. W.Reid, H.Bodem. *Chem. Ber.*, **91**, 1354 (1958)
105. H.F.Hipsher, P.H.Wise. *Natl. Advisory Committee for Aeronaut., Tech. Note No. 2430*, 19 pp. (1951); *Chem. Abstr.*, **46**, 8074 (1952)
106. J.Schmidlin, P.Massini. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **42**, 2377 (1909)
107. А.Н.Несмеянов, Э.Г.Перевалова, Л.С.Шиловецца. *Изв. АН СССР*, 1982 (1961)
108. M.Ohno, K.Shimizu, K.Ishizaki, T.Sasaki, S.Eguchi. *J. Org. Chem.*, **53**, 729 (1988)
109. S.-O.Lawesson. *Acta Chem. Scand.*, **12**, 1 (1958)
110. G.Dyker, T.Kerl, J.Körning, P.Bubenitschek, P.G.Jones. *Tetrahedron*, **56**, 8665 (2000)
111. J.Salkind. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **67**, 1031 (1934)
112. J.-M.Bonnier, J.Rinaudo. *Bull. Soc. Chim. France*, 3901 (1966)
113. А.Ф.Пожарский. *Успехи химии*, **72**, 498 (2003)
114. D.Comins, A.I.Meyers. *Synthesis*, 403 (1978)
115. N.S.Narasimhan, R.S.Mali. *Synthesis*, 796 (1975)
116. G.A.Olah, M.Arvanaghi. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **20**, 878 (1981)
117. G.A.Olah, L.Ohannesian, M.Arvanaghi. *J. Org. Chem.*, **49**, 3856 (1984)
118. G.A.Olah, G.K.S.Prakash, M.Arvanaghi. *Synthesis*, 228 (1984)
119. C.Tard, H.Lapin, A.Horeau. *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **246**, 3644 (1958)
120. K.Goto, T.Kubo, K.Yamamoto, K.Nakasuji, K.Sato, D.Shiomi, T.Takui, M.Kubota, T.Kobayashi, K.Yakusi, J.Ouyang. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 1619 (1999)
121. F.F.Blicke. *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2843 (1927)
122. A.E.Tschitschibabin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **44**, 443 (1911)
123. L.F.Fieser, A.M.Seligman. *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 136 (1939)
124. A.E.Tschitschibabin. *J. Prakt. Chem.*, **84**, 760 (1911)
125. E.J.Moriconi, W.F.O'Connor, L.P.Kuhn, E.A.Kenally, F.T.Wallenberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6472 (1959)
126. E.Berliner. *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2894 (1942)
127. T.V.Hughes, M.P.Cava. *J. Org. Chem.*, **64**, 313 (1999)
128. L.J.Diorazio, D.A.Widdowson, J.M.Clough. *Tetrahedron*, **48**, 8073 (1992)
129. F.-J.Zhang, C.Cortez, R.G.Harvey. *J. Org. Chem.*, **65**, 3952 (2000)
130. S.Kumar. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3157 (1998)
131. H.C.Brown, U.S.Racherla. *J. Org. Chem.*, **51**, 427 (1986)
132. H.Takaya, K.Mashima, K.Koyano, M.Yagi, H.Kumobayashi, T.Taketomi, S.Akutagawa, R.Noyori. *J. Org. Chem.*, **51**, 629 (1986)

133. K.Tamao, K.Nagata, M.Asahara, A.Kawachi, Y.Ito, M.Shiro. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 11592 (1995)
134. В.М.Полосин, А.А.Астахов, М.А.Ряшенцева, В.А.Тафеенко. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2236 (1997)
135. H.Fujihara, M.Yabe, J.-J.Chieu, N.Furukawa. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4345 (1991)
136. G.Mugesh, A.Panda, H.B.Singh, N.S.Punekar, R.J.Butcher. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 839 (2001)
137. N.Asao, P.-L.Liu, K.Maruoka. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **36**, 2507 (1997)
138. H.Schmidbaur, H.J.Öller, D.L.Wilkinson, B.Huber. *Chem. Ber.*, **122**, 31 (1989)
139. C.Greck, L.Bischoff, F.Ferreira, J.P.Genêt. *J. Org. Chem.*, **60**, 7010 (1995)
140. J.Demers, D.H.Klaubert. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4933 (1987)
141. R.L.Letsinger, J.A.Gilpin, W.J.Vullo. *J. Org. Chem.*, **27**, 672 (1962)
142. R.L.Letsinger, J.M.Smith, J.A.Gilpin, D.B.MacLean. *J. Org. Chem.*, **30**, 807 (1965)
143. H.E.Katz. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1420 (1985)
144. H.E.Katz. *J. Org. Chem.*, **50**, 5027 (1985)
145. W.Neugebauer, T.Clark, P.von R.Schleyer. *Chem. Ber.*, **116**, 3283 (1983)
146. L.Bransma, H.D.Verkruijsse. *Preparative Polar Organometallic Chemistry. Vol. 1*. Springer, Berlin, 1987. P. 195
147. A.Karacar, M.Freytag, H.Thonnessen, P.G.Jones, R.Bartsch, R.Schmutzler. *J. Organomet. Chem.*, **643–644**, 68 (2002)
148. H.Wang, F.P.Gabbai. *Angew. Chem.*, **116**, 186 (2004)
149. H.Wang, F.P.Gabbai. *Org. Lett.*, **7**, 283 (2005)
150. J.D.Hoefelmeyer, F.P.Gabbai. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9054 (2000)
151. W.Weinmann, A.Hergel, T.Deforth, A.Kramer, H.Pritzkow, W.Siebert. *Z. Naturforsch. B*, **51**, 1104 (1996)
152. R.D.Jackson, S.James, A.G.Orpen, P.G.Pringle. *J. Organomet. Chem.*, **458**, C3 (1993)
153. A.Karaçar, H.Thonnessen, P.G.Jones, R.Bartsch, R.Schmutzler. *Chem. Ber.-Recueil.*, **130**, 1485 (1997)
154. S.A.Reiter, S.D.Nogai, K.Karaghiosoff, H.Schmidbaur. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 15833 (2004)
155. R.L.Letsinger, J.A.Gilpin. *J. Org. Chem.*, **29**, 243 (1964)
156. J.D.Hoefelmeyer, F.P.Gabbai. *Organometallics*, **21**, 982 (2002)
157. A.Hergel, H.Pritzkow, W.Siebert. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **33**, 1247 (1994)
158. T.Mizuta, T.Nakazono, K.Miyoshi. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 3897 (2002)
159. J.Meinwald, D.Dauplaise, F.Wudl, J.J.Hauser. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 255 (1977)
160. L.S.Yang, T.A.Englear, H.Shechter. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 866 (1983)
161. J.Ohshita, K.Matsushige, A.Kunai, A.Adachi, K.Sakamaki, K.Okita. *Organometallics*, **19**, 5582 (2000)
162. M.A.G.M.Tinga, G.Schat, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt, W.J.J.Smeets, A.L.Spek. *Chem. Ber.*, **127**, 1851 (1994)
163. M.Schulte, F.P.Gabbai. *J. Organomet. Chem.*, **643–644**, 164 (2002)
164. H.E.Katz. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7640 (1986)
165. J.D.Hoefelmeyer, M.Schulte, M.Tschinkl, F.P.Gabbai. *Coord. Chem. Rev.*, **235**, 93 (2002)
166. T.A.Thornton, G.A.Ross, D.Patil, K.Mukaida, J.O.Warwick, N.F.Woolsey, D.E.Bartak. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2434 (1989)
167. R.E.Dessy, S.A.Kandil. *J. Org. Chem.*, **30**, 3857 (1965)
168. H.Gilman, C.E.Arntzen, F.J.Webb. *J. Org. Chem.*, **10**, 374 (1945)
169. S.V.Sunthakar, H.Gilman. *J. Org. Chem.*, **16**, 8 (1951)
170. K.Takahashi, T.Tanaka, T.Suzuki, M.Hirama. *Tetrahedron*, **50**, 1327 (1994)
171. K.Chamontin, V.Lokshin, V.Rossollin, A.Samat, R.Guglielmetti. *Tetrahedron*, **55**, 5821 (1999)
172. P.C.Bell, W.Skranc, X.Formosa, J.O'Leary, J.D.Wallis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 878 (2002)
173. R.G.Harvey, J.-T.Hahn, M.Bukowska, H.Jackson. *J. Org. Chem.*, **55**, 6161 (1990)
174. T.R.Kasturi, J.A.Sattigeri, P.V.P.Pragnacharyulu, T.S.Cameroon, B.Pradeep. *Tetrahedron*, **51**, 3051 (1995)
175. C.Kiefl, A.Mannschreck. *Synthesis*, 1033 (1995)
176. G.A.Kraus, J.Kim. *J. Org. Chem.*, **67**, 2358 (2002)
177. T.Kamikawa, I.Kubo. *Synthesis*, 431 (1986)
178. G.Bringmann, C.Günther, E.-M.Peters, K.Peters. *Tetrahedron*, **57**, 1253 (2001)
179. R.S.Laufer, G.I.Dmitrienko. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 1854 (2002)
180. R.G.Harvey, C.Cortez, T.P.Ananthanarayan. *J. Org. Chem.*, **53**, 3936 (1988)
181. A.M.Johansson, C.Mellin, U.Hacksell. *J. Org. Chem.*, **51**, 5252 (1986)
182. B.J.Shorthill, T.E.Glass. *Org. Lett.*, **3**, 577 (2001)
183. C.Mellin, U.Hacksell. *Tetrahedron*, **43**, 5443 (1987)
184. G.Eglinton, J.C.Nevenzel, A.I.Scott, M.S.Newman. *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2331 (1956)
185. M.E.Jung, Y.H.Jung. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2517 (1988)
186. M.E.Jung, J.A.Hagenah. *J. Org. Chem.*, **52**, 1889 (1987)
187. B.S.Joshi, Q.Jiang, T.Rho, S.W.Pelletier. *J. Org. Chem.*, **59**, 8220 (1994)
188. E.Ghera, Y.Ben-David. *J. Org. Chem.*, **53**, 2972 (1988)
189. H.Lee, R.G.Harvey. *J. Org. Chem.*, **51**, 3502 (1986)
190. B.R.Peterson, P.Wallimann, D.R.Carcanague, F.Diederich. *Tetrahedron*, **51**, 401 (1995)
191. K.Paruch, L.Vyklický, T.J.Katz, C.D.Incarvito, A.L.Rheingold. *J. Org. Chem.*, **65**, 8774 (2000)
192. M.S.Newman, V.Sankaran, D.R.Olson. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 3237 (1976)
193. M.McCarthy, P.J.Guiry. *Tetrahedron*, **55**, 3061 (1999)
194. B.H.Lipshutz, S.S.Pfeiffer, W.Chrisman. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 7889 (1999)
195. J.W.Dankwardt. *J. Org. Chem.*, **63**, 3753 (1998)
196. J.G.Smith, D.E.Fogg, I.J.Munday, R.E.Sandborn, P.W.Dibble. *J. Org. Chem.*, **53**, 2942 (1988)
197. J.G.Smith, P.W.Dibble, R.E.Sandborn. *J. Org. Chem.*, **51**, 3762 (1986)
198. R.Rodrigo. *Tetrahedron*, **44**, 2093 (1988)
199. S.Nakamura, H.Yasuda, Y.Watanabe, T.Toru. *J. Org. Chem.*, **65**, 8640 (2000)
200. J.Einhorn, J.-L.Luche, P.Demerseman. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1350 (1988)
201. T.Gallagher, D.A.Pardoe, R.A.Porter. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 5415 (2000)
202. J.E.Baldwin, C.J.Schofield, B.D.Smith. *Tetrahedron*, **46**, 3019 (1990)
203. J.T.B.H.Jastrzebski, K.T.Knaap, G.van Koten. *J. Organomet. Chem.*, **255**, 287 (1983)
204. J.Blum, D.Gelman, W.Baidossi, E.Shakh, A.Rosenfeld, Z.Aizenshtat, B.C.Wassermann, M.Frick, B.Heymer, S.Schutte, S.Wernik, H.Schumann. *J. Org. Chem.*, **62**, 8681 (1997)
205. T.Tokunaga, H.Seki, S.Yasuie, M.Ikoma, J.Kurita, K.Yamaguchi. *Tetrahedron*, **56**, 8833 (2000)
206. A.Toshimitsu, T.Saeki, K.Tamao. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 9210 (2001)
207. X.Gao, Y.Zhang, B.Wang. *Org. Lett.*, **5**, 4615 (2003)
208. C.Breliere, R.J.P.Corriu, G.Royo, M.W.C.Man, J.Zvector. *C. R. Acad. Sci. II*, **313**, 1527 (1991)
209. Н.В.Висторобский, А.Ф.Пожарский. *Журн. орг. химии*, **25**, 2154 (1989)
210. О.В.Рябцова, А.Ф.Пожарский, В.А.Озерянский, Н.В.Висторобский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 817 (2001)
211. А.Ф.Пожарский, О.В.Рябцова, В.А.Озерянский, А.В.Дегтярев, З.А.Старикова, Л.Собczyk, А.Филаровский. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 3973 (2005)
212. J.Barluga, R.González, F.J.Fañanás, M.Yus, F.Foubelo. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1069 (1994)
213. A.R.Katritzky, M.Black, W.-Q. Fan. *J. Org. Chem.*, **56**, 5045 (1991)
214. J.N.Reed, J.Rotchford, D.Strickland. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5725 (1988)
215. Ю.М.Атрощенко, С.С.Гитис, А.Я.Каминский. *Журн. орг. химии*, **25**, 214 (1989)
216. A.R.Katritzky, K.S.Laurenzo. *J. Org. Chem.*, **53**, 3978 (1988)
217. G.Bartoli, E.Marcantoni, M.Bosco, R.Dalpozzo. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2251 (1988)

218. J.N.Reed, V.Snieckus. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3795 (1983)
219. R.J.Chong, M.A.Siddiqui, V.Snieckus. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5323 (1986)
220. K.A.Parker, K.A.Koziski. *J. Org. Chem.*, **52**, 674 (1987)
221. M.Iwao, J.N.Reed, V.Snieckus. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 5531 (1982)
222. P.Bowles, J.Clayden, M.Tomkinson. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 9219 (1995)
223. S.Thayumanavan, P.Beak, D.P.Curran. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2899 (1996)
224. T.Gimisis, M.Koreeda. *J. Org. Chem.*, **58**, 7158 (1993)
225. A.Ahmed, J.Clayden, M.Rowley. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6103 (1998)
226. R.H.Pauze, D.P.Waller, D.C.Whritenour, M.J.Zuraw. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 381 (1994)
227. M.S.Newman, V.K.Khanna. *J. Org. Chem.*, **51**, 1921 (1986)
228. M.Watanabe, V.Snieckus. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 1457 (1980)
229. R.D.Bindal, J.A.Katzenellenbogen. *J. Org. Chem.*, **52**, 3182 (1987)
230. C.-W.Chen, P.Beak. *J. Org. Chem.*, **51**, 3325 (1986)
231. T.G.Gant, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **50**, 2297 (1994)
232. M.A.Rizzacasa, M.V.Sargent. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 894 (1990)
233. A.I.Meyers, J.J.Willemsen. *Tetrahedron*, **54**, 10493 (1998)
234. B.James, A.I.Meyers. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5301 (1998)
235. E.Block, V.Eswarakrishnan, M.Gernon, G.Ofori-Okai, C.Saha, K.Tang, J.Zubietta. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 658 (1989)
236. H.Gilman, F.J.Webb. *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 4062 (1949)
237. W.E.Truce, D.C.Hampton. *J. Org. Chem.*, **28**, 2276 (1963)
238. D.Becker, H.J.E.Loewenthal. *Tetrahedron*, **48**, 2515 (1992)
239. R.Huisgen, L.Zirngibl. *Chem. Ber.*, **91**, 1438 (1958)
240. J.Sauer, R.Huisgen, A.Hauser. *Chem. Ber.*, **91**, 1461 (1958)
241. K.-Y.Jung, M.Koreeda. *J. Org. Chem.*, **54**, 5667 (1989)
242. T.Matsumoto, T.Hosoya, M.Katsuki, K.Suzuki. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6735 (1991)
243. P.P.Wickham, K.H.Hazen, H.Guo, G. Jones, K.H.Reuter, W.J.Scott. *J. Org. Chem.*, **56**, 2045 (1991)
244. F.B.Mallory, C.W.Mallory, M.-C.Fedarko. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 3536 (1974)
245. A.Miyashita, A.Yasuda, H.Takaya, K.Toriumi, T.Ito, T.Souchi, R.Noyori. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 7932 (1980)
246. R.Noyori. *Asymmetric Catalysts in Organic Synthesis*. Wiley, New York, 1994
247. K.J.Brown, M.S.Berry, K.C.Waterman, D.Lingenfelter, J.R.Murdoch. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4717 (1984)
248. S.Yasuike, T.Iida, S.Okajima, K.Yamaguchi, H.Seki, J.Kurita. *Tetrahedron*, **57**, 10047 (2001)
249. H.Ishitani, M.Ueno, S.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8180 (2000)
250. Y.Yamashita, H.Ishitani, H.Shimizu, S.Kobayashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 3292 (2002)
251. J.-W.Park, M.D.Ediger, M.M.Green. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 49 (2001)
252. R.Gómez, J.L.Segura, N.Martin. *J. Org. Chem.*, **65**, 7501 (2000)
253. H.-J.Deussen, E.Hendrickx, C.Boutton, D.Krog, K.Clays, K.Bechgaard, A.Persoons, T.Bjørnholm. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 6841 (1996)
254. H.-F.Chow, C.-W.Wan. *J. Org. Chem.*, **66**, 5042 (2001)
255. K.Maruoka, T.Itoh, T.Shirasaka, H.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 310 (1988)
256. H.Brunner, H.Schiessling. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **103**, 119 (1994)
257. F.Tani, M.Matsumura, S.Nakayama, M.Ichimura, N.Nakamura, Y.Naruta. *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1133 (2001)
258. Y.Naruta, F.Tani, N.Ishihara, K.Maruyama. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6865 (1991)
259. K.B.Simonsen, K.V.Gothelf, K.A.Jørgensen. *J. Org. Chem.*, **63**, 7536 (1998)
260. I.J.Blackmore, A.N.Boa, E.J.Murray, M.Dennis, S.Woodward. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 6671 (1999)
261. P.J.Cox, W.Wang, V.Snieckus. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 2253 (1992)
262. S.Zrig, B.Andrioletti, E.Rose, J.Colin. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1103 (2005)
263. I.H.Escher, A.Pfaltz. *Tetrahedron*, **56**, 2879 (2000)
264. X.Yang, W.Su, D.Liu, H.Wang, J.Shen, C.Da, R.Wang, A.S.C.Chan. *Tetrahedron*, **56**, 3511 (2000)
265. B.Hungerhoff, P.Metz. *Tetrahedron*, **52**, 14941 (1999)
266. T.Shimada, H.Kurushima, Y.-H.Cho, T.Hayashi. *J. Org. Chem.*, **66**, 8854 (2001)
267. S.P.Stanforth. *Tetrahedron*, **54**, 263 (1998)
268. G.Lessene. *Austral. J. Chem.*, **57**, 107 (2004)
269. V.Farina, V.Krishnamurthy, W.J.Scott. *The Stille Reaction*. Wiley, New York, 1998
270. N.Miyaura, A.Suzuki. *Chem. Rev.*, **95**, 2457 (1995)
271. S.Miyano, S.Okada, T.Suzuki, S.Handa, H.Hashimoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 2044 (1986)
272. T.Hayashi, K.Hayashizaki, T.Kiyoi, Y.Ito. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 8153 (1988)
273. T.Hayashi, K.Hayashizaki, Y.Ito. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 215 (1989)
274. X.-Q.Tang, R.G.Harvey. *J. Org. Chem.*, **60**, 3568 (1995)
275. T.Hattori, H.Hotta, T.Suzuki, S.Miyano. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 613 (1993)
276. Y.Ito, T.Miyake, S.Hatano, R.Shima, T.Ohara, M.Suginome. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 11880 (1998)
277. G.Bringmann, R.Walter, R.Weirich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 977 (1990)
278. T.Hattori, A.Takeda, O.Yamabe, S.Miyano. *Tetrahedron*, **58**, 233 (2002)
279. T.Hattori, N.Koike, Y.Okaishi, S.Miyano. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2057 (1996)
280. C.A.Broka. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 859 (1991)
281. A.Rajca, A.Safronov, S.Rajca, J.Wongsriratanakul. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3351 (2000)
282. B.H.Lipshutz, K.Siegmann, E.Garcia, F.Kayser. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 9276 (1993)
283. R.S.Coleman, E.B.Grant. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10889 (1995)

ORGANOLITHIUM AND -MAGNESIUM COMPOUNDS OF THE NAPHTHALENE SERIES IN ORGANIC SYNTHESIS

A.F.Pozharskii, O.V.Ryabtsova

Department of Chemistry, Rostov State University

7, Ul. Zorge, 344090 Rostov-on-Don, Russian Federation, Fax +7(8632)245–905

The review summarises procedures for the synthesis of organolithium and -magnesium compounds of the naphthalene series, including binaphthyls, the properties of these compounds and their use in organic synthesis.

Bibliography — 283 references.

Received 17th October 2005