

УДК 547.254.6

**ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ ХИМИИ
МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ***

Б. Дж. Вейкфилд

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	36
II. Строение реактивов Гриньара	36
III. Новые типы магнийорганических соединений	52

I. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что со времени открытия¹ реактивов Гриньара — наиболее известных представителей металлоорганических соединений — прошло более шестидесяти лет, многие вопросы, связанные с ними, требуют дальнейшего изучения; строение реактивов Гриньара только в самые последние годы стало более или менее ясным, механизм их образования до настоящего времени неизвестен, новые типы магнийорганических соединений и пути их использования находятся еще только в самом начале развития. Настоящий обзор посвящен двум областям химии магнийорганических соединений, в которых за последние годы достигнуты наиболее существенные успехи: строению реактивов Гриньара и новым типам магнийорганических соединений.

Несмотря на то, что имеются данные в пользу радикального механизма образования реактивов Гриньара^{2, 3}, необходимо провести громадную работу по проверке сделанных предположений^{2–6}; описание последних достижений в области чисто синтетического использования магнийорганических соединений далеко вышло бы за пределы небольшого обзора^{7, 8}.

II. СТРОЕНИЕ РЕАКТИВОВ ГРИНЬЯРА

Простейшая формула $R\text{MgX}$ во многих случаях оказывается пригодной для изображения строения реактивов Гриньара и стехиометрии их реакций, однако уже вскоре после их открытия многие исследователи стали считать, что эта формула является слишком упрощенной⁹. Вслед за этим было предпринято большое число попыток установления строения реактивов Гриньара. Постепенно становилось все более ясным, что растворы алкилмагнийгалогенидов могут быть чрезвычайно сложными по своему составу и их строение определяется многими факторами. Значение некоторых из этих факторов первоначально не учитывалось, и поэтому данные многих ранних работ выглядят в настоящее время сомнительными. Это замечание относится и к некоторым из последних работ (например, работы Десси^{10, 11}), показавшим, что явно недвусмысленная работа может ввести в серьезное заблуждение из-за

* Organometal. Chem. Rev., 1, 131 (1966). Сокращенный перев. с англ. Б. Н. Струнина.

непредвиденных (и еще необъясненных) осложнений¹². Тем не менее в течение последних нескольких лет сочетание изящной и тщательной экспериментальной работы с современными физическими методами исследования дало достаточно согласующуюся систему знаний о реактивах Гриньара, хотя многие детали остаются до сих пор неизвестными.

В приведенном ниже обсуждении различные методы, использованные при изучении строения реактивов Гриньара, будут рассмотрены раздельно. На протяжении всего обзора используются некоторые условные понятия. Так, реагент, полученный обычным путем из магния и галоидного алкила в эфире, называется реагентом Гриньара и изображается формулой $RMgX$. Соединения, содержащие в молекуле один атом магния, называются мономерами, а содержащие два атома магния — димерами. Молекулы растворителя, связанные в виде ассоциатов с магнийорганическим соединением, во многих случаях исключены из формул в целях ясности и удобства изложения. Однако необходимо подчеркнуть, что в обычных реагентах Гриньара растворитель важен не столько как оболочка, сколько как неотъемлемая часть молекулы магнийорганического соединения. В тех случаях, когда это диктуется необходимостью, координационно связанная молекула растворителя изображается в формулах буквой S .

1. Степень ассоциации реагентов Гриньара в эфирных растворах

В ранних работах, посвященных изучению реагентов Гриньара, отмечалось, что формула $RMgX$ не отвечает строению этих соединений. Измерения кажущихся молекулярных весов реагентов Гриньара в растворе¹³ показывали, что реагенты Гриньара в растворе ассоциированы. Более поздние исследования (см.⁷, глава IV), в которых кажущиеся молекулярные веса были определены самыми разными методами, в частности, путем измерения давления пара и т. п., подтвердили наличие ассоциации, причем во многих случаях кажущийся молекулярный вес реагентов Гриньара соответствовал молекулярному весу димера. Однако результаты большого числа подобных работ были несовместимы друг с другом до тех пор, пока не были учтены данные по влиянию следов кислорода^{14–16} и избытка галогенида магния¹⁵, всегда образующегося за счет реакции Вюрца, сопровождающей получение реагентов Гриньара. Так, бромистый магний оказывает определенное влияние на возможные ассоциаты этилмагнийбромида, что не принималось во внимание в ранних работах¹⁷, несмотря на то, что сам бромистый магний может существовать в растворе диэтилового эфира как в виде мономера, так и в полимерной форме^{16, 17*}. Некоторые характерные данные последних работ по определению степени ассоциации реагентов Гриньара собраны в таблице. Из этих данных вытекают следующие выводы: 1. При низких концентрациях (вплоть до 0,05M) магнийорганические бромиды и иодиды мономерны в растворах диэтилового эфира^{16–19} и тетрагидрофурана²⁰; 2. В растворе диэтилового эфира степень ассоциации реагентов Гриньара увеличивается с увеличением концентрации, и во многих случаях значения кажущихся молекулярных весов приближаются к молекулярному весу димера^{16, 19}, в то же время в растворе тетрагидрофурана реагенты Гриньара мономерны при тех же самых высоких концентрациях²¹. 3. Алкилмагнийхлориды в основном димерны в растворе диэтилового эфира при кон-

* Утверждение о стабильности полимера¹⁷ в дальнейшем было исправлено¹⁸.

центрациях меньше $0,04 M^{19}$, но мономерны в растворе тетрагидрофурана²¹. Степень ассоциации реактивов Гриньара в некоторой степени зависит от температуры¹⁵, и поэтому точное сравнение серий данных, полученных разными авторами, не может быть проведено. Результаты чрезвычайно тщательных экспериментов Бройденхила и Бломберга в одном отношении могут быть истолкованы неверно: этилмагнийбромид,

ТАБЛИЦА

Некоторые данные о степени ассоциации реактивов Гриньара

Радикал	Галоид	Концентрация (моля «RMgX» в 1 л раствора)	Коэффициент ассоциации	Ссылки на литературу	Примечание
В растворе диэтилового эфира					
CH ₃	I	0,037	1,09	19	a
CH ₃	I	0,245	1,59	19	a
C ₂ H ₅	Cl	0,086	1,87	19	a
C ₂ H ₅	Cl	0,196	1,92	19	a
C ₂ H ₅	Br	10 ⁻² —10 ⁻³	1,01±0,01	17	b
C ₂ H ₅	Br	0,035	1,00	19	a
C ₂ H ₅	Br	0,249	1,37	19	a
C ₂ H ₅	I	0,055	1,00	19	a
C ₂ H ₅	I	0,204	1,36	19	a
i-C ₃ H ₇	Cl	0,052	1,85	19	a
i-C ₃ H ₇	Cl	0,260	2,02	19	a
Циклогексил	Br	0,324	2,05	15	v
C ₆ H ₅	Br	0,042	1,07	19	a
C ₆ H ₅	Br	0,326	1,71	19	a
C ₆ H ₅	Br	0,331	1,67	15	v
p-CH ₃ C ₆ H ₄	Br	0,566	1,65	15	v
Мезитил	Br	0,059	1,06	19	a
Мезитил	Br	0,275	1,77	19	a
В растворе тетрагидрофурана					
C ₂ H ₅	Cl	0,1—0,3	1,01	21	g
C ₂ H ₅	Br	10 ⁻² —10 ⁻³	1,00±0,01	20	d
C ₂ H ₅	Br	0,1—0,3	1,04	21	g

а Измерения проведены при температуре кипения эфира при 760 м.м. Отношение Mg/Hal=1/1,00±0,04.

б Измерения проведены при 27,3°. Реактив Гриньара был предварительно перекристаллизован, отношение Mg/Hal=1/1,006.

в Измерения проведены при 20°. Отношение Mg/Hal = от 1/1,06 до 1,25.

г Измерения проведены при 30°.

Отношение Mg/Hal не приведено.

д Измерения проведены при 27,3° Реактив Гриньара

был предварительно перекристаллизован из диэтилового эфира, освобожден от эфира и

растворен в тетрагидрофуране; отношение Mg/Hal=1/1,029.

Кристаллизация этилмагний бромида из тетрагидрофурана привела к кристаллам, обогащенным бромистым магнием^{18,20}.

использованный этими авторами, предварительно был неоднократно перекристаллизован для удаления бромистого магния. Поэтому, в принципе, можно было допустить, что определенный ими молекулярный вес был молекулярным весом мономерной части реактива Гриньара, выделяемой при неоднократной перекристаллизации. Однако аналогичные данные были получены и другими исследователями, имевшими дело с неочищенными реактивами Гриньара^{16,19}.

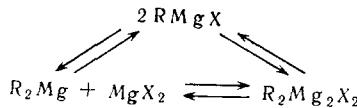
Выводы, которые могут быть сделаны из данных по определению кажущихся молекулярных весов реактивов Гриньара, крайне ограничены. Они не дают информации о степени сольватации магнийорганических соединений и не могут помочь провести различие между возможными составляющими частями реактива Гриньара, присутствующими в «мономерном» или «димерном» растворах.

Несмотря на то, что для некоторых твердых реагентов Гриньара определено число координационно связанных молекул растворителя²²⁻²⁵ (см. также раздел II, 7), данные о числе молекул растворителя, координационно связанных с молекулой реагента Гриньара в растворе, практически отсутствуют. Данные, полученные при изучении парциального давления тетрагидрофурана, находящегося в равновесии с раствором реагента Гриньара в смеси эфир — тетрагидрофуран, дают возможность предположить, что молярное отношение Mg : координационно связанный растворитель равно 1 : 1²⁶, но благодаря тому, что осаждение реагента Гриньара из раствора сопровождается изменением его структуры, значение этих данных в значительной степени снижается.

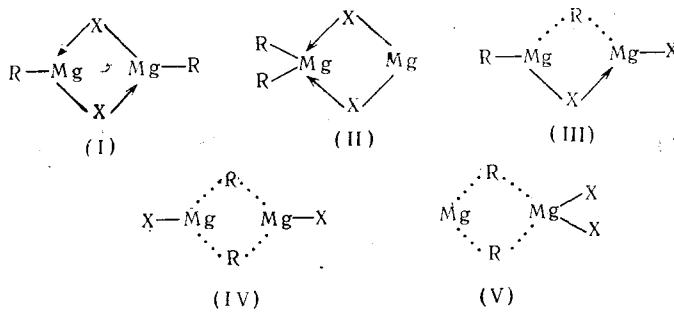
Растворы кажущихся мономерными видов магнийорганических соединений могут содержать RMgX , смесь R_2Mg и MgBr_2 и ионные виды реагента Гриньара, при этом надо считаться и с возможностью существования равновесия $2\text{RMgX} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$ (равновесие Шленка²⁷). Димерные виды реагентов Гриньара могут содержать еще большее число разновидностей, каждая из которых, в свою очередь, может находиться в равновесии с любой другой, в том числе и с мономерными видами реагента Гриньара. Эти возможности рассматриваются ниже.

2. Равновесия в растворах реагентов Гриньара

Равновесие, предложенное Шленком²⁷, может быть распространено²⁸ и на различные димерные (или еще более ассоциированные) виды реагентов Гриньара:



Приведенные выше димерные виды реагентов Гриньара могут быть построены различным образом. Структуры, отвечающие этим видам реагента Гриньара, включают мостиковые атомы галоида (I и II), алкильные группы (IV и V) и смешанные мостики (III) между атомами магния. Соединения, содержащие в мостиках одноименные атомы (галоид) или радикалы, широко известны в химии бериллий- и алюминий-органических соединений²⁹:



(Пунктирные линии соответствуют трехцентровым электрононенасыщенным связям.)

Структуры реагентов Гриньяра типа (III) предложены недавно для объяснения некоторых кинетических данных³⁰. Однако эти данные одинаково хорошо могут быть объяснены и структурами типа (I) (см. раздел II, 8). В других случаях, где возможны структуры, содержащие либо мостиковые атомы галоида, либо алкильные группы, более предпочтительны структуры с мостиковыми атомами галоида^{19, 31}. В настоящее время считают, что структуры типа (I) и (II) более вероятны, в дальнейшем для краткости они будут изображаться как $(RMgX)_2$ и $R_2Mg \cdot MgX_2$. На основании данных о степени ассоциации реагентов Гриньяра в растворе можно не делать различия между этими двумя структурами, за исключением одного случая: мезитилмагнийбромид димерен в растворе диэтилового эфира, в этом случае структура (II) более предпочтительна по сравнению со структурой (I)²¹.

Следующая сложность заключается в том, что растворы реагентов Гриньяра проводят электрический ток, следовательно, содержат ионные виды реагентов Гриньяра, которые хотя и присутствуют в растворе в незначительном количестве¹⁹, могут оказаться важными при установлении равновесия между неионными видами реагентов Гриньяра и в реакциях реагентов Гриньяра (см. разделы II, 4 и II, 8).

Перед выяснением вопроса о том, какое равновесие имеет место в реагентах Гриньяра, необходимо установить, является ли смесь диалкилмагния и галогенида магния эквивалентом реактива Гриньяра, или нет. Экспериментальные доказательства подобной возможности в определенной степени противоречивы. Так, некоторые данные говорят о том, что такая смесь идентична реактиву Гриньяра как по химическим, так и по физическим свойствам. Скорость реакции эквимолярной смеси диэтилмагния и бромистого магния с гексином-1 равна скорости реакции этилмагнийбромида (и меньше скорости реакции диэтилмагния или смеси, содержащей менее одного эквивалента бромистого магния)³²⁻³⁴. Аналогично, кривая зависимости диэлектрической постоянной от состава эфирных растворов смесей диэтилмагния и бромистого магния имеет перелом при отношении $(C_2H_5)_2Mg : MgBr_2 = 1 : 1$; то же самое значение диэлектрической постоянной имеет и раствор этилмагнийбромида той же концентрации³⁹. Кроме того, и спектры ЯМР³⁶ и ИК спектры³⁷ алкилмагнийгалогенидов идентичны спектрам эквимолярных смесей соответствующих магнийдиалкилов и галогенидов магния. Однако найдено, что в других случаях растворы эквимолярных смесей магнийдиалкилов и галогенидов магния в эфире отличаются от растворов соответствующих реагентов Гриньяра. Так, удельная проводимость смесей диэтилмагния и бромистого магния зависит от соотношения компонентов, а проводимость раствора соответствующей эквимолярной смеси ниже проводимости раствора этилмагнийхлорида той же концентрации, за исключением концентрации выше 0,4 M^{38*}.

Данные, полученные при изучении степени ассоциации этилмагнийбромида при низких концентрациях в диэтиловом эфире, показывают, что реагент Гриньяра и соответствующая смесь диалкилмагния и галогенида магния не идентичны; этилмагнийбромид был мономерен, тогда как смесь была в некоторой степени ассоциирована благодаря присутствию небольшого количества свободного полимерного бромистого магния¹⁷.

Трудно согласовать эти данные без дальнейшей информации. Рациональным объяснением может служить следующее: галогениды магния

* Ранние работы по изучению проводимости аналогичных растворов^{39, 40} хотя и приводят к тем же самым выводам, но дают неверные значения, поскольку из растворов строго не были удалены кислород и вода.

и магнийдиалкилы могут реагировать в эфире, образуя соответствующие реактивы Гриньара, но в некоторых случаях эта реакция проходит медленно³⁴. Факторы, влияющие на скорость установления различных равновесий, неизвестны, но их влияние может быть сильно замедлено при высоких разбавлениях в случае чистых реактивов; как показали Вройденхил и Бломберг, равновесие, включающее свободный бромистый магний, отсутствовало в течение 72 час. в случае использования эфирных растворов этилмагнийбромида высокой степени чистоты при концентрации 10^{-2} — $10^{-3} M$ ^{17,18}.

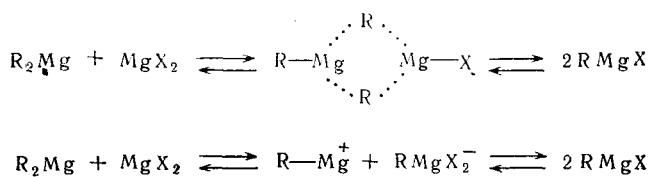
3. Кристаллизация и осаждение реактивов Гриньара из растворов

Если принять в качестве гипотезы тот факт, что эквимолярная смесь магнийдиалкила и галогенида магния после достижения равновесия по существу эквивалентна соответствующему реактиву Гриньара, то можно сделать различные экспериментально подтвержденные выводы относительно существующего равновесия в растворах алкилмагнийгалогенидов. Во-первых, по-видимому, ясно, что равновесная смесь обычно не содержит в большом количестве ни магнийдиалкила, ни галогенида магния¹⁹. При концентрациях несколько больших 0,5 M из растворов бромистого магния в диэтиловом эфире¹⁶ отделяется вторая жидкую фазу, обогащенная бромистым магнием, хлористый магний растворим еще меньше⁴³; и хотя галогениды магния, как можно предположить, несколько больше растворимы в растворах реактивов Гриньара, по-видимому, невероятно, чтобы увеличение диэлектрической постоянной таких растворов³⁵ было бы достаточным, чтобы объяснить присутствие более чем крайне небольших количеств свободных магнийдиалкилов и галогенидов магния (но см.³⁷). Этот вывод подтверждается рядом экспериментальных данных, включающих осаждение реактивов Гриньара триэтиламином (см. ниже), а также спектроскопическими и химическими данными (см. разделы II, 5; II, 6 и II, 8). С другой стороны, показано, что хлористый магний (который почти нерастворим в диэтиловом эфире) выделяется из концентрированных растворов метил- и бензилмагнийхлоридов в диэтиловом эфире⁴¹.

Следующим вопросом, который мы рассмотрим, является вопрос о том, какие димерные виды реактивов Гриньара более предпочтительны: $(RMgX)_2$ (I) или $R_2Mg \cdot MgX_2$ (II) (альтернативные димерные виды, содержащие мостиковые алкильные группы, не будут рассматриваться, за исключением переходных состояний). Именно здесь мы встретимся с противоречием в доказательстве, которое в значительной степени способствовало путанице, существовавшей до недавнего времени в этом вопросе. Шленк и Шленк мл. обнаружили²⁷, что при добавлении к эфирному раствору реактива Гриньара диоксана осаждаются магний- и галоидсодержащие виды реактива Гриньара, при этом в растворе остается свободный от галоида магнийдиалкил. Они предположили, что при этом осаждается чистый галогенид магния, смешая тем самым равновесие $R_2Mg + MgX_2 \rightleftharpoons Mg_2X_2$ влево (это равновесие обычно называют равновесием Шленка или шленковским равновесием). Многие исследователи считали, что положение равновесия может быть установлено осаждением свободного галогенида магния диоксаном, но позже было показано^{42,43}, что это не так: количество осажденного галогенида менялось с изменением методики эксперимента и зависело от времени. Более того, это избирательное удаление галогенида магния из реактива Гриньара было основой широко известных экспериментов

Десси с сотрудниками, которые убеждали, что в $R_2Mg \cdot MgX_2$ (II) атомы магния находятся в различном окружении и могут быть различены, в то время как два атома магния в $(RMgX)_2$ (I) не могут быть разделены. Согласно этим авторам, растворы, которые они считали эквивалентными растворам реактивов Гриньяра, были получены смешением диэтилмагния с бромистым магнием, меченым радиоактивным магнием. После этого растворы обрабатывались диоксаном. В некоторых экспериментах, в которых для метки был использован ^{25}Mg , имел место полный обмен магнием между бромистым магнием и диэтилмагнием; однако при использовании ^{28}Mg только небольшое количество (5%) радиоактивного магния перешло в диэтилмагний¹⁰. Было показано, что обмен проходит в равной степени как в течение 10 мин., так и в течение 36 час. Аналогичные результаты были получены и при разделении атомов магния электролизом¹¹ (см. раздел II, 4). На основании экспериментов с использованием ^{28}Mg был сделан парадоксальный вывод о том, что в этих случаях при любых соотношениях любой димер в растворе должен отвечать формуле $(C_2H_5)_2Mg \cdot MgBr_2$, что здесь нет путей для реакции обмена и что раствор не мог содержать даже небольшого количества ни C_2H_5MgBr , ни $(C_2H_5MgBr)_2$. Этот вывод находится в противоречии с данными по определению факторов ассоциации¹⁵ (см. также таблицу) для разбавленных растворов реактивов Гриньяра, когда они имеют значения меньше двух; кроме того, этот вывод трудно согласовать со многими химическими данными, хотя и было предложено объяснение этого вывода, исходя из структуры димеров $R_2Mg \cdot MgBr_2$ (см. раздел II, 8). Последние эксперименты Десси по использованию различных сортов магния в качестве носителя ^{28}Mg окончились неудачно. Ранние эксперименты, показавшие отсутствие обмена, не были воспроизведены¹². Отсутствие обмена в серии экспериментов не может быть объяснено влиянием примесей в образцах магния и т. п. Недавно Кован, Ксу и Робертс провели эксперименты по осаждению бромистого магния диоксаном из раствора этилмагнийбромида, к которому был добавлен бромистый магний, полученный из образцов ^{25}Mg высокой степени чистоты; при этом было установлено, что происходит статистический обмен магнием⁴⁴. Этот последний эксперимент особенно ценен, так как он не зависит от предположения, что эквимолярная смесь диэтилмагния и бромистого магния эквивалентна реактиву Гриньяра.

Поэтому естественно предположить, что существует одна обычная ситуация, при которой имеет место обмен магнием между бромистым магнием и диалкилмагнием, и что виды $RMgX$ и димеры типа $(RMgX)_2$ могут существовать в реактивах Гриньяра. Предложено два возможных механизма реакции обмена¹⁹; один из них включает промежуточное образование соединения с алкильными мостиками между атомами магния, другой механизм является ионным; оба процесса должны быть медленными при низких концентрациях:



Исследование видов реактивов Гриньяра, получающихся при кристаллизации, дало дальнейшие доказательства в пользу существования обмена алкильными группами между различными атомами магния.

правда, и в этом случае доказательства в некоторой степени противоречивы. Ашби и Бекер²¹ показали, что кристаллизация этилмагнийхлорида из смеси тетрагидрофурана — бензол, в которой реагенты Гриньара мономерны, приводит к кристаллическому твердому веществу с эмпирической формулой $C_2H_5Mg_2Cl_3$ (по-видимому, сольватированному), причем в растворе остается диэтилмагний. При перекристаллизации твердое вещество диссоциирует, по-видимому, на C_2H_5MgCl и $MgCl_2$ ¹⁹. Твердые вещества аналогичного состава (т. е. RMg_2X_3) выкристаллизовываются из эфирного раствора (смешанного с бензолом²¹), но когда эти вещества нерастворимы в эфире, степень их ассоциации не могла быть определена. С другой стороны, было найдено, что этилмагнийбромид может быть неоднократно перекристаллизован из диэтилового эфира (или тетрагидрофурана²⁰), сохраняя состав C_2H_5MgBr ¹⁶, причем содержание галоида в кристаллах было выше, чем в маточнике^{22, 45}; правда, эксперимент был проведен в других условиях.

Недавно Ашби показал⁴⁶, что продукт, кристаллизующийся из раствора, полученного при взаимодействии бромистого этила с магнием в триэтиламине, является сольватированным мономером. Комплекс диэтилмагния с триэтиламином растворим в триэтиламине, в то время как комплекс бромистого магния с триэтиламином не растворим. При нагревании раствора сольватированного мономера этилмагнийбромида при температуре кипения триэтиламина в течение 24 час. никакого комплекса бромистого магния выделено не было. Диспропорционирование сольватированного вида C_2H_5MgBr в этих же условиях не происходит. При добавлении триэтиламина к 1,95 M раствору этилмагнийбромида в эфире осаждается описанный выше мономерный комплекс с триэтиламином; при этом не образуется комплекса бромистый магний — триэтиламин, хотя он, возможно, незначительно растворим в образующихся продуктах. Эти факты доказывают, что любые виды C_2H_5MgBr , присутствующие в эфирном растворе, сольватируются триэтиламином гораздо скорее, чем они могут принять участие в каком-либо равновесии, включающем бромистый магний. Кроме того, можно утверждать, что димерные виды реагентов Гриньара, присутствующие, вероятно, в эфирном растворе¹⁹ (см. таблицу), отвечают скорее структуре $(RMgBr)_2$, чем структуре $R_2Mg \cdot MgBr_2$; превращение $(RMgBr)_2$ в сольватированный мономер таким сильным донором как триэтиламин можно легко себе представить, в то время как аналогичное превращение $R_2Mg \cdot MgBr_2$ представить трудно, особенно без промежуточного образования бромистого магния.

4. Электролиз реагентов Гриньара

Эфирные растворы реагентов Гриньара проводят электрический ток, и поэтому должны содержать ионные виды реагентов Гриньара. Электролиз этих растворов был изучен Эвансом с сотрудниками⁴⁷ (и последующие ссылки). В результате этих работ можно сделать полезные выводы о природе ионных видов реагентов Гриньара. Были сделаны следующие важные выводы: 1) при электролизе атомы магния мигрируют как к катоду (где они выделяются в виде металла), так и к аноду; 2) растворимые виды реагента Гриньара (содержащие алкильный радикал, магний и галоид) не переходят к аноду; общее количество алкильных групп и атомов галоида, перенесенных к аноду, больше эквивалентного количества пропущенного электричества.

Для ионизованных видов реагента Гриньара можно предложить большое количество форм, однако наиболее разумными представляются следующие:

- 1) $\text{RMgX} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{MgX}^+$
- 2) $\text{RMgX} \rightleftharpoons \text{RMg}^+ + \text{X}^-$
- 3) $\text{R}_2\text{Mg} \rightleftharpoons \text{R}^- + \text{MgR}^+$
- 4) $\text{MgX}_2 \rightleftharpoons \text{X}^- + \text{MgX}^+$

Те виды ионизации, которые включают образование в конечном счете свободных карбанионов, можно исключить, поскольку имеется большое число данных, говорящих против образования таких видов реактивов Гриньера. Например, реагент Гриньера, полученный из оптически активного 2,2-дифенил-1-метил-1-бромциклогексана, после того как он уже получен, явно не подвергается рацемизации^{48, 49}; кроме того, для ряда реагентов Гриньера имеются доказательства, основанные на спектрах ЯМР, показывающие отсутствие быстрой инверсии конфигурации при атоме углерода, связанном с атомом магния, а в случае 2-фенил-3-метилбутилмагнийхлорида это положение верно даже при 66°⁵⁰. Реактивы Гриньера не проявляют той высокой реакционной способности, которая характерна для свободных карбанионов²⁹ (ср.⁵¹). Эфирные растворы диэтилмагния обладают чрезвычайно низкой электрической проводимостью³⁸; даже в благоприятных случаях, которые включают резонансно-стабилизированные аллильные карбанионы, отсутствуют спектроскопические данные^{5, 52}, свидетельствующие о существовании свободных карбанионов в магнийорганических соединениях; к аналогичным выводам приводят расчеты по методу МО⁴.

Однако электрохимические данные совпадают с модифицированной формой ионизации (2), включая сложные анионы, такие как RMgX_2^- ; альтернативно ионизация димеров может быть написана следующим образом:



Необходимо отметить, что ионизация таких видов реагента Гриньера как $\text{R}_2\text{Mg}\cdot\text{MgX}_2$ должна в таком случае включать миграцию карбаниона, в то время как ионизация таких видов как $(\text{RMgX})_2$ не требует разрыва связи $\text{R}-\text{Mg}$.

Несмотря на то, что ионные виды реагента Гриньера могут играть крайне важную роль в реакциях реагентов Гриньера¹⁹ (см. также раздел II, 8), низкая проводимость растворов в растворителях с малой вязкостью (λ_{mol} имеет порядок 10^{-5} для 0,5 M раствора этилмагний-бромида в диэтиловом эфире при 25°³⁸) показывает, что концентрация этих видов реагентов Гриньера не высока¹⁹.

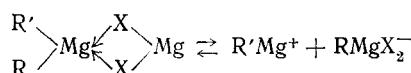
5. Спектры ЯМР реагентов Гриньера

ЯМР спектры должны в принципе способствовать получению важной информации относительно различных видов, присутствующих в реагентах Гриньера. В реагентах Гриньера общей формулы RCH_2MgX протоны метиленовой группы, связанной с атомом магния, будут отличаться своим окружением в различных видах реагента Гриньера, например RCH_2MgX ; $(\text{RCH}_2)_2\text{Mg}$ и различные димеры. Более того, можно наблюдать спин-спиновое взаимодействие между метиленовыми протонами и ^{25}Mg ⁵³. В настоящее время изучены спектры ЯМР алкильных производных металлов II группы^{54–57}. В случае алкильных производных ртути ясно различимы виды R_2Hg , RHgX и RHg^+ и обнаружено спин-спиновое взаимодействие $^{199}\text{Hg}-^1\text{H}$ ⁵⁴. Для смешанных алкильных производных цинка и кадмия была обнаружена только одна резонансная

нанская частота, а спин-спиновое взаимодействие отмечено не было. Однако положение пика поглощения меняется с концентрацией; в чистом диметилкадмии обнаружено ^{111}Cd — ^1H и ^{113}Cd — ^1H спин-спиновое взаимодействие. В растворе в тетрагидрофуране спин-спиновое взаимодействие не наблюдалось^{55, 56}. Эти результаты были объяснены наличием быстрого обмена алкильными группами между атомами металла, и в ряде случаев удалось рассчитать максимум или минимум времени половины жизни связей С — металл.

Почти во всех работах, посвященных изучению ЯМР спектров магнийорганических соединений, было обнаружено, что сигналы от протонов метиленовой группы в магнийдиалкилах и реактивах Гриньара практически идентичны, а спин-спиновое взаимодействие ^{25}Mg — ^1H отсутствует^{19, 50, 54, 56, 58}. Эти факты могут быть объяснены различным образом. 1. Алкильные группы, если бы они присутствовали в виде карбанионов, были бы неэффективны из-за характера других групп, связанных с магнием (ср.⁵⁸). 2. Возможно наличие быстрого обмена алкильными группами между атомами магния⁵⁸. 3. Координационно связанные молекулы растворителя должны защищать алкильную группу от влияния других групп, связанных с атомом магния¹⁹. 4. По существу одни и те же виды магнийорганических соединений могут присутствовать в растворах как магнийдиалкилов, так и в растворах реактивов Гриньара.

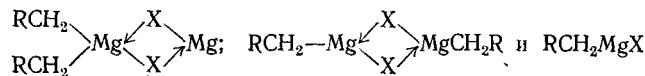
В растворах реактивов Гриньара свободные карбанионы не присутствуют в сколько-нибудь значительной концентрации. Возможность быстрого обмена алкильными радикалами подтверждается слишком малой зависимостью спектров ЯМР от концентрации⁵⁴ и отсутствием ^{25}Mg — ^1H спин-спинового взаимодействия. Необходимо отметить, что наличие обмена алкильными группами между атомами магния не дает никакой информации о природе образующихся при этом видов реактивов Гриньара. Так, ионное равновесие



включает явно нестабильный вид реактива Гриньара, поскольку в нем с одним атомом магния связаны две различные алкильные группы (в то же время это равновесие не дает возможности провести различие между атомами магния). Быстрый обмен фенильными группами имеет место на самом деле и доказан для смесей дифенилмагния и фенилмагнийгалогенида в эфире с помощью меченых фенильных групп^{59*}. Вполне возможно, что координационно связанные молекулы растворителя также оказывают защитное влияние, и поэтому метиленовые протоны фактически имеют одно и то же магнитное окружение во всех видах реактивов Гриньара. Описано также⁵⁸, что спектры ЯМР алкилмагнийгалогенидов и соответствующих литийалкилов почти идентичны в растворе диэтилового эфира.

Тот факт, что магнийдиалкилы и алкилмагнийгалогениды имеют почти идентичные спектры ЯМР, говорит о том, что реактивы Гриньара содержат такие димерные виды как $\text{R}_2\text{Mg} \cdot \text{MgX}_2$ ⁵⁴. Однако в таких видах реактивов Гриньара, как

* Обмен алкильными группами имеет место также и в некоторых смесях реактивов Гриньара и галоидных алкилов^{60–62}. Возможно, что в некоторых случаях обмен, наблюдаемый в растворах магнийорганических соединений, может катализироваться следами галоидных алкилов, присутствующих в растворе.



атом углерода метиленовой группы связан с атомом магния, который, в свою очередь, связан с атомом галогена. Поэтому неудивительно, что в зависимости от концентрации наблюдаются незначительные изменения спектров ЯМР, обусловленные, по-видимому, изменением степени ассоциации реагента Гриньяра (ср.¹⁹).

Имеется также сообщение, что в одном или двух случаях наблюдается разница в спектрах ЯМР магнийдиалкилов и алкилмагнийгалогенидов. Так, поглощение в случае эфирного раствора диметилмагния изменяется с концентрацией сильнее, чем в случае метилмагнийиодида⁵⁴. Это явление не может быть обусловлено различной степенью ассоциации диметилмагния, который остается мономерным во всем диапазоне концентраций¹⁷⁻¹⁹, но может быть объяснено за счет обмена алкильными радикалами.

Различие резонансов, обусловленных *o*-протонами и *m*- и *p*-протонами в эфирном растворе дифенилмагния сильнее, чем в случае фенилмагнийбромида, спектры ПМР которого соответствуют только одному типу фенильной группы. Это наблюдение также может быть объяснено наличием быстрого обмена фенильными группами в реагенте Гриньяра²³.

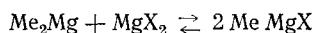
Несколько большую информацию можно получить на основании ЯМР спектров координационно связанных молекул растворителя — диэтилового эфира и тетрагидрофурана³⁶. Спектр ПМР эфира, координационно связанного с этилмагнийбромидом, аналогичен спектру этилмагнийиодида, но отличается от такого в случае координации с диэтилмагнием или иодистым магнием. Химические сдвиги для эфира, координационно связанного с реагентом Гриньяра, занимают промежуточное положение между химическими сдвигами для эфира, координационно связанного с диэтилмагнием и иодистым магнием. Эти измерения были проведены при таких концентрациях ($\sim 1 M$), при которых реагенты Гриньяра в растворе диэтилового эфира, по-видимому, полимерны. Хотя авторы объясняют эти данные на основании существования димеров $R_2\text{Mg}\cdot\text{MgX}_2$ (в связи с экспериментами Десси¹⁰), полученные ими результаты, возможно, еще лучше согласуются с мономерами и димерами типа $(\text{RMgX})_2$, или с наличием быстрого обмена алкильными группами или молекулами координационно связанного эфира между различными видами, присутствующими в реагентах Гриньяра.

6. Инфракрасные спектры реагентов Гриньяра

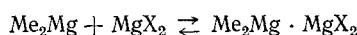
Вероятно, отсутствие успехов в установлении структур реагентов Гриньяра с помощью спектров ЯМР объясняется сравнительно большим временем, необходимым для «видения» молекул этим методом. Этой трудности не существует для ИК спектроскопии. Однако, несмотря на это, до недавнего времени не были определены частоты поглощения ИК спектров, отвечающие связям $\text{C}-\text{Mg}$ и $\text{Mg}-\text{Hal}$; приписываемые ранее связям $\text{Mg}-\text{Br}$ частоты 780 и 900 cm^{-1} в дальнейшем были исправлены. Фактически эти частоты принадлежат сольватирующему эфиру, частота 900 cm^{-1} приписывается в настоящее время ассимметричным колебаниям $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ^{22, 64}. В чистом диэтиловом эфире группа $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ имеет частоту 932 cm^{-1} ; в случае эфира, координационно связанного с диэтилмагнием, эта частота сдвигается до 926 cm^{-1} и для эфира, связанного с бромистым магнием, до 900 cm^{-1} . Этилмагнийброн

мид, содержащий эфир, имеет полосы поглощения при 920 и 900 см^{-1} . Полагают, что это доказывает наличие в реактивах Гриньара димеров типа $\text{R}_2\text{Mg}\cdot\text{MgX}_2$, причем эфир координационно связан с галогенидом магния. Дальнейшее изучение ИК спектров координированных молекул растворителя может дать больше убедительной информации; поскольку приведенные выше спектры были сняты в растворах с концентрацией $\sim 1 \text{ M}^{64}$, было бы интересно получить спектр мономерного этилмагнийбромида (т. е. концентрация должна быть менее 0,05 M).

Совсем недавно связи C—Mg была приписана группа полос поглощения в дальней ИК области: 500—535 см^{-1} для алкильных групп и 365—383 см^{-1} для фенильных групп³⁷. Было найдено, что спектры растворов реактивов Гриньара, полученных из бромистого и хлористого метилов в тетрагидрофуране, отличаются от спектров соответствующих магнийдиалкилов и идентичны спектрам эквимолярных смесей диметилмагния и галогенидов магния. Формы пиков поглощения реактивов Гриньара не изменяются с изменением концентрации в широких пределах от 0,15 до 1,2 M . Следовательно, можно утверждать, что равновесие



вероятно, существует (оно не зависит от концентрации), а равновесие



вероятно, не существует (поскольку оно зависит от концентрации). На основании этого предположения приблизительная оценка константы равновесия (~ 4) для равновесия Шленка показывает, что такие виды, как CH_3MgX , $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ и MgX_2 находятся по отношению друг к другу в статистическом распределении; если этот вывод верен, то тем самым объясняется повышенная растворимость галогенидов магния в растворах реактивов Гриньара (см. выше, стр. 40). К сожалению, не имеется необходимой информации о степени ассоциации магнийорганических соединений в этих растворах; однако в самой нижней части диапазона концентраций этилмагнийхлорид и этилмагнийбромид мономерны в растворе тетрагидрофурана²¹.

В диэтиловом эфире спектры алкилмагнийгалогенидов и магнийдиалкилов почти неразличимы, и, следовательно, не дают необходимой информации. Однако эфирный раствор фенилмагнийиодида имеет спектр, отличный от спектра эфирного раствора дифенилмагния; на основании этого факта было сделано предположение, что в данном реактиве Гриньара преобладают такие виды как $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgI}$.

7. Кристаллография сольватированных магнийорганических соединений

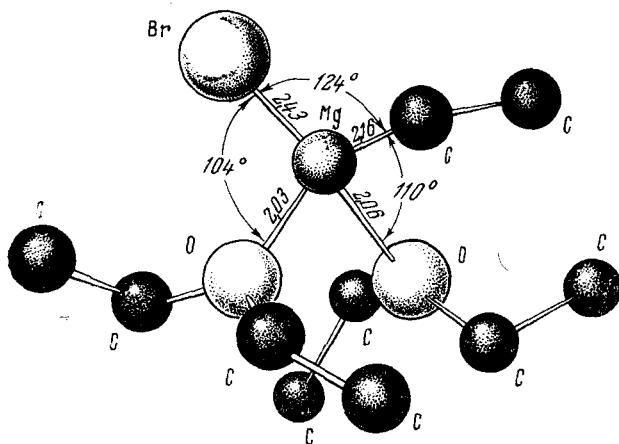
Недавно были определены молекулярные структуры различных магнийорганических соединений в кристаллическом состоянии. Так как они не обязательно должны соответствовать тем видам, которые присутствуют в растворе реактива Гриньара, естественно предположить, что они, по крайней мере, тесно связаны между собой.

И фенилмагнийбромид^{23, 24} и этилмагнийбромид²⁵ кристаллизуются из диэтилового эфира в виде диэфиратов; молекулярные структуры этих соединений (для примера на рис. 1 приведена молекулярная структура эфирата этилмагнийбромида) подобны с атомом магния в центре неправильного тетраэдра, окруженном атомом брома, этильной или фенильной группой и двумя молекулами эфира. Расстояние между атомами магния и брома в смежных молекулах настолько велико, что

исключает какое-либо химическое взаимодействие между ними, и в твердом состоянии эти соединения являются, таким образом, явно мономерными. Достойно внимания очень малое расстояние между атомами магния и кислорода ($\sim 2,04\text{\AA}$) в этих молекулах, что показывает силу связей, которыми связаны молекулы растворителя.

8. Скорость и стереохимия реакций реагентов Гриньяра

Широко изучены механизмы реакций реагентов Гриньяра с большим числом типов соединений, а именно, с карбонильными соединениями, нитрилами и 1-алкинами. Очевидно, что эти исследования имеют прямое отношение и к природе реагентов Гриньяра. Однако необходимо подчеркнуть, что информация, полученная из этих работ, ограничи-



Молекулярная структура $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr} \cdot 2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$

вается, вообще говоря, выводами о реагирующих видах реагентов Гриньяра, которые сами по себе могут составлять только небольшую часть всех видов реагента Гриньяра; почти все эксперименты показывают, что взаимозаменяемость различных видов реагента Гриньяра, присутствующих в растворе, проходит, по-видимому, настолько быстро, что нельзя учесть какой-либо отдельный вид на стадии, определяющей скорость реакции*. Тем не менее, любая гипотеза о природе реагентов Гриньяра должна согласовываться с имеющимися данными об их реакциях. Детальное обсуждение механизмов реакций реагентов Гриньяра потребовало бы отдельного обзора, но наиболее важные выводы и их отношение к строению реагентов Гриньяра суммированы ниже.

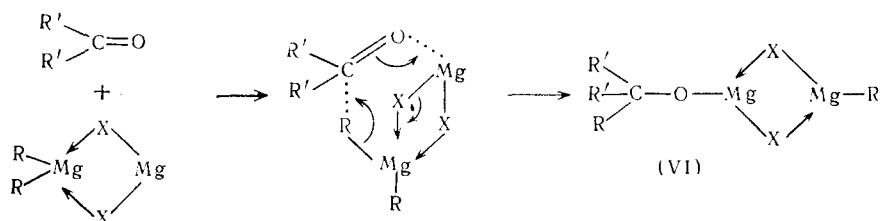
Реакции с кетонами. Изучение классической реакции Гриньяра — взаимодействие эфирных растворов магнийорганических соединений с кетонами — осложняется тем, что «нормальная» реакция (присоединение по карбонильной группе, дающее после гидролиза третичный спирт) часто сопровождается другими реакциями, а именно, восстановлением кетона до вторичного спирта и превращением кетона в соответствующий енолят (из которого после гидролиза вновь получается ке-

* Возможным исключением является реакция метилмагнийиодида с ацетоном в ди-*n*-бутиловом эфире, поскольку имеется сообщение о том, что скорость этой реакции зависит только от концентрации реагента Гриньяра²⁸.

тон). Проблема решается или выбором таких реагентов, которые дают очень мало или не дают вовсе побочных реакций, или исследованием различных реакций одновременно.

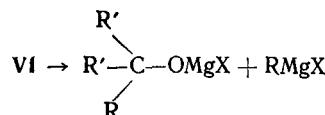
Наиболее важной реакцией, поскольку речь идет о природе реактива Гриньяра, и наиболее изученной, является реакция нормального присоединения. Относительно этой реакции имеются следующие данные, дающие некоторое объяснение. 1. Скорость первой стадии реакции магнийорганических соединений с кетонами имеет второй порядок: первый порядок по кетону и по магнийорганическому соединению. Эти кинетические данные получены для реакции метилмагнийиодида с бензофеноном^{66, 67}, а также для реакций диэтилмагния³⁰ и этил³⁰ (ср.⁶⁸), изопропил- и втор.-бутилмагнийбромидов⁶⁹ с 3,3-диметил-2-бутаноном. 2. После первой стадии скорость реакции падает гораздо быстрее, чем того требует второй порядок реакции. Общая скорость реакции приближается к третьему порядку (первый порядок по кетону и второй — по реагенту Гриньяра), что следует из определения скорости реакции метилмагнийбромида с бензофеноном и 3,3-диметил-2-бутаноном в растворе диэтилового эфира и в смеси диэтиловый эфир — бензоль⁷⁰⁻⁷², правда интерпретация данных этих экспериментов в последнее время подвергнута сомнению⁶⁷. Хорошо установлено, что реакция восстановления кетонов реагентами Гриньяра имеет второй порядок. Определение относительных количеств продуктов восстановления и присоединения в реакциях 2,4-диметил-3-пентанона и 3-метил-2-бутанона с различными количествами этил- и изопропилмагнийбромида позволяют сделать вывод о том, что реакция присоединения имеет ступенчатый второй порядок кинетики⁷³. Ни одно из этих измерений, однако, не вносит ясности в разбираемый вопрос и не дает недвусмысленных результатов, поэтому, очевидно, лучше просто заявить, что кинетика общей реакции является сложной. 3. После того как 50% алкильных групп реагента Гриньяра (или магнийдиалкила) прореагировало, реакция продолжается со скоростью, составляющей очень малую часть первоначальной скорости^{28, 66}. 4. Скорость реакции магнийдиалкилов с кетонами значительно падает после добавления галогенида магния; падение скорости реакции продолжается даже после того, как количество добавленного галогенида начинает превышать то количество галогенида, которое обычно присутствует в реагенте Гриньяра^{30, 71, 74}. 5. Стереохимия продуктов реакций алкилмагнийгалогенидов, например, с 4-трит.-бутилциклогексаноном^{75, 76} или бензилом⁷⁷ меняется в зависимости от природы галогена (см. ниже).

Все эти данные можно объяснить как с точки зрения димерных^{67, 73, 78}, так и мономерных^{19, 72} видов реагента Гриньяра, вступающих в реакцию. Для димерных видов типа $R_2Mg \cdot MgX_2$ предложен следующий механизм:

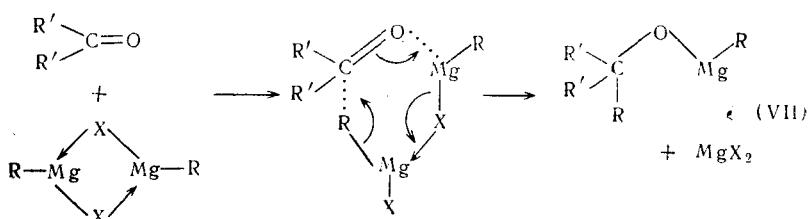


Этот механизм можно было бы согласовать со ступенчатым вторым кинетическим порядком реакции. Предположение о том, что промежу-

точное соединение (VI) реагирует в дальнейшем с кетоном * гораздо медленнее, объяснило бы и влияние галогена, который участвует в переходном состоянии. Однако трудно поверить в то, что промежуточно образующееся соединение (VI), получающееся при реакции половины алкильных групп, обычно присутствующих в реактиве Гриньяра, будет обладать только незначительной частью той реакционной способности, которой обладает реактив Гриньяра, кроме того, можно предполагать, что соединение (VI) может диссоциировать¹⁹:



Эта трудность устраняется, если предположить, что атакующим димером является вид I — $(\text{RMgX})_2$ ¹⁹. Тогда механизм реакции присоединения будет выглядеть следующим образом:



Можно ожидать, что алкилмагнийалоксид (VII), образующийся при реакции только с половиной алкильных групп, присутствующих в реактиве Гриньяра, будет менее реакционноспособным, чем алкилмагнийгалогенид, благодаря уменьшению электронной недостаточности атома магния. Алкилмагнийалоксиды недавно были синтезированы и выделены в индивидуальном состоянии⁷⁹, и была подтверждена⁸⁰ их сравнительно низкая реакционная способность. Кроме того, косвенное подтверждение получено из работы Хауза и Респесса⁷⁶, посвященной реакциям 4-трит-бутилциклогексанона с магнийорганическими соединениями. Реагенты, полученные при взаимодействии диметилмагния и 3-пентанона или 3-метил-3-пентанона (т. е. алкилмагнийалоксиды) реагируют гораздо медленнее** реактивов, содержащих галоид, и в продуктах реакции присоединения содержится главным образом *cis*-изомер. Однако недавно для объяснения уменьшения скорости реакции присоединения реактивов Гриньяра⁸¹ было высказано предположение о существовании комплексов алкилмагнийгалогенид-алоксид (см. также раздел III, 3).

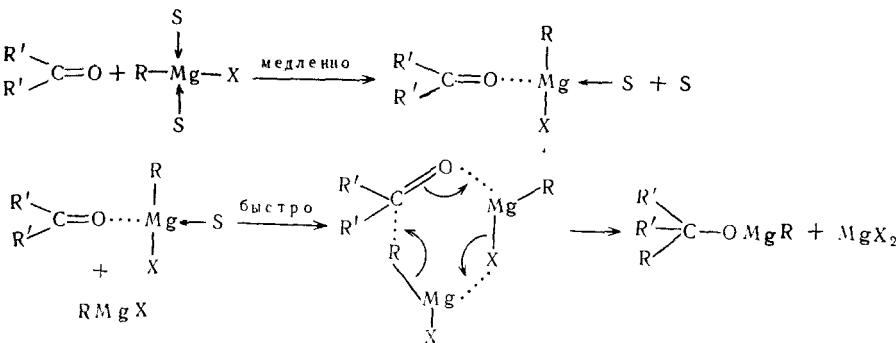
Такая же кинетическая картина наблюдается и при реакциях кетонов с реактивами Гриньяра, содержащими в большей степени или исключительно только мономерные виды¹⁹, например при проведении реакций в тетрагидрофуране или в эфирных растворах низкой концентрации.

Ашби и Смит¹⁹ и Антени⁷² показали, что кинетические данные могут быть использованы и для объяснения в случае мономерных видов реак-

* Аналогичное переходное состояние может быть включено как в реакцию восстановления, так и в реакцию присоединения. Для димера типа $\text{R}_2\text{Mg}\cdot\text{MgX}_2$ направление реакции будет зависеть от того, какой атом магния был ассоциирован с карбонильным атомом кислорода⁷³. Для димеров типа $(\text{RMgX})_2$ переходное состояние в обеих реакциях аналогично.

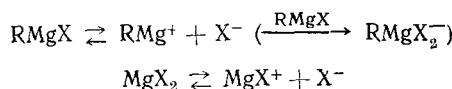
** Авторы описывают выделение кетона до енолизации алкилмагнийалоксидом; по-видимому, элементарное отсутствие реакции экономически более выгодно.

тивов Гриньара; предложенный ими механизм является модификацией механизма, предложенного Свеном⁸²:



Первоначальная схема Свена включала в качестве первой стадии быстрое образование комплекса кетон — реагент Гриньара, за которой следовала медленная стадия взаимодействия со следующей молекулой реактива Гриньара, определяющая скорость всего процесса. Эта схема требовала бы кинетический третий порядок реакции и исключала бы в случае крайне мало реакционноспособных кетонов^{83,84} тот факт, что образующиеся промежуточно комплексы реагируют гораздо быстрее, чем они образуются^{37,67,85}. В реакции метилмагнийбромида с 2,4-диметил-4'- (метилтио)-бензофеноном, в которой образуется сравнительно устойчивый промежуточный комплекс, последующая реакция имеет первый порядок по кетону и реагенту Гриньара при низких концентрациях (ниже ~0,1 M) метилмагнийбромида⁸⁴. В приведенной выше схеме, как и в схеме, предложенной для димера типа $(RMgX)_2$, происходит образование алкилмагнийалкоцида, и, следовательно, объясняется и пониженная реакционная способность половины алкильных групп взятого реагента Гриньара¹⁹.

Приведенная выше схема реакции написана для случая таких атакующих видов реагента Гриньара как $RMgX$; но она может быть применена и к другим мономерным видам: R_2Mg и RMg^{+19} . Последний вид, хотя и присутствует в реагентах Гриньара в малой концентрации, может обладать очень высокой реакционной способностью¹⁹. Постулирование вида RMg^+ в качестве атакующего вида может быть использовано для объяснения понижения скорости реакции при избытке галогенида магния, который, как можно было бы полагать, подавлял бы образование рассматриваемых ионов, поставляя ионы галогена:



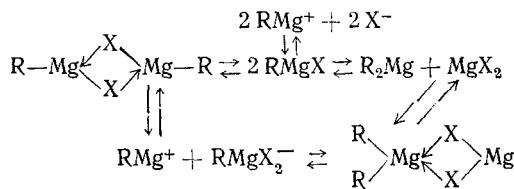
Другое объяснение, заключающееся в том, что образуется комплекс между кетоном и галогенидом магния, очевидно не обосновано, так как такие комплексы явно не образуются, во всяком случае в присутствии реагента Гриньара^{37,67,74}.

Таким образом, известные факты относительно реакции присоединения реагентов Гриньара к кетонам лучше объяснять исходя из предположения о том, что атакующими видами являются мономерные (включая, возможно, и ион RMg^+) или димерные виды реагентов Гриньара типа $RMgX$ и $(RMgX)_2$.

Другие реакции. Изучение механизмов других реакций дало очень мало сведений о природе реагентов Гриньяра, поэтому эти данные в настоящем обзоре обсуждаются очень кратко; приведена главным образом библиография. Реакция восстановления кетонов хорошо изучена. Она включает β -водородный атом магнийорганического соединения^{74,78,82,86,87}, реакция енолизации изучена мало^{74,88}. Реакция присоединения к α , β -ненасыщенным карбонильным соединениям является сложной и может протекать более чем по одному механизму^{89–91}. Реакции присоединения к нитрилам^{92–94} и альдегидам⁹⁵ похожи на реакции присоединения к кетонам. Данные о реакциях реагентов Гриньяра с 1-алкинами, которые в большинстве случаев соответствуют кинетически второму порядку (первый порядок по каждому реагенту), и скорость которых не изменяется после вступления в реакцию 50% алкильных групп реагента Гриньяра^{96,97}, больше согласуются с выводами, сделанными на основании предположения, что атакующими видами являются мономерные виды реагентов Гриньяра, а не димерные, несмотря на то, что самые последние работы^{98–100} показывают, что эта реакция не может быть такой простой, как предполагалось раньше, особенно в растворителях более донорных, чем диэтиловый эфир⁹⁸.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, строение реагента Гриньяра зависит от многих факторов, включая концентрацию раствора, природу растворителя, природу органического радикала, связанного с атомом магния, и галоида, и может быть крайне (экстремально) сложным. Вероятно, лучше всего описывать строение реагента Гриньяра, исходя из расширенного равновесия, включая различные виды, существование которых определяется перечисленными факторами:



Мономерные виды имеют тенденцию преобладать при низких концентрациях в сильно донорных растворителях, а также в случае бромидов и иодидов. Димерные виды (и высшие полимерные виды) преобладают при высоких концентрациях в слабо донорных растворителях и в случае хлоридов. Данных о влиянии природы органического радикала, связанного с атомом магния, очень мало, но арильные реагенты Гриньяра обычно ассоциированы более сильно, чем алкильные, а алкильные группы можно расположить в ряд $\text{CH}_3 > \text{C}_2\text{H}_5 \approx \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ ¹⁹. Концентрация ионных видов реагента Гриньяра всегда низка.

III. НОВЫЕ ТИПЫ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Синтетическое использование и легкость получения стандартных эфирных растворов реагентов Гриньяра в течение многих лет задерживали попытки получения других магнийорганических соединений, за исключением магнидиалкилов, получение которых является трудным процессом, и которые, по-видимому, не имеют никакого преимущества с синтетической точки зрения перед реагентами Гриньяра. Однако успехи

в области природы реактивов Гриньара и методов проведения их реакций привели ко многим новым достижениям. В частности, было осознано, что донорный растворитель должен рассматриваться как составная часть реактива Гриньара, и что алкил(арил)магнийгалогениды, полученные в разных растворителях, необходимо считать разными реагентами.

1. Сольватированные реагенты Гриньара

Влияние различных донорных растворителей может проявляться различным образом: 1) они влияют на направление реакций в (частности, на их стереохимическое направление), участвуя в переходном состоянии; 2) они влияют на прочность и реакционную способность связей C—Mg и, следовательно, на концентрацию и реакционную способность атакующих видов реактива Гриньара; 3) косвенно они способствуют образованию реактива Гриньара.

1. *Стерическое влияние донорных растворителей.* Наиболее ясно это влияние можно видеть при асимметрическом синтезе спиртов, используемом неактивные реагенты Гриньара (или магнийдиалкилы) и карбонильные соединения, но проводимом в оптически активном растворителе: эфире^{101,102} или третичном амине¹⁰³. Например, взаимодействие различных реагентов Гриньара с бензальдегидом или ацетальдегидом в эфирах, полученных из (—)-2-метил-1-бутина, приводит к оптически активным вторичным спиртам¹⁰².

Стерическое влияние координационно связанных растворителя показано также на примере реакции метилмагнийбромида с 4-трет.-бутилциклогексаноном, при которой отношение получающихся продуктов с цис- и транс-конфигурацией равно 1,11 в анизоле, 1,36 в эфире и 2,26 в тетрагидрофуране⁷⁵.

2. *Влияние растворителя на реакционную способность и концентрацию атакующих видов реагентов Гриньара.* Здесь необходимо рассмотреть большое число факторов, влияющих друг на друга. Влияние растворителя на степень ассоциации реагентов Гриньара обсуждено выше: растворитель может влиять, таким образом, на скорость реакции, изменяя, например, концентрацию мономерных реакционноспособных видов реагентов Гриньара. Однако сольватация может влиять на реакционную способность и другими путями. Рассмотрим возможные влияния растворителя на простейшие виды реагентов Гриньара — RMgX·nS, известные как стандартные реагенты Гриньара. Во-первых, увеличение числа координационно связанных молекул растворителя или прочности координационных связей может привести к ослаблению связей C—Mg, т. е. к увеличению карбанионного характера алкильной группы. Наличие такой тенденции установлено в случае алюминий- и галлийтриалкилов¹⁰⁴. Кроме того, может ослабляться связь Mg—Hal*, увеличивая тем самым образование сольватированных ионов RMg⁺; эти ионы будут обладать более высокой реакционной способностью, как нуклеофильной, так и электрофильтральной, чем недиссоциированные молекулы, но их электрофильтральная реакционная способность будет падать с увеличением сольватирующей способности растворителя, в частности в реакциях, включающих замещение координационно связанных растворителя. Применение этих концепций к специфическим реакциям зависит от знания их механизма; Десси и Паулик^{105—107} отмечают, что реакции металлоорганических соединений могут включать нуклеофильную атаку потенциально карба-

* В оригинале ошибочно написано C—Hal связь (прим. ред.)

нионными органическими группами, электрофильную атаку металлом или комбинацию этих двух возможностей. Использование этих концепций для магнийорганических соединений широко обсуждают Захаркин, Охлобыстин и Билевич¹⁰⁸, и многие случаи, в которых сообщается о влиянии координационно связанных растворителей на реакционную способность магнийорганических соединений, могут быть объяснены таким образом. Так, например, найдено, что реакционная способность магнийорганических соединений в некоторых реакциях обмена радикалами^{60, 61, 108, 109}, металлирования^{108, 110} и реакциях сдваивания радикалов¹⁰⁸ усиливается сильно донорными растворителями; пентафторфенилмагнийгалогениды реагируют с двуокисью углерода^{111, 112} и окисью этилена¹¹³ в тетрагидрофуране, а не в диэтиловом эфире¹¹⁴. В этих реакциях нуклеофильный характер магнийорганических соединений имеет, по-видимому, основное значение. С другой стороны, реакции реактивов Гриньара с нитрилами¹¹⁵, кетонами¹⁹ и 1-алкинами¹⁰⁰ идут медленнее в более основных растворителях так же, как и реакции нуклеофильного замещения реактивов Гриньара с β,γ -непредельными эфирами 2,4,6-триметилбензойной кислоты¹¹⁶. В этих реакциях явно преобладает электрофильная атака атомом магния.

Влияние электронодонорной способности растворителя на легкость образования реактивов Гриньара. Многие реактивы Гриньара, которые могут быть получены лишь с трудом, если вообще могут быть получены в диэтиловом эфире, можно легко получить в более электронодонорных растворителях, таких как тетрагидрофуран. Яркими примерами могут служить синтезы фенилмагнийхлорида¹¹⁷, винил-¹¹⁸, аллил-^{118, 119} и перфторалкил- и перфторарилмагнийгалогенидов¹²⁰. Необходимо отметить, что во многих случаях требуется использовать донорные растворители лишь в молекулярной пропорции, а не в качестве растворителя¹²¹. Необходимо подчеркнуть, что хотя сильно донорные растворители и облегчают образование реактивов Гриньара, они не всегда цепны для проведения тех или иных синтезов: действительно, различные реактивы можно получать и в недонорных растворителях^{3, 124–141}. В конечном счете присутствие сильно донорных растворителей может иметь большое значение в тех реакциях, где реактивы Гриньара образуются только как промежуточные соединения (например, см.¹²²) или в тех случаях, где требуется стабилизация продукта донорными растворителями¹²³.

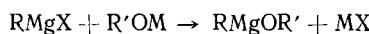
2. Алкилмагнийалкоциды и другие

Необходимо отметить, что алкоциды легких металлов способствуют образованию алкил(арил)магнийгалогенидов в недонорных средах^{135, 136}. При использовании небольшого количества алкоголята для инициирования реакции свойства образующегося реактива изменяются незначительно. Однако при использовании значительных количеств алкоголята (≥ 10 экв. %) физические и химические свойства образующегося реактива в значительной степени изменяются^{124, 135}. Растворимость образующегося реактива, обычно (хотя и незначительно) увеличивается, а их реакционная способность как по отношению к «активному» атому водорода, так и по отношению к карбонильным соединениям уменьшается. В тех случаях, когда используются эквивалентные количества алкоголята, различия в реакционной способности могут стать драматическими. Например, реактив, полученный из метилмагнийиодида и одного эквивалента ($M/8$) магнийалюминийизопропилата в толуоле или ксиоле, может быть растворен в изопропиловом спирте без выделения метана, и требуются специальные условия для получения положительной

пробы Гильмана с кетоном Михлера. Недавно было найдено, что алкоголяты уменьшают также скорость присоединения эфирных растворов реагентов Гриньяра к кетонам⁸¹. Интересно, что ингибирующее влияние алкоголятов магния на реакции реагентов Гриньяра с двуокисью углерода было отмечено еще в 1931 г.¹⁴².

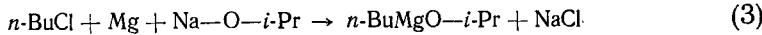
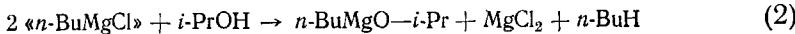
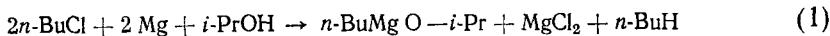
Можно предсказать два типа реакций алкилмагнийгалогенидов с алкоголятами: 1) атом кислорода алкоголята может быть координированно связан с атомом магния таким же путем, как и в случае эфира; 2) алкоголят может реагировать с алкилмагнийгалогенидом с образованием связи O—Mg и разрывом связи Mg—Hal (или C—Mg).

Хотя первый тип реакции почти возможен (иногда аналогичный тип комплексообразования предлагается для образования комплексов этиллития с этилатом лития¹⁴³), вероятно, что второй тип реакции более реален во многих случаях. Если ввести в реакцию эквивалентные количества алкилмагнийгалогенида (изобразим для удобства как RMgX) и алкоголята металла (изобразим как R'OM), то результатом будет образование смеси алкилмагнийалкоголята и галогенида металла:



Действительно, многие изученные комплексы алкилмагнийгалогенид — алкоголят содержат в растворе небольшое количество галогена¹³⁴, а в подходящих условиях получены растворы алкилмагнийалкоголятов, свободные от галогена⁷⁹. Более того, можно предположить, что реакционная способность связи C—Mg в веществах, содержащих систему C—Mg—O, может понижаться за счет обратной координации от атома кислорода к атому магния.

Считают, что алкилмагнийалкоголяты являются продуктами ряда реакций или входят в них в качестве промежуточно образующихся соединений: а именно, в случае реакций реагентов Гриньяра с кетонами^{19, 74, 144}, при частичном алкоголизе магнийдиалкилов^{74, 144} и в реакциях кислорода с магнийорганическими соединениями.* Однако совсем недавно они были изолированы в индивидуальном состоянии и установлена их подлинность. Летучий продукт, образующийся в незначительных количествах при пиролизе эфирата диэтилмагния, считавшийся ранее «этиленмагнием» — C₂H₂Mg¹⁹⁶, на самом деле является этилатом этилмагния (образующимся, вероятно, за счет разрыва молекулы координационно связанного растворителя)¹⁴⁷. Подобный путь синтеза алкоголятов не является подходящим для препаративных целей, однако в настоящее время для синтеза алкилмагнийалкоголятов разработаны три общих метода, дающих возможность получать необходимые продукты с высокими выходами, например, для изопропилата *n*-бутилмагния эти методы могут быть описаны следующими уравнениями⁷⁹:

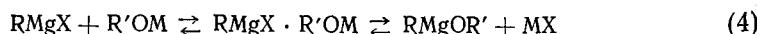


Реакции проводят в среде углеводородных растворителей, в которых галогениды металлов нерастворимы, в то время как алкилмагнийалко-

* Однако единственным продуктом реакции эфирного раствора фенилмагнийбромида с кислородом является эфират Mg₂Br₆O · 4(C₂H₅)₂O, не содержащий связей C—Mg¹⁴⁵.

голяты легко растворяются. При проведении реакций в эфирах или при использовании бромидов или иодидов получающиеся растворы содержат некоторое количество галогена, вероятно, в форме комплекса алкилмагнийгалогенид — алкоголят^{79,148}.

В этих растворах могут иметь место равновесия типа (4):



В условиях, описанных выше для получения алкилмагнийалкоголятов, в которых галогенид металла не растворяется, равновесия смешены вправо; с другой стороны, смесь метилмагний-3-метил-3-метоксида и бромистого магния в эфире ведет себя скорее как реагент Гриньара, чем как алкилмагнийалкоголят в реакции с 4-трет.-бутилциклогексаном⁷⁶.

Детальное строение алкилмагнийалкоголятов еще не установлено. *n*-Бутилмагнийизопропилат по анализу удовлетворяет формуле $\text{C}_4\text{H}_9\text{MgOC}_3\text{H}_7$, является бесцветной жидкостью, легко растворимой в метилциклогексане, бензоле и эфире и почти нелетуч⁷⁹. Фенилмагнийизопропилат кристаллизуется из «Шеллзола Т» (смесь изоалканов), в котором он умеренно растворим, в виде твердого ватообразного вещества¹⁴⁸. Растворимость в углеводородах и тот факт, что *n*-бутилмагнийизопропилат является жидкостью, дает возможность предположить, что эти вещества не ионны по своему характеру, а их низкая летучесть заставляет думать, что они ассоциированы. Изменение числа молекул в эфирном растворе диэтилмагния при взаимодействии с известным количеством кислорода дает возможность предположить, что этилмагнийэтоксид тримерен в диэтиловом эфире¹⁴; неизвестно, однако, сольватированы ли эфирные реагенты.

Было высказано предположение⁸⁶, что эфирные растворы алкилмагнийалкоголятов участвуют в разновесии Шленка: $2\text{RMgOR}' \rightleftharpoons \text{MgR}_2 + \text{Mg}(\text{OR}')_2$, но было также и сообщение о том⁷⁴, что реагент, полученный при частичном алкоголизе магнийдиалкила, отличается от реагента, полученного при взаимодействии магнийдиалкила и алкоголята магния. Это равновесие может быть, конечно, исключено в случае растворов *n*-бутилмагнийизопропилата в метилциклогексане, так как и ди-*n*-бутилмагний, и изопропилат магния нерастворимы в этом растворителе.

Реакции алкилмагнийалкоголятов изучены пока слабо. Их явно низкая реакционная способность по отношению к карбонильным группам и «активному» атому водорода⁸⁰ может быть объяснена по аналогии с алкилалюминийалкоголятами¹⁴⁹ и этилцинкизопропилатом¹⁵⁰, который растворим в изопропиловом спирте без разложения (см. также раздел II, 8); а некоторые их реакции напоминают те же реакции реагентов Гриньара⁷⁹. Однако описана одна в высшей степени необъяснимая реакция⁷⁹ — образование изопропилбензоата идет быстрее, чем валерофенона или фенилдибутилкарбинола, при взаимодействии *n*-бутилмагнийизопропилата с хлористым бензоилом. Реакции с карбонильными соединениями детально еще не изучены; изучение этих реакций может дать ключ к лучшему пониманию механизма аналогичной реакции реагентов Гриньара.

3. Другие новые типы магнийорганических соединений

В течение последних нескольких лет появились сообщения о получении нескольких других новых типов магнийорганических соединений. Они включают соединения, аналогичные реагентам Гриньара, полученные при реакции магния с диметилсульфатом в тетрагидрофуране¹⁵¹, их состав соответствует формуле $\text{CH}_3\text{MgSO}_4\text{CH}_3$; сюда же относятся нафта-

линмагний¹⁵²* и метилснмагний¹⁵³. Последнее из этих соединений описано как полимер, отвечающий формуле $(\text{MgCH}_2)_n$.

Описано получение различных магнийорганических соединений, содержащих кроме магния какой-либо другой металл. Эти соединения представляют собой комплексы неопределенной структуры, получающиеся при взаимодействии магнийдиалкилов с другими металлалкилами, такие как $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Mg} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$ ¹⁵⁴ и $\text{R}_2\text{Mg} \cdot 2\text{AlR}_3$ ¹⁵⁵, и соединения, содержащие связи $M-\text{Mg}$. Последние включают аналоги реактивов Гриньяра, изображаемые как R_3MMgX , где $M=\text{Ge}$ или Si ; подлинность триарилгермилмагнийгалогенидов в настоящее время хорошо установлена^{156, 157}, хотя о триарилсилилмагнийгалогенидах сообщают только, как о промежуточно образующихся соединениях¹⁵⁷⁻¹⁵⁹.

Наконец, два соединения, которые, возможно, строго нельзя рассматривать как магнийорганические, но тем не менее представляющие интерес, являются: производное декaborана $\text{B}_{10}\text{H}_{13}\text{MgBr}$ ^{160, 161} и соединение (IX), содержащее связь $\text{Pt}-\text{Mg}$ ¹⁶²:



ЛИТЕРАТУРА

1. V. Grignard, C. r., **130**, 1322 (1900).
2. M. Anteunis, J. van Schoote, Bull. soc. chim. Belges, **72**, 7875 (1963).
3. D. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., **1958**, 1050.
4. J. Nagy, K. Palossy, Periodica Polytech., **6**, 35 (1962).
5. M. Andrac, F. Gaudemar, M. Gaudemar, B. Gross, L. Miginiac, P. Miginiac, C. Prévost, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1885.
6. М. П. Хырак, Реакционная способность органических соединений, Тарту, **1**, № 1, 120 (1964).
7. M. S. Kharasch, O. Reinmuth, Grignard Reactions of Non-Metallic Substances, Constable, London, 1954.
8. С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Справочник по магнийорганическим соединениям, т. 3, Изд. АН СССР, М.—Л., 1950.
9. P. Jolibois, C. r., **155**, 353 (1912).
10. R. E. Dassy, G. S. Handler, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, J. Am. Chem. Soc., **79**, 3476 (1957).
11. R. E. Dassy, G. S. Handler, Там же, **80**, 5824 (1958).
12. R. E. Dassy, S. E. I. Green, R. M. Salinger, Tetrahedron Letttrs, **1964**, 1369.
13. A. P. Terentjew, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **156**, 73 (1926).
14. A. D. Vreugdenhil, C. Bloomberg, Rec. trav. chim., **84**, 39 (1965).
15. W. Slough, A. R. Ubbelohde, J. Chem. Soc., **1955**, 108.
16. S. Hayes, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1404.
17. A. D. Vreugdenhil, C. Bloomberg, Rec. trav. chim., **82**, 453 (1963).
18. A. D. Vreugdenhil, Thesis, Amsterdam, 1965.
19. E. C. Ashby, M. B. Smith, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4364 (1964).
20. A. D. Vreugdenhil, C. Bloomberg, Rec. trav. chim., **82**, 461 (1963).
21. E. C. Ashby, W. E. Becker, J. Am. Chem. Soc., **85**, 118 (1963).
22. A. Kirrmann, R. Hamelin, S. Hayes, Bull. soc. chim. France, **1963**, 1395; см. также комментарий A. D. Vreugdenhil, стр. 1403.
23. G. D. Stucky, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **85**, 1002 (1963).
24. G. D. Stucky, R. E. Rundle, Там же, **86**, 4825 (1964).
25. L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, Там же, **86**, 5344 (1964).
26. L. V. Guild, C. A. Hollingsworth, D. H. McDaniel, S. K. Podder, Inorg. Chem., **1**, 921 (1962).
27. W. Schlenk, W. Schlenk, Ber., **62**, 920 (1929).

* Нафтилинмагний, образующийся при растворении металлического магния в жидким аммиаке в присутствии нафтилина, не является истинным магнийорганическим соединением. Его свойства во многом сходны со свойствами анион-радикала нафтилина (прим. ред.).

28. J. G. Aston, S. A. Bernhard, *Nature*, **165**, 485 (1950).
29. G. E. Coates, *Organometallic Compounds*, Methuen, London, 2nd edn., 1960.
30. А. В. Туулметс, см. 6, стр. 196.
31. P. G. Perkins, M. E. Twentyman, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 1038 и список литературы.
32. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. E. Dassy, *J. Org. Chem.*, **21**, 1063 (1956).
33. J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, R. E. Dassy, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1221 (1956).
34. R. E. Dassy, J. H. Wotiz, C. A. Hollingsworth, Там же, **79**, 358 (1957).
35. R. E. Dassy, *J. Org. Chem.*, **25**, 2260 (1960).
36. H. Roos, W. Zeil, *Ber. Bunsen Ges.*, **67**, 28 (1963).
37. R. M. Salinger, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1782 (1964).
38. A. D. Vreugdenhil, C. Blomberg, *Rec. trav. chim.*, **83**, 1096 (1964).
39. R. E. Dassy, R. M. Jones, *J. Org. Chem.*, **24**, 1685 (1959).
40. J. Smelik, O. Zeiser, *Monatsh. Chem.*, **84**, 1168 (1953).
41. T. D. Waugh, R. C. Waugh, *Metal-Organic Compounds*, Am. Chem. Soc., Washington, **1959**, 73.
42. C. Noller, W. White, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1354 (1937).
43. C. Noller, D. C. Raneу, Там же, **62**, 1749 (1940).
44. D. O. Cowan, J. Hsu, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **29**, 3688 (1964).
45. R. Hamelin, S. Hayes, *Bull. soc. chim. France*, **1961**, 692.
46. E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2509 (1965).
47. W. V. Evans, R. Pearson, Там же, **64**, 2865 (1942).
48. K. M. Walborsky, A. E. Young, Там же, **83**, 2595 (1961).
49. K. M. Walborsky, A. E. Young, *XIX Intern. Congr. of Pure and Applied Chem.*, London, 1959, Abstr. (A), p. 44.
50. G. M. Whitesides, F. Kaplan, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2167 (1963).
51. G. Wittig, R. Ludwig, R. Polster, *Chem. Ber.*, **88**, 294 (1955).
52. R. A. de Wolfe, D. L. Hagemann, W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4795 (1957).
53. S. Hayes, *Bull. soc. chim. France*, **1964**, 2715.
54. D. F. Evans, J. P. Maher, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 5125.
55. C. R. McCoy, A. L. Allred, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 912 (1962).
56. R. E. Dassy, F. Kaplan, G. R. Coe, R. M. Salinger, Там же, **85**, 1191 (1963).
57. J. C. Lockhart, *Chem. Rev.*, **65**, 131 (1965).
58. C. Fraenkel, D. Adams, J. Williams, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 767.
59. Е. Н. Синотова, М. Ф. Вобецкий, Ю. Н. Логинов, Л. Н. Евтихеев, *Радиохимия*, I, 686 1959; *Radiochemistry*, I, 320 (1960).
60. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, К. А. Билевич, *ДАН*, **152**, 338 (1963); *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1347.
61. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevich, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 309 (1964).
62. I. A. Korshunov, A. P. Batalov, A. A. Orlova, *Radiochemistry*, **I**, 280 (1960).
63. W. Zeil, *Ztschr. Elektrochem.*, **56**, 789 (1952).
64. R. Hamelin, S. Hayes, Cr., **252**, 1616 (1961).
65. E. Weiss, *J. Organometal. Chem.*, **2**, 314 (1964).
66. N. M. Bikales, E. I. Becker, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 1831.
67. N. M. Bikales, E. I. Becker, *Can. J. Chem.*, **41**, 1329 (1963).
68. А. В. Туулметс, *Кинетика и катализ*, **5**, 74 (1964).
69. А. В. Туулметс, см. 6, стр. 220.
70. M. Anteunis, *J. Org. Chem.*, **26**, 4214 (1961).
71. M. Anteunis, Там же, **27**, 596 (1962).
72. M. Anteunis, *Bull. soc. chim. Belges*, **73**, 655 (1964).
73. J. Miller, G. Gregoriou, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3966 (1961).
74. H. O. House, D. D. Traficante, *J. Org. Chem.*, **28**, 355 (1963).
75. W. J. Houlihan, Там же, **27**, 3860 (1962).
76. H. O. House, W. L. Respess, Там же, **30**, 301 (1965).
77. J. H. Stocker, Там же, **29**, 3593 (1964).
78. D. O. Cowan, H. S. Mosher, Там же, **27**, I (1962).
79. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, *Proc. Chem. Soc.*, **1963**, 376.
80. D. Bryce-Smith, I. F. Graham, B. J. Wakefield, (неопубликованные результаты).
81. R. D' Hollander, M. Anteunis, *Bull. soc. chim. Belges*, **74**, 71 (1965).
82. C. G. Swain, H. B. Boyles, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 870 (1951).
83. S. G. Smith, *Tetrahedron Letters*, **1963**, 409.
84. S. G. Smith, G. Su, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2750 (1964).

85. А. Н. Несмеянов, В. А. Сазонова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1941, 499.
86. D. O. Cowan, H. S. Mosher, J. Org. Chem., 28, 204 (1963).
87. R. MacLeod, F. J. Welch, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc., 82, 876 (1960).
88. R. E. Lutz, W. G. Reveley, Там же, 63, 3180 (1941).
89. H. O. House, H. W. Thompson, J. Org. Chem., 28, 360 (1963).
90. S. Jacobsen, V. Bitsch, J. Munch-Petersen, Acta Chem. Scand., 17, 825 (1963).
91. S. Jacobsen, A. Jart, T. Kindt-Larsen, I. G. K. Andersen, J. Munch-Petersen, Там же, 17, 2423 (1963).
92. C. G. Swain, J. Am. Chem. Soc., 69, 2306 (1947).
93. S. J. Storfer, E. I. Becker, J. Org. Chem., 27, 1868 (1962).
94. J. D. Citron, E. I. Becker, Can. J. Chem., 41, 1260 (1963).
95. R. E. Dussy, R. M. Salinger, J. Am. Chem. Soc., 83, 3530 (1961).
96. E. W. Smalley, C. A. Hollingsworth, J. Org. Chem., 27, 760 (1962).
97. L. V. Guild, C. A. Hollingsworth, D. H. McDaniel, S. K. Podder, J. H. Wotiz, Там же, 27, 762 (1962).
98. H. Hashimoto, T. Nakano, H. Okada, Там же, 30, 1234 (1965).
99. J. H. Wotiz, G. L. Proffitt, Proc. West. Va. Acad. Sci., 36, 107 (1964).
100. J. H. Wotiz, G. L. Proffitt, J. Org. Chem., 30, 1240 (1965).
101. W. French, G. F. Wright, Can. J. Chem., 42, 2474 (1964).
102. C. Blomberg, J. Coops, Rec. trav. chim., 83, 1083 (1964).
103. M. Betti, E. Lucchi, Boll. Sci. Fac. Chim. Ind. Bologna, 1, 2, 2 (1940); C. A., 34, 2345 (1940).
104. S. Brownstein, B. C. Smith, G. Ehrlich, A. W. Laubengayer, J. Am. Chem. Soc., 81, 3826 (1959).
105. R. E. Dussy, F. E. Paulik, Там же, 83, 1812 (1963).
106. R. E. Dussy, F. E. Paulik, J. Chem. Educ., 46, 185 (1963).
107. R. E. Dussy, F. E. Paulik, Bull. soc. chim. France, 1963, 1373.
108. L. I. Zakharkin, O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevich, Tetrahedron, 21, 881 (1965).
109. O. Yu. Okhlobystin, K. A. Bilevich, L. I. Zakharkin, J. Organometal. Chem., 2, 281 (1964).
110. T. Cuvigny, H. Normant, Bull. soc. chim. France, 1964, 2000.
111. R. J. Harper, C. Tamborski, Chem. a. Ind. 1962, 1824.
112. Н. Н. Ворожцов, В. А. Баркаш, Н. Г. Иванова, К. А. Анишкина, О. И. Андреевская, ДАН 159, 125 (1964).
113. G. Fuller, D. A. Warwick, Chem. a. Ind., 1965, 651.
114. W. J. Pummer, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Std., A, 63, 167 (1959).
115. E. I. Becker, Trans. N. Y. Acad. Sci., [2], 25, 513 (1963).
116. G. M. C. Higgins, B. Saville, M. B. Evans, J. Chem. Soc., 1965, 702.
117. H. E. Ramsden, A. E. Balint, W. R. Whitford, J. J. Walburn, R. Cserr, J. Org. Chem., 22, 1202 (1957).
118. H. Normant, Advan. Org. Chem., 2, 1 (1960).
119. L. Miginiac-Groiseleau, Bull. soc. chim. France, 1963, 1449.
120. P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Advan. Organometal. Chem., I, 150 (1964).
121. T. Leigh, Chem. a. Ind., 1965, 426.
122. R. L. Merker, M. J. Scoll, J. Org. Chem., 29, 953 (1964).
123. H. H. Zeiss, Bull. soc. chim. France, 1963, 1500.
124. D. Bryce-Smith, Там же, 1963, 1418.
125. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1961, 2254.
126. D. Bryce-Smith, G. F. Cox, J. Chem. Soc., 1961, 1175.
127. D. Bryce-Smith, W. J. Owen, Там же, 1960, 3319.
128. Л. И. Захаркин, О. Ю. Охлобыстин, Б. Н. Струнин, ДАН, 144, 1299 (1962).
129. L. I. Zacharkin, O. Yu. Okhlobystin, B. N. Strunin, Tetrahedron Letters, 1962, 631.
130. A. L. Hack (частное сообщение).
131. F. J. Buescher, A. H. Frye, G. J. Geepfert, V. G. Soukup, Symposium, «Current Trends in Organo-Metallic Chemistry», Cincinnati, 1963. Preprints, p. 10.
132. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, Proc. Chem. Soc., 1961, 245.
133. R. H. F. Manske, A. E. Ledingham, Can. J. Chem., 27, 158 (1949).
134. E. T. Blues, D. Bryce-Smith (неопубликованная работа).
135. E. T. Blues, D. Bryce-Smith, Chem. a. Ind., 1960, 1533.
136. H. Meerwein, T. Bersin, Ann. Chem., 476, 133 (1929).
137. Н. Н. Мальцева, Ю. Я. Харитонов, Ж. неорг. химии, 7, 947 (1962).
138. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, J. Chem. Soc., 1964, 2483.
139. B. L. Erusalimskii, Wang Fo-Sung, A. P. Kavunenko, J. Polymer Sci., 53, 27 (1961).

140. D. Bryce-Smith, (частное сообщение).
 141. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield, Tetrahedron Letters, **1964**, 3295.
 142. C. R. Kinney, M. L. Mayhue, J. Am. Chem. Soc., **53**, 190 (1931).
 143. T. L. Brown, J. A. Ladd, G. N. Newman, J. Organometal. Chem., **3**, I (1965).
 144. А. В. Туулметс, Реакционная способность органических соединений, **1**, № 1, 212 (1964).
 145. G. D. Stucky, R. E. Rundle, J. Am. Chem. Soc., **86**, 4821 (1964).
 146. F. Wiberg, R. Bauer, Chem. Ber., **85**, 593 (1952).
 147. W. H. Birnkrant, Inorg. Chem., **2**, 1074 (1963).
 148. D. Bryce-Smith, B. J. Wakefield (неопубликованная работа).
 149. F. G. Hoffmann, Trans. Faraday Soc., **58**, 642 (1962).
 150. R. J. Herold, S. L. Aggarwal, V. Neff, Can. J. Chem., **41**, 1368 (1963).
 151. H. Normant, P. Perrin, Bull. soc. chim. France, **1957**, 801.
 152. D. Ivanoff, Naturwiss., **50**, 688 (1963).
 153. K. Ziegler, K. Nagel, M. Patheiger, Ztschr. anorg. Chem., **282**, 345 (1955).
 154. G. Wittig, F. J. Meyer, G. Lange, Ann. Chem., **571**, 167 (1951).
 155. H. Lehmkuhl, Angew. Chem. Intern. Ed. Engl., **3**, 107 (1964).
 156. H. Gilman, E. A. Zuech, J. Org. Chem., **26**, 3035 (1961).
 157. F. Glockling, K. A. Hooton, J. Chem. Soc., **1962**, 3509.
 158. M. V. George, D. V. Peterson, H. Gilman, J. Am. Chem. Soc., **82**, 403 (1960).
 159. W. Steudel, H. Gilman, Там же, **82**, 6129 (1960).
 160. B. Siegel, J. Mack, J. Lowe, J. Gallagher, Там же, **80**, 4523 (1958).
 161. J. Gallagher, B. Siegel, Там же, **81**, 504 (1959).
 162. R. J. Cross, F. Glockling, J. Organometal. Chem., **3**, 253 (1965).
 163. D. N. White, The Constitution of the Grignard Reagent, undergraduate dissertation, Imperial college, London, 1963.
-