

УДК 547.212;547.311.2;541.49

**АЛКИЛИРОВАНИЕ
И АРИЛИРОВАНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
С ПОМОЩЬЮ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Л. Г. Волкова, И. Я. Левитин, М. Е. Вольпин

Рассмотрены методы алкилирования и арилирования непредельных соединений с помощью комплексов металлов VIII группы; обсуждены как промышленный аспект, так и механизмы реакций введения различных органических групп в олефины.

Библиография — 77 наименований.

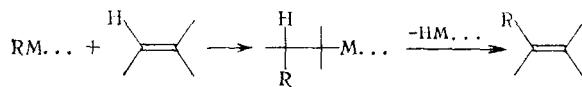
ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1217
II. Алкилирование и арилирование олефинов σ -органическими производными переходных металлов, полученными путем обменных реакций солей металлов VIII группы с металлоорганическими соединениями	1218
III. Алкилирование и арилирование олефинов органическими галогенпроизводными в присутствии соединений металлов VIII группы	1228
IV. Арилирование олефинов ароматическими соединениями в присутствии солей переходных металлов.	1230

I. ВВЕДЕНИЕ

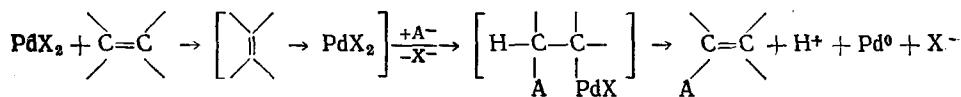
В химии олефинов все большее значение приобретают реакции, протекающие под действием соединений переходных металлов. Только за последние два десятилетия появились такие важные промышленные процессы, как полимеризация олефинов при низкой температуре и давлении, прямое окисление пропилена в акролеин, окисление пропилена и аммиака в нитрил акриловой кислоты, окисление олефинов в присутствии солей палладия с образованием карбонильных соединений и виниловых эфиров карбоновых кислот, гидроформилирование и диспропорционирование олефинов.

Существенные успехи были достигнуты также и в области разработки методов последовательного наращивания углеродной цепи в непредельных соединениях. Классическая реакция Меервейна¹ — арилирование олефинов солями диазония в присутствии соединений меди — имеет ограниченное значение, поскольку она позволяет ввести в ненасыщенную молекулу только ароматический остаток. Большие перспективы для введения органической группы в олефины открывает использование комплексов металлов VIII группы. Их применение основано на способности некоторых σ -металлоорганических производных этих элементов, в частности палладия, присоединяться по двойной связи и на неустойчивости продуктов присоединения к β -элиминированию:



Хотя формально к рассматриваемому типу процессов следует отнести также олигомеризацию, диспропорционирование и гидроформилирование олефинов, мы не обсуждаем их здесь, так как каждой из этих реакций посвящена обширная литература. Для соединений с тройной связью $C \equiv C$ в присутствии комплексов металлов VIII группы особенно характерны реакции олигомеризации и циклоолигомеризации², наращивание же углеродной цепи в производных ацетилена легче достигается методами, хорошо разработанными в органической химии. Поэтому основное внимание в данном обзоре уделено введению алкильных и арильных групп в соединения с двойной $C=C$ связью, которое представляет промышленный интерес.

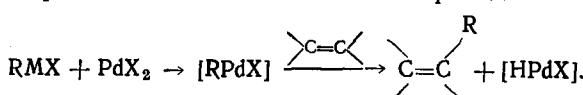
Известно, что при взаимодействии олефинов с соединениями переходных металлов в ряде случаев легко образуются π -комплексы. Благодаря изменениям в электронной структуре ненасыщенного лиганда, реакционная способность двойной связи во многих π -комплексах по отношению к нуклеофилам увеличивается по сравнению со свободным олефином. Процессы нуклеофильного присоединения к π -комплексам сравнительно хорошо изучены в химии палладия. Если нет факторов, благоприятствующих стабилизации σ -связи металла — углерод в получающемся соединении (например, влияния других лигандов или хелатирования), то происходит элиминирование гидрида и процесс, в целом, сводится к замещению винильного водорода:



Механизм подобных реакций подробно изучен И. И. Моисеевым на примере окисления олефинов соединениями палладия (II)³. Было показано, что интермедиатами в этой реакции являются лабильные σ -палладийорганические соединения, получающиеся в результате перегруппировки комплекса палладия, содержащего π -связанный олефин и молекулу растворителя⁴⁻⁶. По-видимому, эти основные стадии характерны для большинства реакций, рассматриваемых в обзоре.

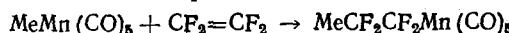
II. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АРИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ σ -ОРГАНИЧЕСКИМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫМИ ПУТЕМ ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ СОЛЕЙ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ С МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Принципиальная возможность образования лабильных σ -палладийорганических комплексов при обменных реакциях ртутьорганических соединений с солями палладия была продемонстрирована Моисеевым в 1960 г.⁴. Пути использования таких комплексов в органическом синтезе были найдены в 1968 г. американским исследователем Хеком⁷. Ему удалось осуществить синтез широкого круга алкилированных и арилированных олефинов при совместном действии на олефин соли переходного металла и органического соединения непереходного металла⁷⁻¹²:

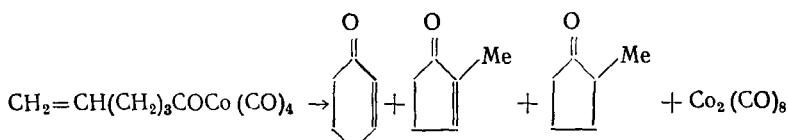


Следует отметить, что еще до этих работ Хека были известны случаи, когда при взаимодействии σ -алкильных комплексов переходных металлов с олефинами возникает новая связь углерод — углерод, а именно,

присоединение метилмарганецпентакарбонила к тетрафторэтлену с образованием нового металлоорганического комплекса¹³



и циклизация органического лиганда 5-гексеноилтетракарбонила кобальта, в результате которой получалась смесь циклогексенона, 2-метилцикlopентенона и 2-метилцикlopентанона¹⁴:

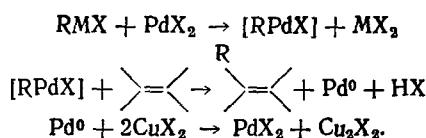


Особенностью нового этапа широкого применения соединений переходных металлов для алкилирования и арилирования олефинов явилось использование стабильных металлоорганических соединений непереходных металлов в качестве источников органических групп. Такими донорами органических групп, как показано Хеком и другими авторами^{7, 15-20}, могут служить производные Li, Mg, Tl, Hg, Sn, Pb. Однако эти металлоорганические соединения либо чувствительны к воздуху и влаге (литий- и магнийорганические соединения), либо обладают высокой токсичностью (органические производные ртути, олова, таллия и свинца), так что их использование в ряде случаев связано с существенными трудностями.

В связи с этим представляет интерес найденная недавно возможность применения в качестве источников алкильных и арильных групп в этих реакциях кремнийорганических соединений — алкил- и арилсиланов, стабильных, нетоксичных и сравнительно доступных веществ^{21, 22}. Для арилирования можно использовать и симметричные элементоорганические соединения Ag, Э, где Э=P, As, Sb, Bi^{23, 24}. Было показано, что источниками органических групп могут быть также стабильные σ -алкильные и σ -арильные комплексы кобальта, родия и железа с хелатирующими лигандами RM(Chel), где R=Me, Ph, PhCH₂; Chel — бис(диметилглиоксимат), бис(салцилиденат)этилендиамин, корриновый и фталоцианиновый лиганды^{25, 27}.

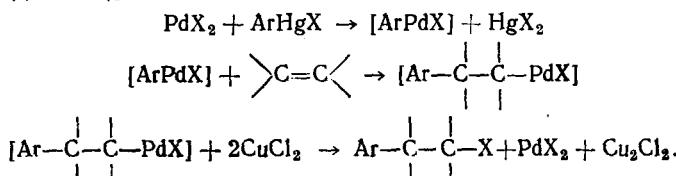
В большинстве случаев рассматриваемые реакции происходят при комнатной температуре в различных полярных растворителях, таких, как метанол, ацетонитрил, уксусная кислота, тетрагидрофуран, и приводят к образованию замещенных олефинов с выходами, в ряде случаев близкими к количественным. В случае арилирования с помощью соединений элементов группы VA требуются более жесткие условия (кипячение в смеси уксусная кислота — диоксан)²⁴, вероятно для того, чтобы подавить координацию палладия с этими соединениями по гетероатому.

Наиболее активными «переносчиками» органических групп в этих реакциях являются соединения палладия, менее активными — соединения родия, рутения и никеля⁷. Переходные металлы в результате реакции приобретают нулевую степень окисления. Использование подходящих реокислителей, таких как двуххлористая медь, соли железа и ртути, позволяет регенерировать их, и таким образом сделать реакцию катализической⁷.



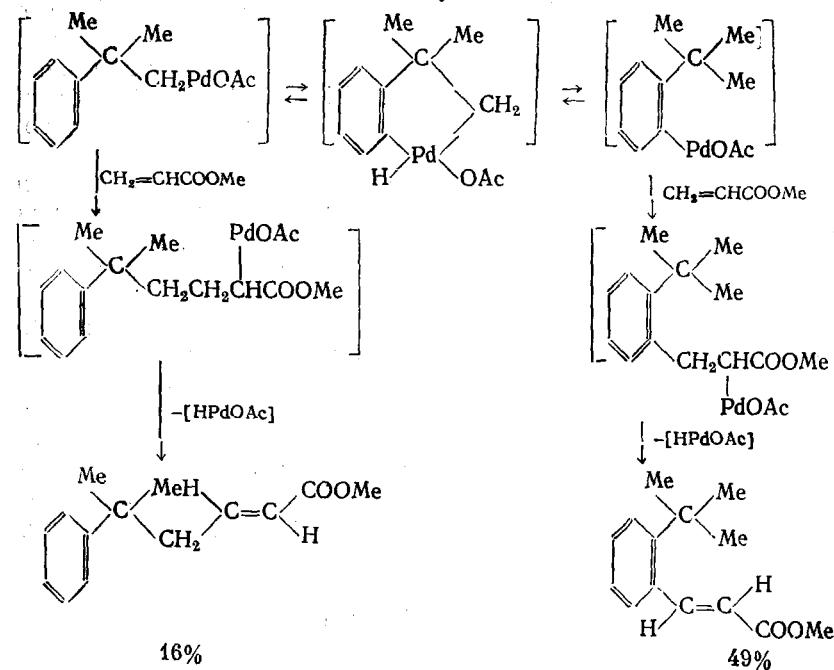
Двуххлористая медь может быть регенерирована из однохлористой с помощью кислорода воздуха и хлористого водорода.

В тех случаях, когда концентрация соли меди в растворе превышает 0,5 M, образуются также и галогенпроизводные, причем реакция галоэтилирования может стать основной¹⁰. Так, например, при взаимодействии фенилмеркурхлорида с этиленом в присутствии катализитических количеств $PdCl_2$ и $CuCl_2$ в концентрации 2 M образуется фенилэтилхлорид с выходом 76%:



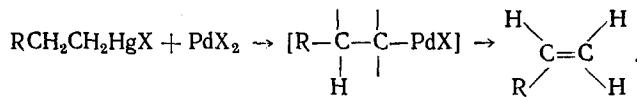
Эта реакция сама по себе также очень полезна для синтетической органической химии, поскольку никаким другим путем нельзя в одну стадию присоединить 2-галоэтильную группу к олефину.

Алкилирование ненасыщенных соединений σ -палладийорганическими комплексами позволяет ввести в олефины алкильные группы, не содержащие β -водородного атома, такие как метильную, карбоксиалкильную⁷, бензильную и неопентильную²⁸. Особый интерес с точки зрения синтеза представляет перенос неопентильной группы как способ введения четвертичного углеродного атома в ненасыщенную молекулу. Перенос другой, полностью замещенной в β -положении группы, — 2-метил-2-фенилпропильной — сопровождался интересной перегруппировкой, вероятно, на стадии образования σ -палладийорганического соединения, так что наряду с нормальным продуктом получался олефин с *o*-трет-бутилфенильным заместителем у двойной связи:



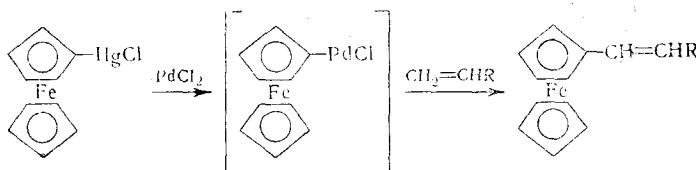
Попытки переноса групп, содержащих водород в β -положении, оказались неудачными: вместо продуктов алкилирования получался олефин, соот-

ветствующий β -элиминированию из алкильной группы⁷:

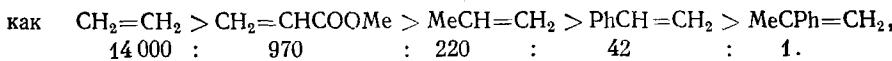


Наряду с алкильными группами, не содержащими β -водорода, в ненасыщенные молекулы с помощью переходных металлов можно вводить и арильные группы с различными заместителями⁷. При этом сильные электронодонорные группы, такие как метокси-, окси- и диэтиламино-группа в орто- и пара-положениях, снижают выходы арилированных олефинов; заместители с ярко выраженной способностью к координации с металлами, например, аминогруппа, еще в большей степени затрудняет реакцию или даже делают ее невозможной.

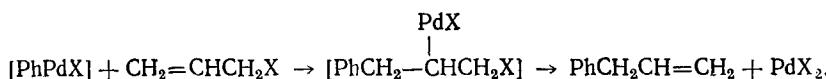
Позже удалось осуществить арилирование небензоидной ароматической системы — ввести в олефины ферроценильный остаток²⁹:



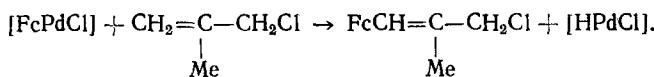
Природа олефина также играет существенную роль в рассматриваемых реакциях. В частности, арилирование олефинов нормального строения с короткой цепью происходит легче и с большими выходами. Относительные скорости арилирования убывают в ряду⁷:



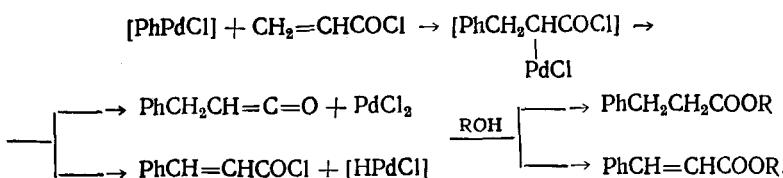
Удалось осуществить арилирование и функционально замещенных олефинов. Если при взаимодействии замещенного олефина с палладий-органическим соединением промежуточно образуется комплекс, в котором в β -положении к металлу стоит группа, склонная к образованию аниона, распад этого комплекса может происходить с отщеплением соответствующего аниона, а не гидрида. Например, при арилировании галоидных аллилов промежуточное палладийорганическое соединение распадается исключительно с отщеплением хлор-аниона⁹:



В аллильное положение были введены таким образом арильные радикалы с различными заместителями: нитро-, простой эфирной и альдегидной группами. В то же время при ферроценировании аллилхлоридов отщепляется гидрид палладия, а не хлорид²⁷:

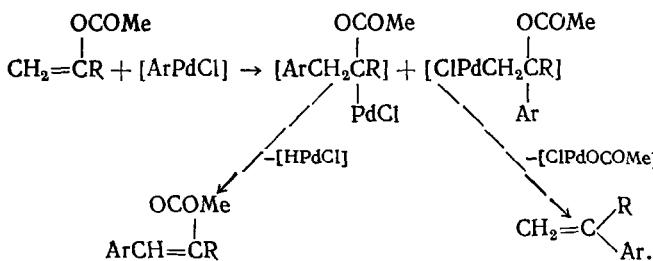


Арилирование хлорангидридов α , β -ненасыщенных кислот в присутствии PdCl_2 привело к получению смеси различных продуктов³⁰:

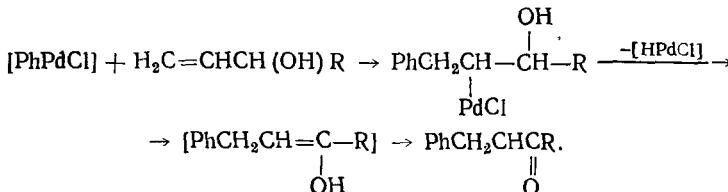


В зависимости от пути распада палладийорганического комплекса, с отщеплением PdCl_2 или $[\text{HPdCl}]$, при последующем алкоголизе образуются эфиры β -фенилпропионовых или замещенных коричных кислот. Однако, выходы тех и других невелики, порядка 10–16%, поэтому в таком виде препаративного интереса эта реакция не представляет.

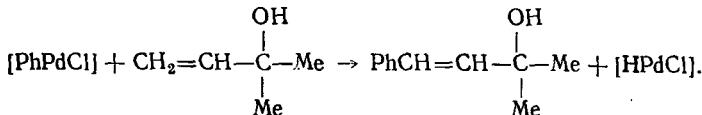
При взаимодействии простых и сложных еноловых эфиров с арилпалладиевыми солями, полученными *in situ*, образуются различные продукты, в зависимости от направления присоединения палладийорганического соединения (см. стр. 1226) и от природы элиминированной частицы¹⁰:



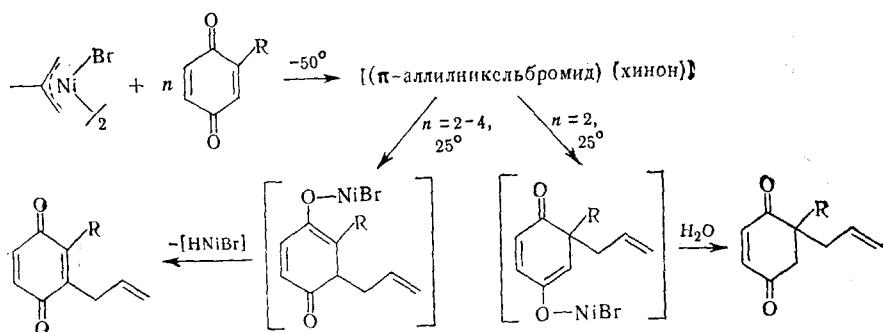
В некоторых случаях реакции арилирования замещенных олефинов сопровождаются перегруппировками. Так, например, фенилирование первичных или вторичных аллиловых спиртов приводит к 3-арилзамещенным альдегидам и кетонам, вероятно, через соответствующие енолы⁸:



Третичные аллиловые спирты реагируют normally:



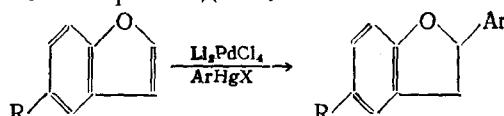
В настоящее время известны примеры введения заместителей в бензо- и нафтохиноны с помощью комплексов металлов VIII группы. Большой интерес представляет найденная Хегедусом и др.³¹ реакция π -аллилникельбромидов с *p*-хинонами, позволяющая ввести в последние аллильный заместитель. Синтез проводят в полярных растворителях (ТГФ, ДМФА) в две стадии. При низкой (-50°C) температуре образуются смешанные π -аллил-хиноновые комплексы никеля, вторая стадия протекает при комнатной температуре. В частности, этим методом были получены кофермент Q_1 и пластихинон-1 с выходом 40 и 30% соответственно. Авторы изображают эти реакции следующей общей схемой:



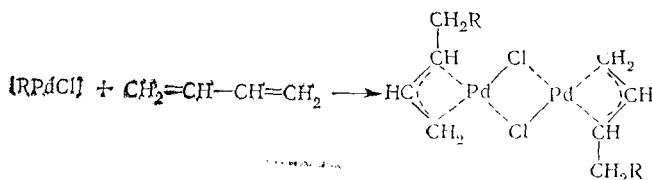
Таким образом, в случае монозамещенного *p*-бензохинона образуется смесь изомерных аллилхинонов, а при сравнительно малом отношении количеств реагентов — хинон: комплекс никеля, а также и производные циклогексендиона. По-видимому, на первых двух стадиях происходит 1,4-присоединение. Однако предполагаемая авторами третья стадия — отщепление гидрида — кажется маловероятной; более правдоподобным представляется окисление производного циклогексадиенона избытком исходного хинона.

Ким и др.³² нашли, что *p*-хиноны можно метилировать при действии комплексов метилпалладия, полученных *in situ* из соли палладия и метилкобальтового хелата. При метилировании *p*-бензохинона выход очень низкий (4%); в случае 1,4-нафтохинона он гораздо выше (30—40%). Соль палладия можно заменить солью никеля, правда, выход при этом значительно понижается.

В число ненасыщенных систем, способных к арилированию, входят некоторые гетероциклические соединения³³. Взаимодействие бензофурана с промежуточным арилпалладийхлоридом ведет к образованию 2-арилбензофурановых производных:



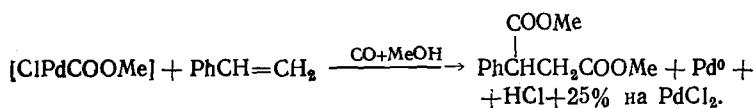
Сопряженные диены, такие как бутадиен, изопрен и 1,3-циклогексадиен, реагируют с полученными *in situ* алкил-, арил- и ферроценил-палладиевыми соединениями с образованием устойчивых π -аллильных комплексов^{12, 34}.



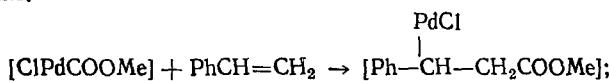
Из метилсорбата и ферроценилпалладийхлорида был прямо получен метил-5-ферроценилсorbit, очевидно, тоже через π -аллильный интермедиат.

Широкие синтетические возможности открывают реакции внедрения различных простых молекул, в частности CO, по связи палладий — углерод в промежуточных σ -палладийорганических соединениях. Мы приведем несколько примеров подобных реакций. Так, Хек нашел реакцию присоединения к кратным связям двух карбометоксильных групп³⁵. При действии на олефиновые и ацетиленовые углеводороды карбометоксильными производными палладия (полученными прямым методом из $PdCl_2$,

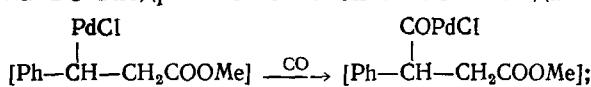
метанола и CO или обменной реакцией Pd(II) с соответствующим органическим соединением ртути) образуются продукты дикарбоалкоксилирования:



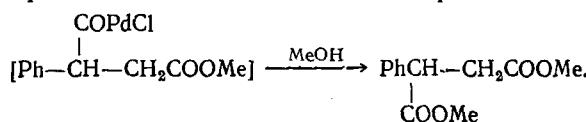
По-видимому, вначале олефин реагирует с карбометоксильным производным палладия:



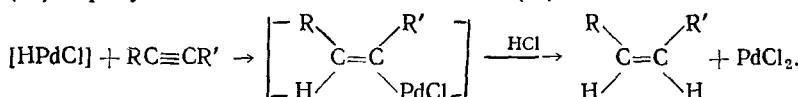
затем молекула CO внедряется по новой связи палладий — углерод:



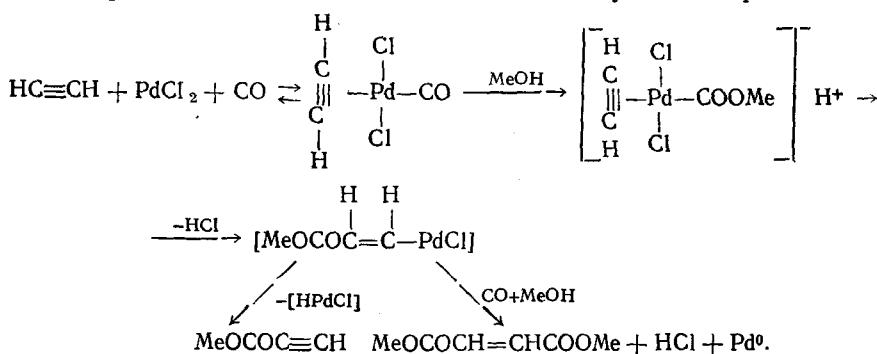
а после этого происходит алкоголиз металлоорганического соединения:



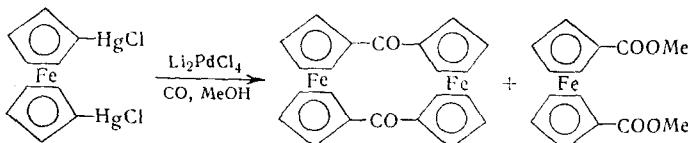
В реакциях с ацетиленами выходы продуктов превышают стехиометрические (до 200%). Это можно объяснить регенерацией соединения палладия(II) в результате окисления палладия (0) ацетиленом:



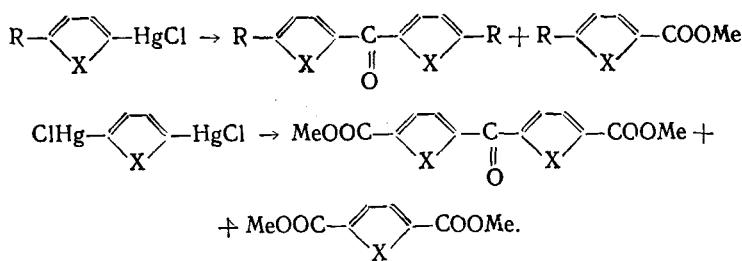
В целом, реакция с ацетиленами выглядит следующим образом:



При карбонилировании 1,1'-бис(хлормеркур)ферроцена с помощью соли палладия в метаноле, при 70° и давлении CO 50 atm был синтезирован 1,1-ферроценофен-1,12-дион³⁶.



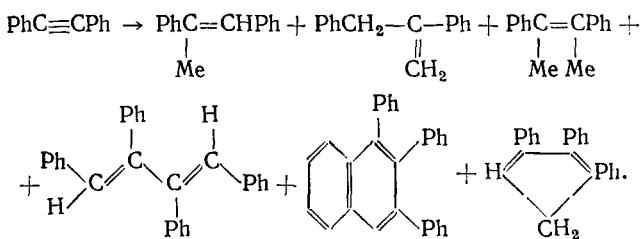
По той же схеме было осуществлено карбонилирование ртутноорганических соединений рядов фурана и тиофена³⁷:



Обобщая рассмотренные в этом разделе реакции алкилирования и арилирования олефинов σ -органическими производными переходных металлов, полученными путем обменных реакций органических соединений непереходных металлов с солями металлов VIII группы, можно заключить, что этот метод открывает широкие возможности для синтеза разнообразных производных ненасыщенных соединений.

Во всех рассмотренных реакциях предполагается промежуточное образование σ -комплексов переходных металлов, однако, выделить эти комплексы не удается ввиду их высокой кинетической лабильности. Существуют лишь косвенные указания на образование таких комплексов. В частности, при исследовании реакций алкилирования олефинов органическими производными хелатных комплексов кобальта в присутствии соединений палладия удалось выделить устойчивый *бис*- π -аллилпалладийхлорид в результате обменной реакции аллильного производного хелата кобальта с палладием(II)²⁶. Можно думать, что π -аллильный комплекс образуется при перегруппировке промежуточного π -аллилпалладийхлорида.

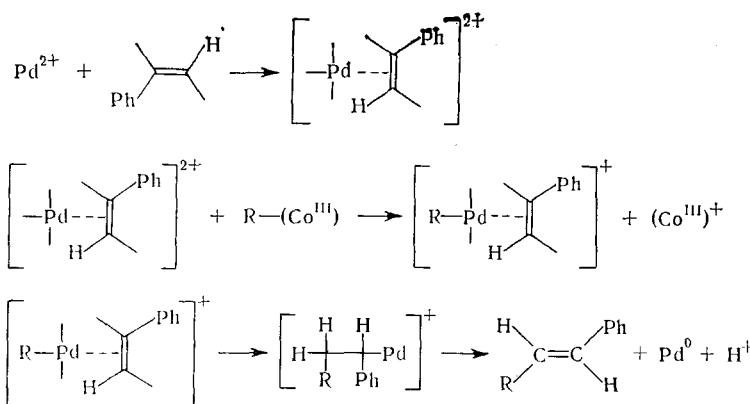
Примером алкилирования ненасыщенного соединения более устойчивым σ -органическим производным переходного металла служит реакция σ -метильного комплекса родия $\text{MeRh}(\text{PPh}_3)_3$ с дифенилацетиленом. В результате получаются те же продукты, что и при алкилировании толана MeMgBr в присутствии $\text{RhBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ или $(\text{PhCN})_2\text{Pd}$ ^{15, 16}.



Основной продукт — α -метилстильбен, кроме того получаются продукты изомеризации, диметилирования, гидрирования и циклизации.

Механизм промежуточного образования σ -палладийорганических соединений был изучен на примере взаимодействия комплексов палладия с органическими производными хелатных комплексов металлов VIII группы и с олефинами, когда эта стадия, по-видимому, является лимитирующей²⁸. Было показано, что дезалкилирование метилкобаламина хлорпалладатом лития в присутствии стирола протекает примерно в 50 раз быстрее, чем без него. Очевидно, стадии переноса органического лиганда от кобальта к палладию предшествует образование π -комплекса палладия с олефином. Следующей стадией, по-видимому, является собственно обмен органической группой между металлоорганическим соединением и π -олеиновым комплексом палладия, причем влияние олефино-

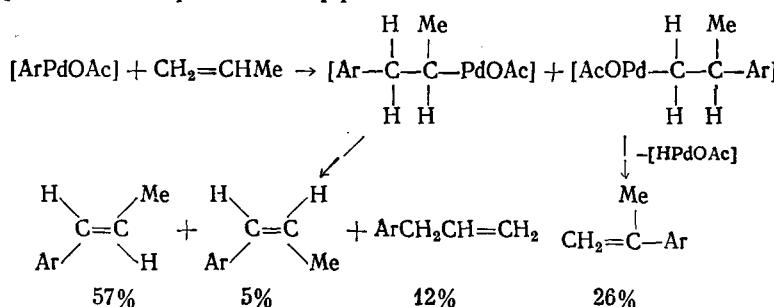
вого лиганда в π -комплексе способствует лабилизации связи $Pd - Cl$ в *транс*-положении к нему:



Наблюдавшиеся электронные эффекты в рассматриваемых реакциях соответствуют обычным закономерностям электрофильного замещения у атома металла.

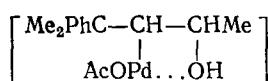
Позже появилась работа, в которой исследовалась кинетика переноса метильной группы от метилкобаламина к палладию(II) в отсутствие какого-либо органического субстрата³⁹. Продуктами реакции являлись аквакобаламин, металлический палладий и хлористый метил. Обсуждая механизм реакции, авторы также предполагают промежуточное образование σ -метилпалладиевого комплекса в результате электрофильной атаки Pd^{2+} по атому углерода, связанному с кобальтом.

При исследовании арилирования и карбоалкоксилирования олефинов палладийорганическими соединениями были определены факторы, от которых зависит направление присоединения органической группы к олефину^{40, 41}. Оказалось, что в основном механизм реакции определяется стерическими факторами, а именно, большая органическая группа преимущественно присоединяется к менее замещенному атому углерода при двойной связи, а палладий, соответственно, к более замещенному. В том случае, когда стерические и электронные факторы действуют в одном направлении, реакция становится довольно селективной. Например, при метилировании стирола «метилпалладийacetатом» получается 95% *транс*- β -метилстирола, около 3% *цис*-изомера и только 2% α -метилстирола. При арилировании пропилена действие стерических и электронных факторов противоположно. Главное направление замещения в этом случае определяют стерические эффекты:

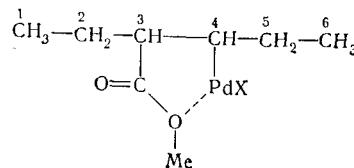


Однако соотношение выходов продуктов свидетельствует о том, что влияние электронных эффектов проявляется все же достаточно отчетливо.

В случаях, когда возможно образование хелатного интермедиата, это оказывает существенное влияние на направление рассматриваемых реакций. Этот эффект наблюдается в уже обсуждавшейся нами реакции арилирования аллиловых спиртов⁸. Присоединение фенильной группы к ним происходит преимущественно по концевому углеродному атому при двойной связи спирта. Этого нельзя объяснить ни электронными, ни стерическими эффектами. По-видимому, направление присоединения в этом случае обусловлено возможностью образования четырехчленного цикла

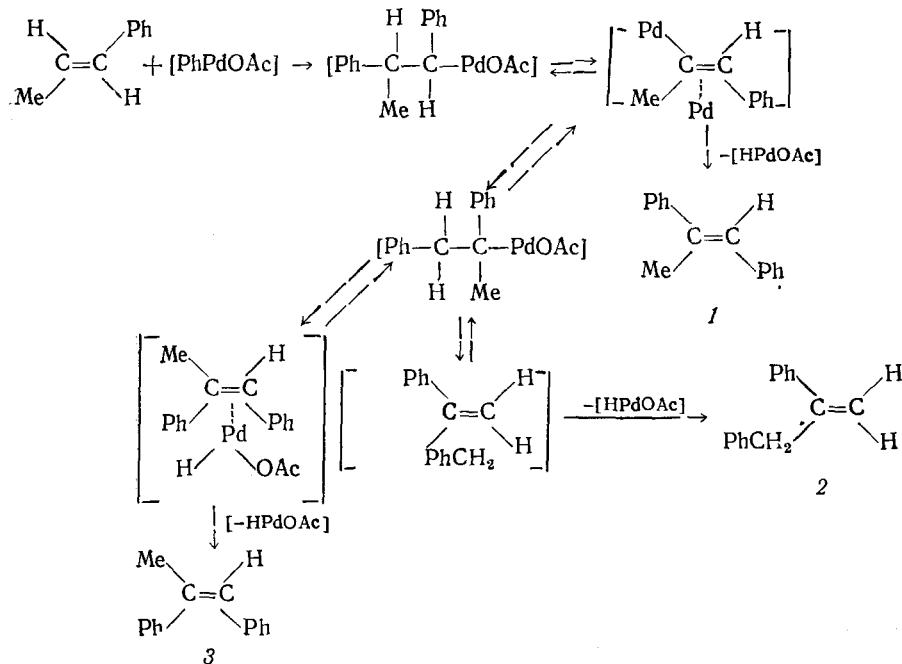


в промежуточном палладийорганическом соединении. Этот же эффект проявляется при карбометоксилировании циклических олефинов, и олефинов с внутренней двойной связью, приводящем к преимущественному замещению в аллильное положение. Например, в случае карбометоксилирования *транс*-гексена-3 возможно образование такого хелатного интермедиата:



Очевидно, что *цик*-элиминирование гидрида из положения 3 в этом комплексе произойти не может.

Идентификация продуктов, полученных при взаимодействии «фенил-палладийацетата» с *транс*-1-фенил-1-пропеном позволила получить информацию о стереохимии реакции:

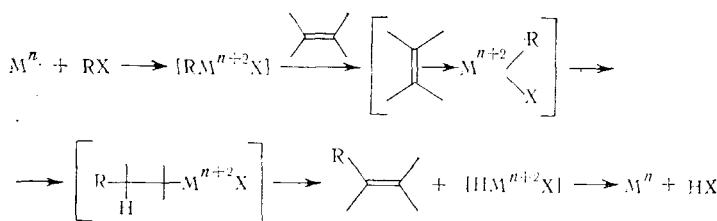


В результате реакции образуется смесь олефинов с общим выходом, близким к количественному. Основным продуктом является *транс*-1,2-дифенил-1-пропен (1) — 98%; кроме того, получаются 2,3-дифенил-1-пропен (2) — 0,5%, и только следы *цис*-1,2-дифенил-1-пропена (3). Получение *транс*-изомера соответствует механизму *цис*-присоединения [PhPdOAc] к пропенилбензолу с *цис*-элиминированием [HPdOAc]. Преимущественное образование *транс*-1,2-дифенил-1-пропена можно было бы объяснить и с помощью механизма *транс*-присоединения — *транс*-отщепления. Однако это кажется маловероятным^{3, 40, 41}, так как в этом случае реакция должна протекать межмолекулярно, а не во внутренней координационной сфере палладия.

На селективность реакций замещения винильного атома водорода олефинов существенное влияние оказывает природа аниона в исходном комплексе палладия. Селективность увеличивается при замене хлор-аниона на ацетат^{40, 42, 43}. Было установлено, что использование хлоридов вызывает изомеризацию олефинов (как миграцию двойной связи, так и *цис*-*транс*-изомеризацию). Вероятно, это можно объяснить большей устойчивостью комплекса [HPdCl] по сравнению с [HPdOAc]. Гидридный комплекс [HPdCl], по-видимому, успевает несколько раз присоединяться по двойной связи и отщепиться прежде, чем распадается на Pd(0) и HX. Такая частичная обратимость отщепления гидрида приводит к снижению селективности, а именно к увеличению выхода термодинамически более устойчивого изомера.

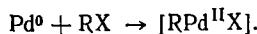
III. АЛКИЛИРОВАНИЕ И АРИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ VIII ГРУППЫ

В работах последних лет показано, что донорами алкильных и арильных групп в реакциях замещения олефинов с помощью соединений переходных металлов могут служить не только металлоорганические соединения, но и чисто органические реагенты, в частности, органические галогенпроизводные. Принципиальная возможность осуществления подобных реакций основана на способности металлов в низкой степени окисления вступать в реакции окислительного присоединения, и на способности образующегося при этом комплекса взаимодействовать с олефином:

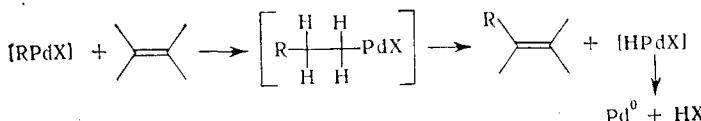


В настоящее время осуществлены катализитические реакции замещения винильного атома водорода олефинов арил-, бензил- и стирилгалогенидами с помощью палладия^{44, 45, 46}. Реакции проводятся в метаноле^{44, 45}, либо без растворителя⁴⁶ при 100° и атмосферном давлении. Активными катализаторами являются нульвалентный палладий и соли палладия(II). По-видимому, в последнем случае реакция начинается с восстановления Pd(II) в Pd(0) под действием олефина или метанола. Затем происходит окислительное присоединение органического галогенпроизводного к нульвалентному палладию. Наблюдаемая скорость реакции определя-

ется скоростью этой стадии. Реакционная способность арилгалогенидов изменяется в таком порядке: $\text{PhI} > \text{PhBr} \gg \text{PhCl}$, что соответствует изменению энергии связи углерода с атомом галогена. В результате этого взаимодействия образуется σ -палладийорганический комплекс:



Дальнейшее взаимодействие этого комплекса с олефином приводит к получению замещенного олефина и неустойчивого гидрида палладия:



Нульвалентный палладий вовлекается в следующий реакционный цикл.

Накопление HX в реакционной среде оказывает ингибирующее действие на ход реакции. Дело в том, что σ -комплекс $[\text{RPdX}]$ неустойчив к действию кислоты; он способен расщепляться на RH и PdX_2 . Кроме того, кислая среда способствует реакции гидрирования олефинов. Поэтому для связывания HX добавляют различные основания: ацетат и бензоат калия, пиридин, триэтиламин^{44, 45}, три-*n*-бутиламин⁴⁶.

Эти реакции применимы к различным замещенным олефинам, содержащим нитро-, метокси- и карбометоксигруппы. В случае олефинов, имеющих метиленовую группу по соседству с двойной связью выходы продуктов реакций относительно низки⁴⁶. Это можно объяснить образованием π -аллильных комплексов таких олефинов с катализаторами.

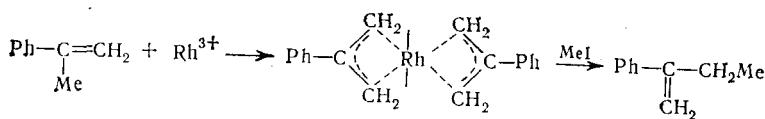
Эти реакции имеют не только преимущества по сравнению с арилированием, бензилированием и стирилированием металлоорганическими производными, но и некоторые ограничения, а именно: продукты реакции обычно представляют собой смесь геометрических изомеров, причем изомеризация продуктов происходит внутримолекулярно, возможно через π -комплекс гидрида палладия с олефином. В пользу этого говорит тот факт, что ни один из исходных олефинов не изомеризуется в условиях реакции. Поскольку реакция происходит при повышенной температуре, становится заметной миграция двойной связи. Кроме того, в реакции нельзя использовать исходные вещества, чувствительные к действию оснований. Видимо, этим объясняется неудача попыток алкилировать олефины алкилгалогенидами в этих условиях.

Метилировать олефины иодистым метилом удалось в другой системе, при использовании соединений родия⁴⁷. Метилирование стирола, линейных концевых олефинов и циклогексена было осуществлено при совместном действии иодистого или хлористого метила или тетраметиламмонийиодида и треххлористого родия в присутствии восстановителя. Восстановителем служат первичные и вторичные спирты, а также двухвалентное олово. Для связывания HX в этой реакции добавляют слабые основания типа DMF и MeCN . Реакции проводят при температуре 100—160° при использовании избытка олефина. Метилированные олефины образуются со стехиометрическими выходами.

По-видимому, активной частицей в реакции является комплекс одновалентного родия, который вступает в реакцию окислительного присоединения MeI . Однако этот комплекс нестабилен и частично превращается в условиях реакции в $\text{Rh}(0)$, который, как оказалось, не способен переносить органическую группу на олефин. Это обстоятельство осложняет осуществление катализитического процесса.

Наряду с монометилированными олефинами в ряде случаев наблюдалось образование небольших количеств дважды метилированных оле-

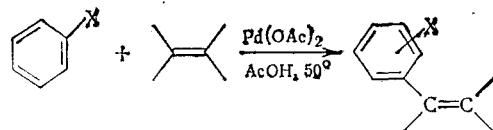
финов. Их образование можно объяснить последующим метилированием π -аллильного комплекса родия с монозамещенным олефином:



IV. АРИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

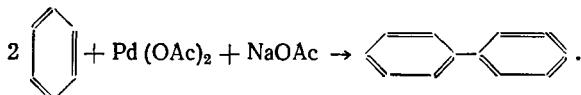
Появившиеся в 1967 г. сообщения Фудживара и сотр.^{42, 48, 49} о реакции олефинов с производными бензола в присутствии солей палладия (II) положили начало целой серии работ по синтезу замещенных олефинов при использовании в качестве арилирующих агентов разнообразных ароматических соединений.

В результате взаимодействия производных бензола, олефина и ацетата палладия образуются арилзамещенные олефины^{42, 48, 47}:

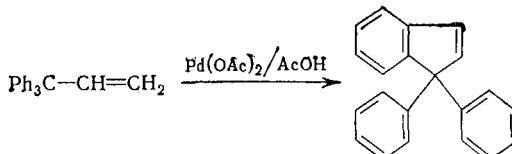


Реакции проводят с эквивалентными количествами олефина и ацетата палладия в большом избытке ароматического соединения в присутствии уксусной кислоты. Без кислоты реакция не идет. Выход продуктов арилирования составляет от 10 до 90%, при реакции выделяется металлический палладий. Добавление в реакционную смесь ацетатов серебра и меди⁵⁰ или проведение реакции под давлением кислорода^{51, 52} позволяет сделать ее катализитической за счет регенерации Pd(II).

Следует отметить, что параллельно с арилированием олефинов происходит и реакция сдвоивания ароматических радикалов. Добавление нуклеофилов делает эту реакцию преобразующей и позволяет использовать ее для синтеза биарильных соединений⁵²⁻⁶¹:

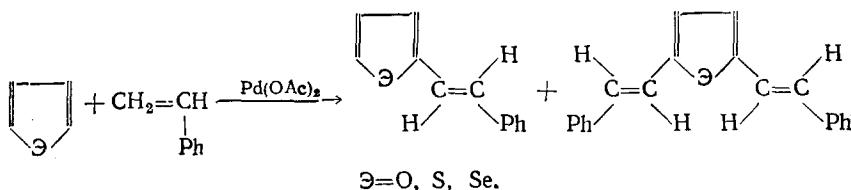


С помощью палладия (II) возможно осуществить и внутримолекулярное ароматическое замещение⁶². Так, при взаимодействии олефинов $\text{Ph}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($\text{R}=\text{Ph, Me}$) с ацетатом палладия в уксусной кислоте при 80° образуются соответствующие 1,1-дизамещенные индены:



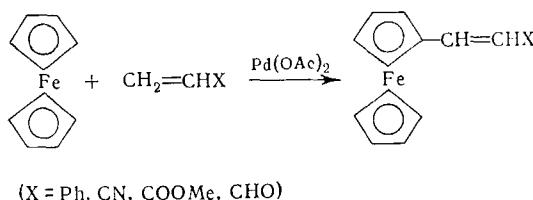
Наряду с производными бензола активными арилирующими агентами оказались и другие соединения, обладающие ароматическими свойствами — гетероциклы^{53, 55} и ферроцен⁶⁴⁻⁶⁶. Было показано, что фуран, тиофен, сelenофен, N-метилпиррон и транс-2-стирилфуран с хорошими

выходами арилируют олефины, причем наряду сmonoарилированными образуются и дизамещенные производные:

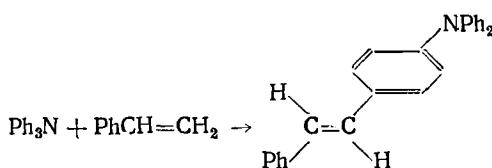


Авторы считают, что реакция происходит в две стадии: на первой стадии образуются монозамещенные продукты, а на второй происходит дальнейшее алкенилирование. Этого не наблюдается в случае взаимодействия бензоидных ароматических соединений с олефинами⁴⁸. Замещение в гетероциклах происходит, в основном, в положения 2 и 5. Это соответствует обычной ориентации при электрофильном замещении в этих гетероциклах.

Ферроцен реагирует с различными олефинами в присутствии ацетата палладия с образованием алкенилферроценов⁶⁴⁻⁶⁶. Реакционная способность олефинов значительно повышается под влиянием электронодонорных групп.



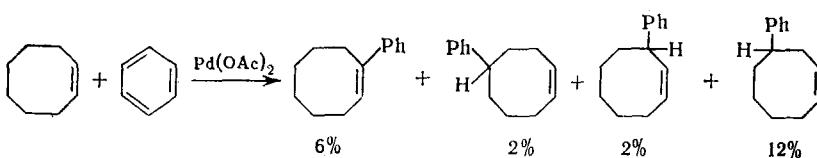
Интересным примером получения функционально замещенных соединений с двойной связью является арилирование олефинов триариламиналами²⁴. При взаимодействии со стиролом образуется *транс*-*p*-дифениламиностильбен:



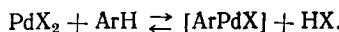
Таким образом, имеется существенное различие в поведении Ar_3N , как арилирующего агента, по сравнению с Ar_3E , где $\text{E}=\text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$; в случае последних образуются стильбены, не содержащие гетероатома (см. стр. 1219). Очевидно, эта разница обусловлена большей прочностью связи $\text{C}-\text{N}$, чем связей углерода с другими элементами группы VA.

К несимметричным олефинам арильная группа присоединяется предпочтительно по наименее замещенному атому углерода при двойной связи, по-видимому, вследствие стерических затруднений, создаваемых заместителями⁶⁷.

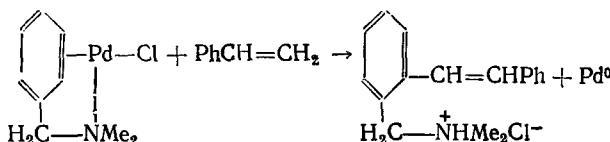
В отличие от ациклических олефинов, циклоолефины образуют смесь изомерных продуктов арилирования⁶⁸:



По-видимому, начальной стадией арилирования олефинов является образование σ -палладийорганического соединения в результате прямого палладирования бензольного кольца⁴³:

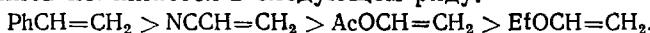


В пользу этого говорят данные Цужи⁴⁹ об образовании арилированного продукта при взаимодействии устойчивого σ -арильного комплекса палладия со стиролом:



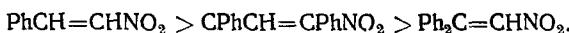
Природа заместителей, присутствующих в ароматической системе, оказывает существенное влияние на направление замещения в бензольном кольце. Электронодонорные группы, например, алкильные, направляют замещение в *o*- и *p*-положение, электроноакцепторные (нитро-группа) — в *t*-положение, хлорбензол дает смесь изомерных продуктов со значительным содержанием каждого изомера⁷⁰. Однако, природа заместителя почти не влияет на реакционную способность ароматического соединения.

В то же время, присутствие полярных групп в олефине сильно сказывается на выходах арилированных продуктов⁷¹. Реакционная способность олефинов понижается в следующем ряду:

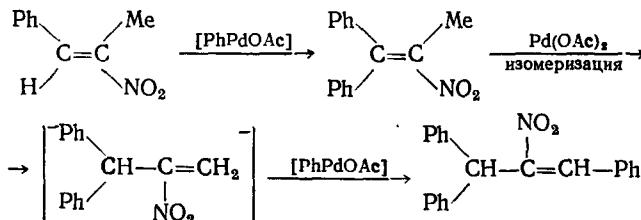


При арилировании гетероциклическими ароматическими соединениями также наблюдается ингибирующее действие электронодонорных заместителей в олефине³¹.

Реакционная способность нитроолефинов изменяется следующим образом⁷²:



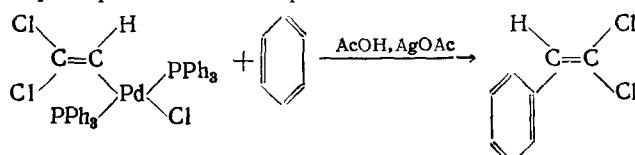
Следует отметить, что реакция фенилирования β -метил- β -нитростирола не останавливается на стадии образованияmonoарилированного продукта, а приводит к олефину с двумя дополнительными арильными группами⁷³.



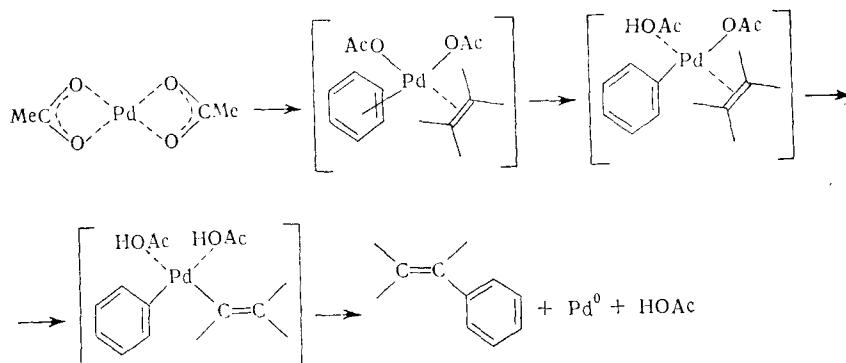
Отсутствие влияния природы заместителей в ароматической системе на скорость реакции арилирования указывает на то, что вероятно, стадия образования σ -арильного комплекса палладия не является лимитирующей. С другой стороны, сильное влияние заместителей в олефине дает

основание считать медленной стадией взаимодействие олефина с палладием. Однако, вопрос о лимитирующей стадии остается спорным. Так, в работе ⁷⁴ стадией, определяющей скорость, считают образование σ -арилпалладиевого комплекса. Это утверждение основано на изучении изотопного эффекта в реакции арилирования олефинов дейтеробензолом в присутствии ацетата палладия.

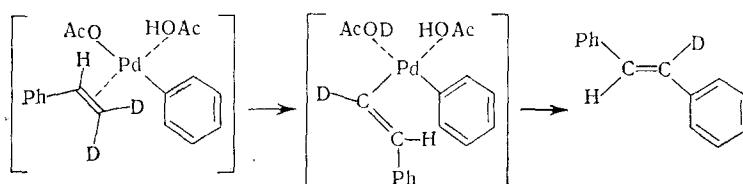
Авторы работы ⁷¹ предположили, что в арилировании ненасыщенных систем принимают участие, наряду с σ -арилпалладиевыми, и σ -алкенилпалладиевые комплексы. Это подтверждается реакцией устойчивого σ -винилпалладиевого комплекса с бензолом или толуолом, приводящей к получению арилированного олефина ⁷⁵:



Таким образом, механизм рассматриваемых реакций может быть представлен следующей схемой ⁷¹



Действительно, изучение арилирования олефинов в присутствии палладия с применением изотопов показало, что в этой реакции, в отличие от окисления олефинов, не происходит гидридный сдвиг ^{76, 77}.



Аналогичное исследование показало, что арилирование олефинов гетероциклическими ароматическими соединениями также происходит без гидридного сдвига ³³. В то же время механизм ферроценилирования ненасыщенных соединений включает стадию гидридного перемещения ⁶⁶.

Описанные методы алкилирования и арилирования олефинов существуют всего несколько лет, тем не менее уже сейчас они представляют значительный промышленный интерес. Кроме того, исследование этих реакций дает интересную информацию о роли π - и σ -металлоорганических соединений в гомогенном катализе.

ЛИТЕРАТУРА

- С. Т. Иоффе, А. Н. Несмеянов, Методы элементоорганической химии, «Наука», М., 1963.
- О. Н. Темкин, Р. М. Флид, Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов, «Наука», М., 1968.
- И. И. Моисеев, π-Комплексы в жидкокомплексном окислении олефинов, «Наука», М., 1970.
- И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, 133, 377 (1960).
- И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, Я. К. Сыркин, ДАН, 153, 140 (1963).
- И. И. Моисеев, М. Н. Варгафтик, ДАН, 166, 370 (1966).
- R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 90, 5518 (1968).
- R. F. Heck, Там же, 90, 5526 (1968).
- R. F. Heck, Там же, 90, 5531 (1968).
- R. F. Heck, Там же, 90, 5535 (1968).
- R. F. Heck, Там же, 90, 5538 (1968).
- R. F. Heck, Там же, 90, 5542 (1968).
- J. B. Wilford, P. M. Treichel, F. G. A. Stone, Proc. Chem. Soc., 1963, 218.
- R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 85, 3116 (1963).
- N. Garty, M. Michman, J. Organomet. Chem., 36, 391 (1972).
- M. Michman, M. Balog, Там же, 31, 395 (1971).
- L. Farady, L. Bencze, L. Marco, Там же, 17, 107 (1969).
- R. J. P. Corriveau, J. P. Masse, Chem. Commun., 1972, 144.
- S. Uemura, J. Ikeda, K. Ichikawa, Там же, 1971, 390.
- H. Felkin, G. Swierczewski, Tetrahedron Letters, 1972, 1433.
- И. С. Ахрем, Н. М. Чистовалова, М. Е. Вольпин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1868.
- I. S. Akhrem, N. M. Chistovalova, E. J. Mysov, M. E. Vol'pin, J. Organomet. Chem., 72, 163 (1974).
- K. Kikukawa, T. Yamane, M. Takagi, T. Matsuda, Chem. Commun., 1972, 695.
- R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, Bull. Chem. Soc., Japan, 46, 2910 (1973).
- M. E. Вольпин, И. Я. Левитин, Л. Г. Волкова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 1124.
- M. E. Vol'pin, L. G. Volkova, I. Ya. Levitin, N. N. Boronina, A. M. Yurkevich, Chem. Commun., 1971, 849.
- M. E. Vol'pin, R. Taube, H. Dreves, L. G. Volkova, I. Ya. Levitin, T. M. Ushakowa, J. Organomet. Chem., 39, c79 (1972).
- R. F. Heck, Там же, 37, 389 (1972).
- A. Kasahara, T. Izumi, G. Saito, M. Jodono, R. Saito, Y. Goto, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 895 (1972).
- R. F. Heck, J. Organomet. Chem., 33, 399 (1971).
- L. S. Hegedus, E. L. Waterman, J. Catlin, J. Am. Chem. Soc., 94, 7155 (1972).
- J. Kim, T. Ukita, T. Kwan, Tetrahedron Letters, 1972, 3079.
- A. Kasahara, T. Izumi, M. Jodono, R. Saito, T. Takeda, T. Sugawara, Bull. Chem. Soc. Japan, 46, 1220 (1973).
- A. Kasahara, T. Izumi, Там же, 45, 1256 (1972).
- R. F. Heck, J. Am. Chem. Soc., 94, 2712 (1972).
- A. Kasahara, T. Izumi, S. Ohnishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 951 (1972).
- T. Izumi, T. Iino, A. Kasahara, Там же, 46, 2251 (1973).
- M. E. Вольпин, А. М. Юркевич, Л. Г. Волкова, Е. Г. Чайсер, И. П. Рудакова, И. Я. Левитин, Е. М. Тачкова, Т. М. Ушакова, ЖХХ, 45, 164 (1975).
- W. M. Scovell, J. Am. Chem. Soc., 96, 3451 (1974).
- R. F. Heck, Там же, 91, 6707 (1969).
- R. F. Heck, Там же, 93, 6896 (1971).
- Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, Tetrahedron Letters, 1968, 633.
- Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, Там же, 1968, 3863.
- T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 581 (1971).
- K. Mori, T. Mizoroki, A. Ozaki, Там же, 46, 1505 (1973).
- R. F. Heck, J. P. Nolly, J. Org. Chem., 37, 2320 (1972).
- M. E. Вольпин, И. Я. Левитин, Л. Г. Волкова, А. Л. Сиган, Т. М. Ушакова, Изв. АН СССР, сер. хим., 1973, 1205.
- I. Moritani, Y. Fujiwara, Tetrahedron Letters, 1967, 1119.
- Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, Tetrahedron, 24, 4819 (1967).
- Y. Fujiwara, I. Moritani, M. Matsuda, S. Teranishi, Tetrahedron Letters, 1968, 3863.
- R. S. Shue, J. Catal., 26, 112 (1972).
- R. S. Shue, Chem. Commun., 1971, 1510.
- R. van Helden, G. Verberg, Rec. Trav. Chim., 84, 1263 (1963).
- J. M. Davidson, C. Triggs, Chem. Ind., 1966, 457.
- J. M. Davidson, C. Triggs, Там же, 1967, 1361.

56. J. M. Davidson, C. Triggs, *J. Chem. Soc. (A)*, 1968, 1324.
 57. J. M. Davidson, C. Triggs, Там же, 1968, 1331.
 58. S. Nishimura, T. Sakakibara, Y. Odaira, *Chem. Commun.*, 1969, 313.
 59. J. Fujiwara, I. Moritani, K. Ikeda, R. Tanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 43, 863 (1970).
 60. P. M. Henry, *J. Org. Chem.*, 36, 1886 (1971).
 61. T. Sakakibara, S. Nishimura, K. Kimura, I. Minato, I. Odaira, Там же, 35, 3884 (1970).
 62. A. J. Bingham, L. K. Dyall, R. O. C. Norman, C. B. Tomas, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 1879.
 63. R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 663 (1973).
 64. R. Asano, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *Chem. Commun.*, 1970, 1293.
 65. R. Asano, I. Moritani, A. Sonoda, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *J. Chem. Soc. (C)*, 1971, 3691.
 66. A. Kasahara, T. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 665 (1973).
 67. Y. Fujiwara, I. Moritani, R. Asano, S. Teranishi, *Tetrahedron Letters*, 1968, 6015.
 68. I. Moritani, M. Yamamura, A. Sonoda, S. Teranishi, Y. Fujiwara, *J. Chem. Soc. (C)*, 1973, 203.
 69. J. Tsuji, *Acc. Chem. Res.*, 2, 144 (1969).
 70. Y. Fujiwara, I. Moritani, S. Danno, R. Asano, S. Teranishi, H. Tanaka, *Tetrahedron*, 25, 4815 (1969).
 71. S. Danno, I. Moritani, Y. Fujiwara, Там же, 25, 4819 (1969).
 72. K. Yamamura, S. Watarai, T. Kinugasa, *Chem. Lett.*, 1973, 91.
 73. K. Yamamura, S. Watarai, T. Kinugasa, *Tetrahedron Letters*, 1972, 2829.
 74. R. S. Shue, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 7116 (1971).
 75. I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Danno, *J. Organomet. Chem.*, 27, 279 (1971).
 76. S. Danno, I. Moritani, Y. Fujiwara, S. Teranishi, *J. Chem. Soc. (B)*, 1971, 196.
 77. S. Danno, I. Moritani, Y. Fujiwara, *Chem. Commun.*, 1970, 610.

Ин-т элементоорганических соединений
 АН СССР, Москва