

УДК 541.49

ОКСАЛЛИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Виноградов М. Г., Ковалев И. П., Никишин Г. И.

Обзор посвящен новым методам синтеза карбонильных и других кислородсодержащих соединений с участием оксаллильных комплексов переходных металлов.

Библиография — 180 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

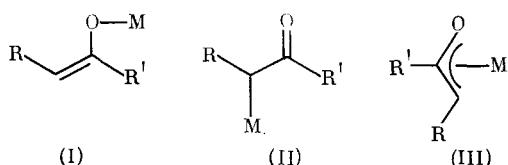
I. Введение	1979
II. Общая характеристика оксаллильных комплексов и способы их получения	1979
III. Реакции с участием оксаллильных комплексов	1981

I. ВВЕДЕНИЕ

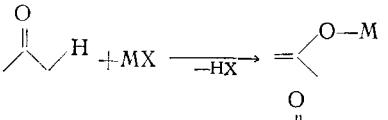
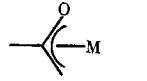
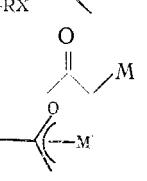
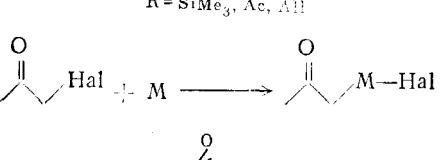
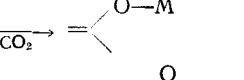
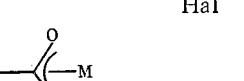
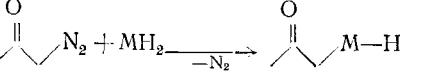
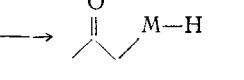
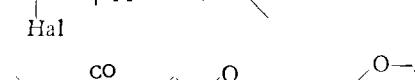
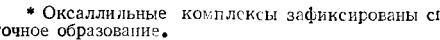
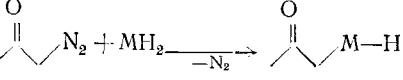
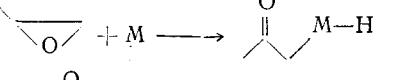
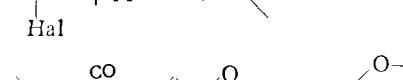
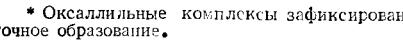
Аллильные соединения металлов — один из наиболее хорошо изученных классов металлогорганических соединений. Использованию аллильных комплексов в синтезе посвящено большое число обзорных статей и монографий. Близкие им по строению металлоксаллильные комплексы, в которых один из атомов углерода аллильной системы заменен на кислород, исследованы в значительно меньшей степени. Вместе с тем, постоянно растущий в последние 5—10 лет интерес к использованию оксаллильных комплексов в органическом синтезе и металлокомплексном катализе делает необходимым обобщение имеющихся в этой области разрозненных литературных данных. Настоящий обзор является первой обобщающей работой по использованию оксаллильных комплексов переходных металлов в органическом синтезе.

II. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКСАЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ
И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Оксаллильные комплексы могут существовать в трех формах: а) енолыты, имеющие σ -связь кислород — металл (I); б) 2-оксоалкильные производные металлов, имеющие σ -связь углерод — металл (II); в) π -оксаллильные комплексы (III):



Существование оксаллильных комплексов в той или другой форме определяется природой как самого металла, так и связанных с ним лигандов. В растворах может существовать равновесие между вышеприведенными формами, аналогичное равновесию между σ - и π -аллильными структурами аллильных комплексов [1]. Например, описан переход в мягких условиях σ -оксаллильного (II) комплекса Fe в π -оксаллильный (III) [2]. Поскольку многие оксаллильные комплексы являются активными интермедиатами в химических реакциях, они не всегда могут быть выделены или идентифицированы в растворе спектральными методами. В этом случае об их промежуточном образовании можно судить по строению продуктов реакции или на основании кинетических данных.

Реакция	Ссылки
	M = Fe [9*], Ti [10]
	M = Pd [3*, 4*, 5*], Pt [7, 8*], Au [11]
	M = Pd [6*]
	M = Pd [13], Fe [14*], Cu [14*], Sn [18], Ag [15*], Ti [16*]
	M = Pd [13], Sn [17, 18], Au [19]
	M = Pd [12]
	M = Fe [20, 21]
	M = Fe [2]
	M = Cu [22], Pd [23*]
	M = Os [25]
	M = Pd [24]
	M = Os [25]
	M = Fe [26, 27], Os [25], Mo [28, 29], W [29, 30*], Co [31-38]
	M = Ir [39, 40], Rh [80], Pd [40], Pt [40]
	M = Ta [41], Nb [41], Ti [42]
	M = Zr [43, 44, 47, 48], U [45], Th [45], Ta [46]

* Оксаллильные комплексы зафиксированы спектральными методами или предполагается их промежуточное образование.

Металлоксалильные комплексы могут быть получены (чаще всего *in situ*) различными методами, которые суммированы в табл. 1.

Наиболее часто для получения оксалильных комплексов применяют эфиры енолов, α -галоген-, α -диазо-, β -карбоксизамещенные и α,β -непредельные карбонильные соединения. Кроме того, они могут быть получены из эпоксидов, хлорангидридов кислот, ацильных или алкильных комплексов металлов. Ссылки, приведенные в табл. 1, относятся, в основном к работам, в которых сообщается о выделении оксалильных комплексов и имеются данные об их строении.

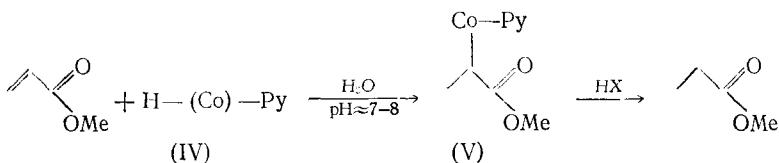
III. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОКСАЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. Реакции без образования новых связей C—C

а) Гидрирование.

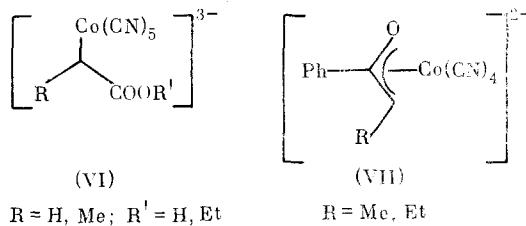
Гидридные и другие комплексы молибдена [28], железа [49], кобальта [32, 50, 51], рутения [52], родия [53], осмия [25], иридия [54] были использованы как реагенты или катализаторы для восстановления двойной связи в α,β -непредельных карбонильных соединениях. Как правило, восстановление протекает в мягких условиях ($20-65^\circ$) при нормальном давлении водорода с высоким выходом насыщенного карбонильного соединения.

При гидрировании промежуточно образуются металлоксалильные комплексы, что было показано, например, при взаимодействии Cr_2MoH_2 с эфирами малеиновой, фумаровой и акриловой кислот [28], а также гидридного производного кобалоксима (IV) с метилакрилатом [51]:



Комплекс кобальта (V) был выделен, изучены его термическая стабильность и химические свойства [51]. Металлоксалильные комплексы подобного типа являются моделями активных интермедиатов в ферментативных реакциях с участием кофермента B_{12} [35].

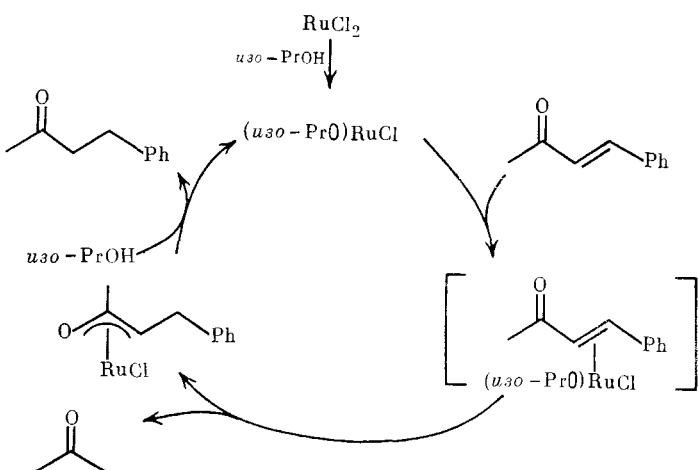
В присутствии водорода гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений протекает как каталитическая реакция. В качестве катализаторов часто используются карбонилы кобальта [55] или $\text{Na}_2\text{Co}(\text{CN})_5$ [31, 51, 56, 57]. В этих реакциях спектрально зафиксированы промежуточные комплексы (VI) [31] и (VII) [51]:



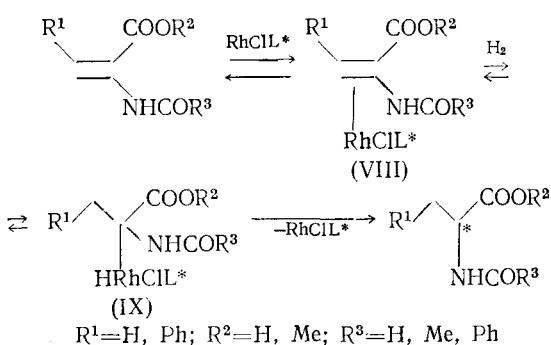
Для катализитического восстановления α,β -непредельных карбонильных соединений были использованы также рутениевые катализаторы, например, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ при 180° в среде первичного или вторичного спирта (схема 1, фосфиновые лиганды не указаны). Катализитический выход продуктов гидрирования $10^4 - 10^5\%$ [52].

Аналогично с высоким катализитическим выходом протекает восстановление α,β -ненасыщенных кетонов в присутствии комплексов IrXL_n ($X=\text{Cl}, \text{I}, \text{ClO}_4$; $L=o\text{-фенантролин, бипиридин, замещенные бипиридины}$) и KOH в среде этанола [54].

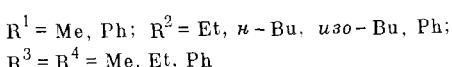
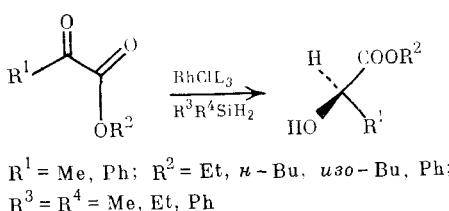
Схема 1



Восстановление прохиральных олефинов, катализируемое комплексами Rh с хирамиальными фосфиновыми лигандами, протекает стереоселективно и приводит к образованию (*R*)- или (*S*)-замещенных эфиров α -аминокислот с оптической чистотой 85—89% [53, 58, 59]. Промежуточно образующиеся комплексы (VIII) и (IX) выделены и охарактеризованы [53, 59].



Восстановление эфиров α -кетокислот силанами, катализируемое комплексами Rh с хирамиальными лигандами, например, (*R*)-(+)—бензилметилфенилфосфином, позволяет получать (*R*)-лактаты с оптической чистотой 30—85% [60]. Механизм этой реакции, вероятно, сходен с приведенным выше.

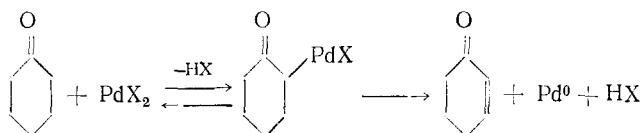


б) Дегидрирование.

С помощью комплексов металлов может быть осуществлено α,β -дегидрирование карбонильных соединений. Для этой цели применяются, как правило, соединения Pd (II): PdCl_2 [3, 4, 12], $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ [61], $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ [4, 5, 12], $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2\text{AgOTf}$ [62], $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ [23], $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [12, 63, 64], $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{-dppe}$ [65—67]¹. Дегидрирование протекает через стадию образования оксалильных комплексов палладия (II),

¹ $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$, dppe-дифенилфосфиноэтан.

которые в ряде случаев были выделены и охарактеризованы [12].

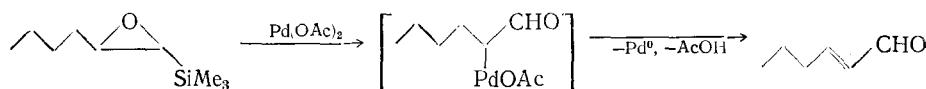


Реакционная способность алифатических и циклоалифатических кетонов в реакции дегидрирования под действием $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ понижается в последовательности: циклогексанон > циклопентанон > циклооктанон > 2-гептанон \approx 4-гептанон, т. е. циклические кетоны более реакционноспособны, чем алифатические [4]. Бициклические кетоны дегидрируются хуже, чем моноциклические.

Окислительное декарбоксилирование солей β -кетокарбоновых кислот при их взаимодействии с $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ также приводит к α,β -ненасыщенные кетоны с выходом 50—95% [23].

Дегидрированием β -аминокетонов с помощью PdCl_2L_2 ($\text{L} = \text{MeCN}$) в присутствии NEt_3 синтезированы β -амино- α,β -ненасыщенные кетоны с выходом 50—95% [61].

Несколько необычный путь получения α,β -непредельных альдегидов и кетонов предложен в работе [63], исходя из α,β -эпоксисилиланов:



Кроме дегидрирования карбонильных соединений и их производных стехиометрическим количеством Pd(II) в последние годы разработаны катализитические варианты этой реакции (табл. 2). Наиболее простой из них — катализитическое дегидрирование кетонов с помощью системы $\text{Pd}(\text{OCOCF}_3)_2/\text{Cu}(\text{OCOCF}_3)_2/\text{O}_2$ [6]. Реакция может быть осуществлена как катализитическая также в присутствии метилаллилкарбоната, который выполняет роль окислителя по отношению к $\text{Pd}(0)$ (схема 2) [67, 68]. Метилаллилкарбонат в ходе реакции расходуется с образованием CO_2 и пропилена. В такой катализитической системе обычно применяют силиловые эфиры спиртов [67].

По аналогичному механизму α,β -ненасыщенные кетоны образуются из енолацетатов в присутствии метилаллилкарбоната [69], а также из аллиленолкарбонатов [67] и аллиловых эфиров β -кетокарбоновых кислот [66]. Во всех этих катализитических реакциях общими ключевыми интермедиатами являются смешанные аллилоксалильные комплексы $\text{Pd}(X)$ (см. схему 2).

Схема 2

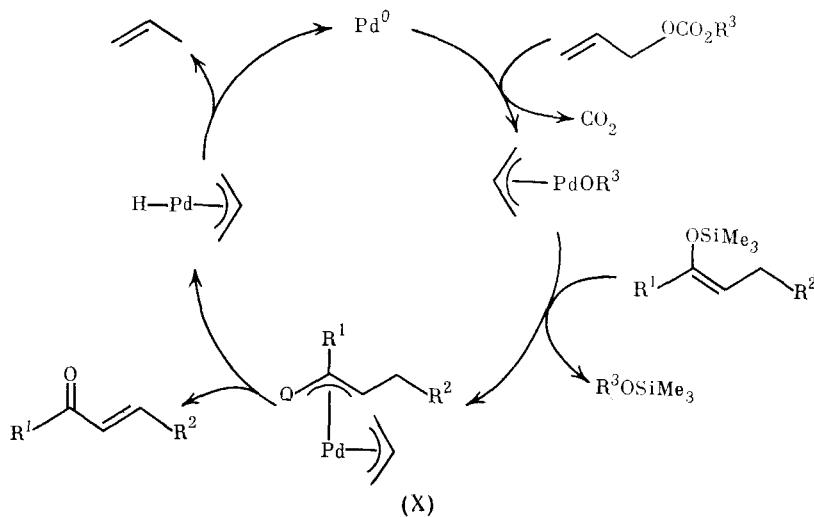


Таблица 2

Каталитическое дегидрирование карбонильных соединений и их производных в присутствии комплексов Pd *

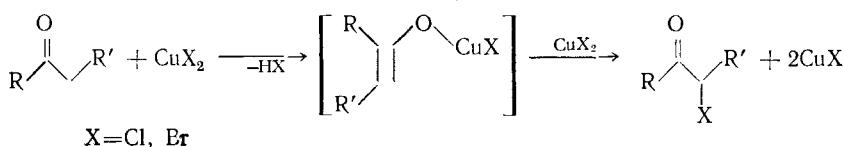
Исходное соединение	Катализическая система **	Растворитель, температура, °C	Продукт реакции	Выход на исходное соединение, %	Ссылки
	Pd(OAc)2, dppe, AMK	MeCN, 80		80	[67]
	»	»		74	[67]
	Pd(OAc)2, dppe	»		76	[66]
	»	диоксан, 100		57	[66]
	Pd(OOCF3)2, Cu(OOCF3)2, O2	20—25		85	[6]
	Pd(OAc)2, dppe	MeCN, 80		98	[65]
	Pd(OAc)2, dppe, AMK	PhCN, 190		69	[67]
	»	MeCN 80		78	[67]
	Pd(OAc)2, dppe, AMK, MeOSnBu3	»		70	[67]
	Pd(OAc)2, AMK	»		79	[64]
	»	»		70	[64]
	»	PhCN, 190		75	[64]

* [субстрат]/[Pd]=10—100.

** AMK — аллилметилкарбонат.

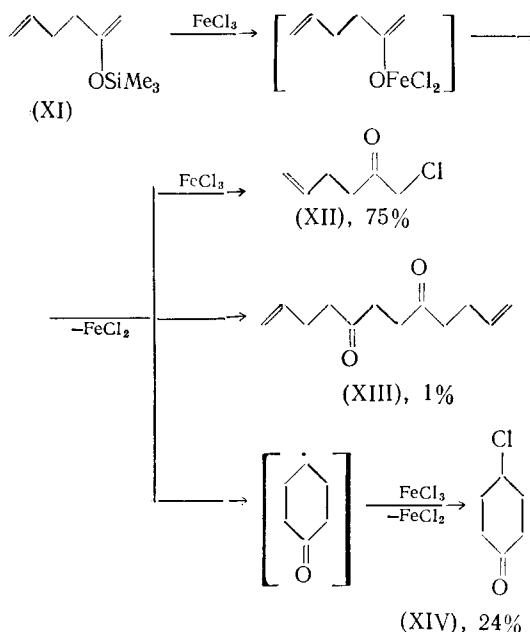
в) Галогенирование.

Для галогенирования карбонильных соединений (альдегидов, кетонов, сложных эфиров) применяются, как правило, соли Cu(II) и Fe(III). Образование α -галогенкарбонильного соединения при галогенировании солями меди происходит, вероятно, в результате согласованного восстановления двух ионов Cu(II) до Cu(I) [70].

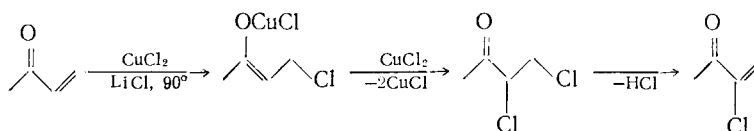


Относительная реакционная способность алифатических кетонов в реакции с CuCl_2 : 2,2-диметил-3-пентанон (0,05) < 3-метил-2-бутион (0,25) < 2-бутион (0,5) \approx 2-гексанон (0,5) < ацетон (1,0). Для циклоалканонов получен следующий ряд: циклобутанон (0,01) << цикlopентанон (0,38) < 2-метилциклогексанон (0,53) < 4-*трет*-бутилциклогексанон (0,94) < циклогексанон (1,0) [71].

α -Галогенкетоны получены также взаимодействием силиловых эфиров ёнов с CuCl_2 или FeCl_3 при 20° соответственно в ДМФА или MeCN (табл. 3). В присутствии FeCl_3 из эфира (XI) кроме основного продукта (XII) образуются также дикетон (XIII) и хлорциклогексанон (XIV), что может указывать на скрыторадикальный механизм хлорирования [14]:



Галогенирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений проходит с сохранением двойной связи по следующей предполагаемой схеме [70]:



Галогенирование эфиров ацетиленкарбоновых кислот хлоридом или бромидом меди приводит к эфирам α,β -дигалогензамещенных α,β -ненасыщенных кислот [72].

Таблица 3

Синтез α -хлоркетонов из соответствующих силиловых эфиров [14] *

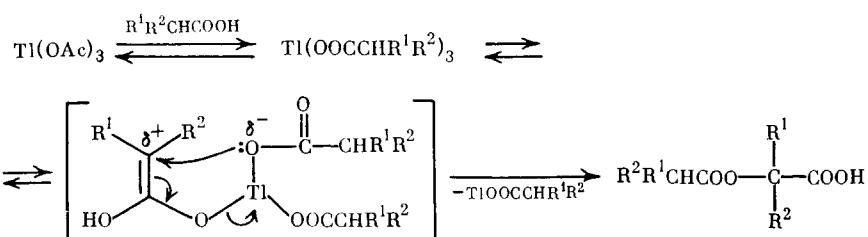
Хлорид металла	α -Хлоркетон	Выход, %
CuCl_2		65
CuCl_2		70
CuCl_2		58
CuCl_2		58
FeCl_3		76
CuCl_2		61

* Растворитель — ДМФА (CuCl_2) или $\text{MeCN}(\text{FeCl}_3)$; мольное отношение силиловый эфир/соль = 1: (2–3) для CuCl_2 и 1: (4–5) для FeCl_3 , температура реакции 20° .

г) Окисление

Окисление карбонильных соединений солями металлов может протекать по двум направлениям: с образованием α -функционализированных соединений или продуктов окислительного расщепления.

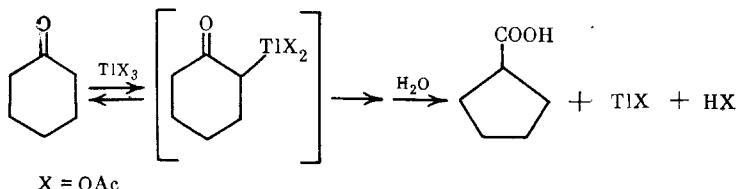
При нагревании карбоксилатов Tl(III) в избытке карбоновой кислоты (120 – 160°) происходит образование α -ацетоксизамещенных кислот [73] с выходом 65–96%, при этом Tl(III) восстанавливается до Tl(I) . Предложен механизм реакции, включающий образование енолятного комплекса:



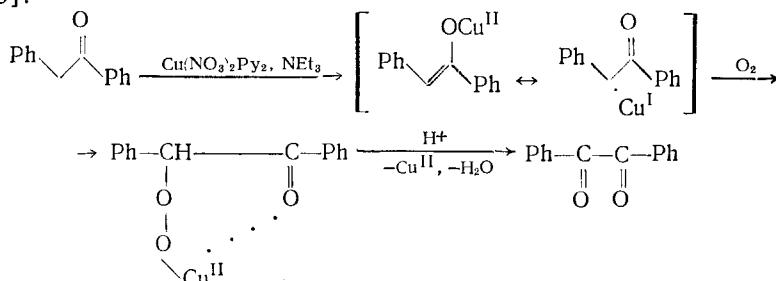
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, n-\text{Pr}, n-\text{Bu}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^1\text{R}^2 = (\text{CH}_2)_4$

Разветвленные карбоновые кислоты окисляются ацетатом Tl(III) хуже, чем кислоты нормального строения. Аналогично протекает реакция с использованием карбоксилатов ртути [74] и свинца [74].

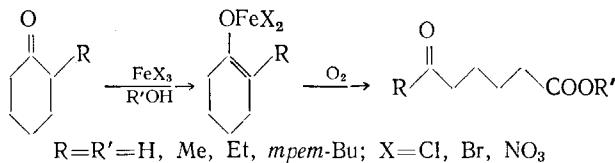
Окисление циклогексанона ионами Tl(III) приводит к образованию циклопентанкарбоновой кислоты [75]:



При окислении некоторых кетонов и сложных эфиров кислородом в присутствии катализаторов — меднопиридиновых комплексов — образуются α -дикетоны или эфиры α -кетокарбоновых кислот с выходом 40—70% [76—78]:



Окислением 2-алкилциклогексанонов или ацетатов соответствующих енолов кислородом при катализе солями Fe(III) (кетон/Fe(III)=20—50) в среде спирт — бензол при 60° получены алкиловые эфиры 6-кетокарбоновых кислот с выходом 65—95%. Реакция также протекает, вероятно, через промежуточное образование оксалильного комплекса Fe(III) [79]:



е) Изомеризация эпоксидов и других соединений

1,2-Эпоксины изомеризуются в карбонильные соединения в присутствии палладиевых, родиевых или рутениевых катализаторов (табл. 4). Механизм изомеризации (схема 3) изучен на примере катализа комплексами родия [80, 81]. Оксалильный комплекс (XV) ($R=\text{Me, Ph}$; $L=\text{PMe}_3$), промежуточно образующийся в результате окислительного присоединения эпоксида к ClRhL_3 , и последующего переноса β -водорода, выделен и охарактеризован [80]. Скорость изомеризации окиси *транс*-стильбена в фенилбензилкетон при катализе реакции комплексами

Схема 3

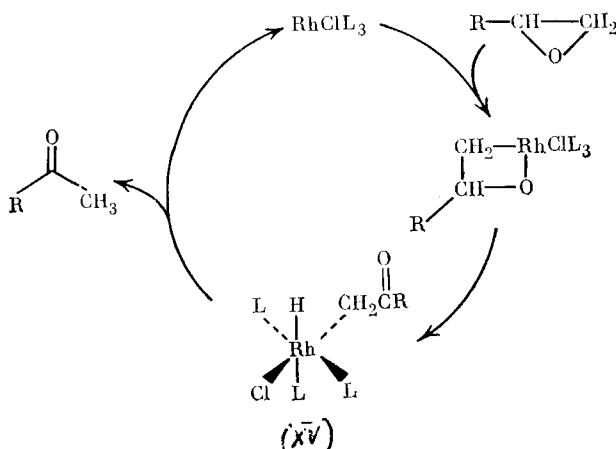


Таблица 4

Синтез карбонильных соединений и спиртов катализитической изомеризацией эпоксидов *

Эпоксид	Катализатор	Растворитель, температура, °C	Продукт	Выход продукта, моль на моль комплекса	Ссылки
	RhCl(PMe ₃) ₂	—, 70		85	[80]
	»	—, 25		12	[80]
	RhCl(PPh ₃) ₃	1-метилнафталин, 210		43	[81]
	Pd(PPh ₃) ₄	толуол, 140		16	[83]
	»	толуол, 80		30	[83]
	»	толуол, 140		10,4	[83]
	»	Et ₂ O, 0		150	[84]
	»	бензол, 110		135	[84]
	»	Et ₂ O, 60		800	[84]
	»	TГФ, 50		180	[84]

* В приведенных примерах конверсия эпоксидов ~85–95%, выход продукта на превращенный эпоксид ~100%.

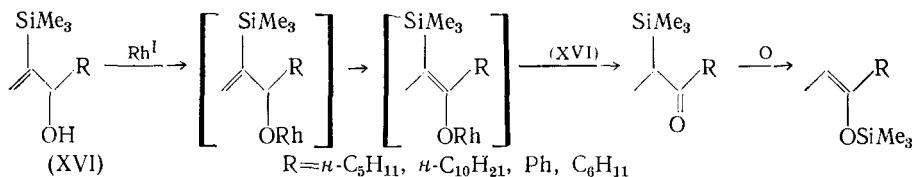
(n-XC₆H₄P)₃RhCl увеличивается в следующем ряду заместителей (X): Cl < H < Me < OMe.

Фосфиновые комплексы рутения [82] — менее эффективные катализаторы изомеризации, чем комплексы родия.

Изомеризация α -кетоэпоксидов, катализируемая Pd(PPh₃)₄ приводит к 1,3-дикетонам [83], а изомеризация моноэпоксидов 1,3-диенов с использованием того же катализатора дает, в зависимости от строения эпоксида, либо замещенные аллиловые спирты, либо β,γ -ненасыщенные карбонильные соединения [84].

Изомеризация фенилзамещенных эпоксидов в присутствии Fe(CO)₅ является стехиометрической реакцией и протекает только под действием УФ-облучения [85].

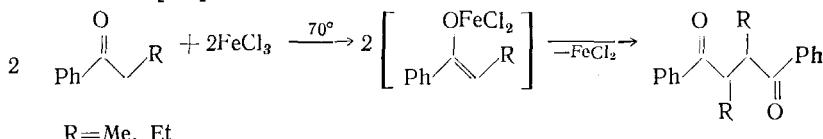
Изомеризация триметилсилилзамещенных аллиловых спиртов (XVI), катализируемая $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии небольшого количества α -триметилсилилкетона (1 моль на моль комплекса) при 105° в среде бензола, приводит к триметилсилиловым эфирам енолов [86]:



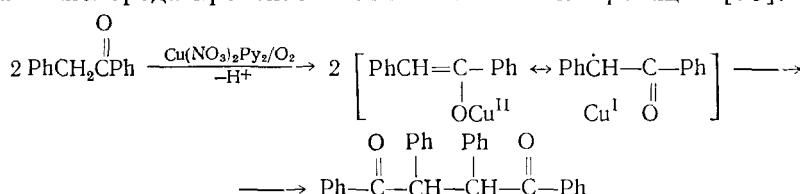
2. Реакции с образованием новых связей C=C

а) Димеризация карбонильных соединений и их производных.

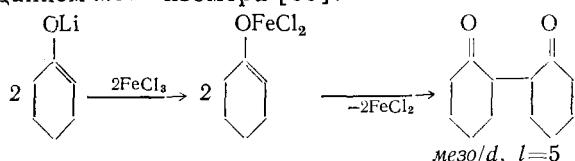
Для дегидротимеризации карбонильных соединений и их производных обычно применяются одноэлектронные окислители — соли Fe(III), Cu(II), TiCl₄ или Ag₂O. Так, дегидротимеризация алкиларилкетонов в присутствии FeCl₃ приводит к замещенным 1,4-дикетонам, выход 50—85% на окислитель [87]:



Аналогично, но с меньшим выходом (25—35%), 1,4-дикетоны образуются из 2-бутанона и 2-метил-4-пентанона под действием пиридинового комплекса Cu(II) в присутствии PPh₃ в метаноле при 40° [77]. Дегидродимеризация дезоксибензоина в присутствии меднопиридинового комплекса и кислорода протекает как каталитическая реакция [76].

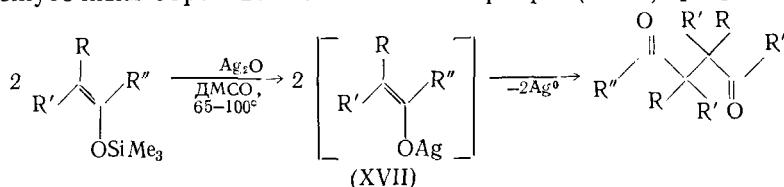


В качестве исходных соединений при получении 1,4-дикетонов использовались также еноляты лития [88, 90] и силиловые эфиры енолов [91]. Например, окислительная димеризация литиевого енолята циклогексакона под действием FeCl_3 приводит к смеси диастереоизомерных дикетонов с преобладанием мезо-изомера [88]:



На выход 1,4-дикетона из литиевого енолята метил-*трет*-бутилкетона оказывает влияние природа аниона в соли меди [89]: CuCl_2 (92) > CuBr_2 (64) $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (60) > $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ (24).

Реакция силиловых эфиров енолов с Ag_2O протекает, как полагают, с промежуточным образованием енолята серебра (XVII) [15]:

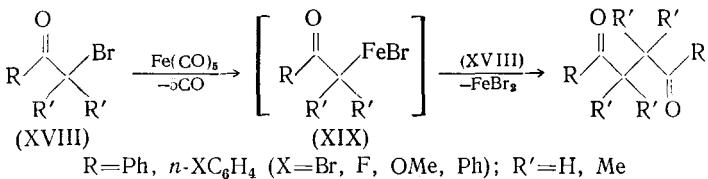


R=R'=H, Me; R''=Me, Et, *u*zo-Pr, Ph; R, R'= $(-\text{CH}_2-)_n$; n=3, 10

Выход 1,4-дикетона (смесь *мезо*- и *d,l*-диастереоизомеров) составляет 40—80%, он уменьшается с увеличением числа и объема заместителей при двойной связи силилового эфира енола.

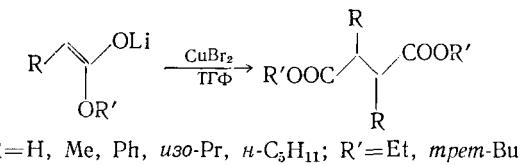
Механизм превращения енолята (XVII) не рассматривается, однако в работе [92] показано, что $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Ag}(\text{PPh}_3)$ распадается с образованием *n*-октана, вероятно, по гомолитическому механизму в координационной сфере ионов серебра (через промежуточный биядерный комплекс).

1,4-Дикетоны могут быть получены восстановительной димеризацией α -галогенкетонов. При взаимодействии α -бромкетонов (XVIII) с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диметоксиэтане при 95—100° 1,4-дикетоны синтезированы с выходом 30—65% в зависимости от строения заместителей [2]:



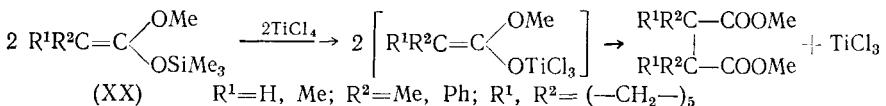
Был выделен и охарактеризован промежуточный оксаллильный комплекс железа (XIX) ($\text{R}=n\text{-PhC}_6\text{H}_4$; $\text{R}'=\text{H}$).

Из литиевых енолятов эфиров карбоновых кислот под действием FeCl_3 [88] и CuBr_2 [93] получены эфиры замещенных янтарных кислот, выход 50—85%:



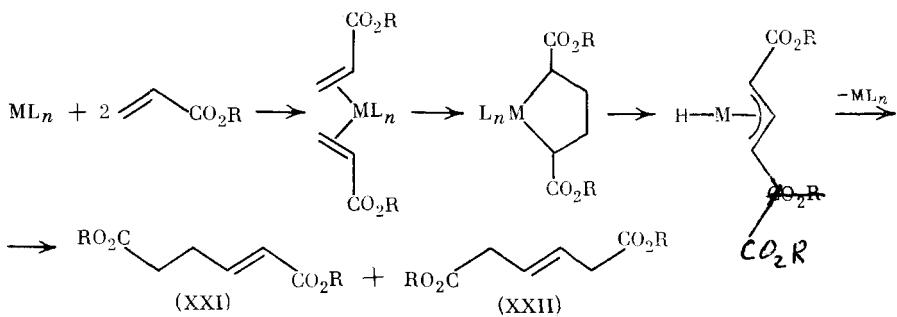
Механизм этой реакции, по-видимому, аналогичен механизму димеризации кетонов и их производных.

Производные карбоновых кислот — силиловые эфиры (XX) также превращаются в димерные продукты — замещенные эфиры янтарной кислоты (смесь *мезо*- и *d,l*-диастереоизомеров) при взаимодействии с TiCl_4 , выход 75—80% [16]. С галогенидами $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ эти эфиры получаются с низким выходом [16].



Димеризация α,β -ненасыщенных карбонильных соединений по типу «хвост к хвосту» катализируется комплексами Pd и Rh [94, 95]. Основной продукт димеризации метилакрилата в присутствии катализаторов $[(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{RhCl}]_2$ или $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ и кислот Льюиса (FeCl_3 , AgBF_4 , AgPF_6) [95] — непредельный эфир (XXI), содержащий 90% *транс*-изомера [(XXI)/(XXII)=9] (схема 5).

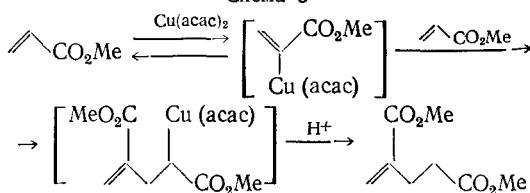
Схема 5



С родиевым катализатором при 75° число катализитических циклов достигает 280.

Ацетилацетонат Cu(II) и CuO в присутствии трет-бутилизоцианида катализируют димеризацию метилакрилата по типу «голова к хвосту» в среде трет-бутанола (олефин/Cu=50). Каталитический выход продукта димеризации 50—550% (схема 6) [96].

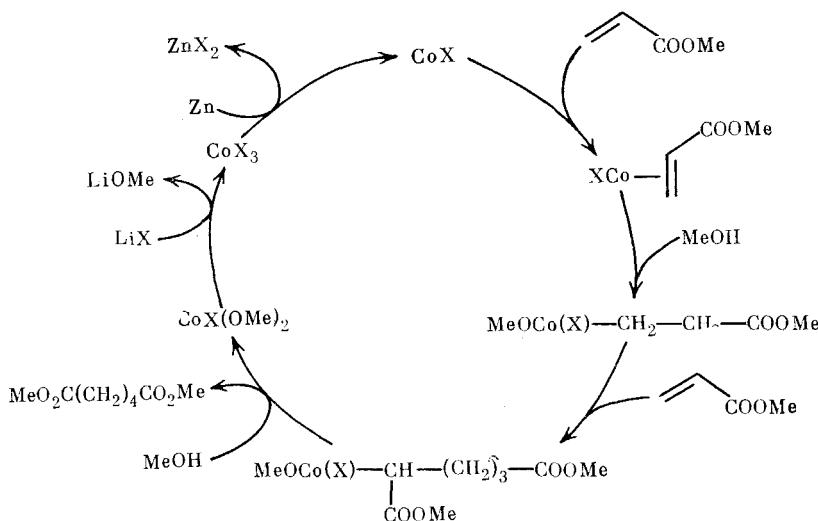
Схема 6



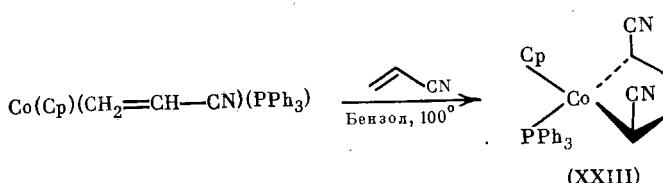
Гидродимеризацией метилвинилкетона и эфиров акриловой кислоты в метаноле под действием металлического цинка в присутствии $[Co(bipy)_3]ClO_4$ или $CoBr(PPh_3)_3$ получены насыщенные димеры «хвост к хвосту» (2—11 молей на моль катализатора) [97, 98]. Гидродимеризация метилакрилата, катализируемая комплексами кобальта, приводит к диметиловому эфиру адипиновой кислоты с выходом 25—90% на исходный акрилат и 50—700% на катализатор [99], причем выход эфира зависит от природы аниона в комплексе $CoX(PPh_3)_3$ и увеличивается в ряду (X): $Cl < Br < I$.

Предлагаемый механизм реакции представлен на схеме 7 [99].

Схема 7



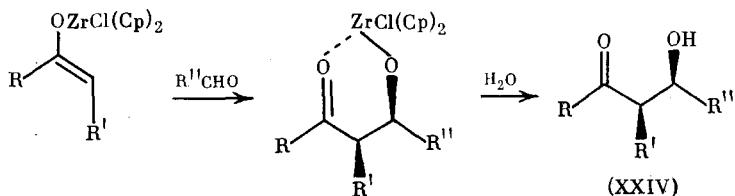
В данном случае, вероятно, нельзя исключить и механизм, подобный обсужденному выше для димеризации акрилатов на палладиевом и родиевом катализаторах (см. схему 5) [95]. На это указывает, в частности, тот факт, что при димеризации акрилонитрила в присутствии кобальтового катализатора был выделен промежуточный комплекс (XXIII) (в виде двух пространственных изомеров) [100]:



б) Альдолизация, кротоновая конденсация и сходные реакции

Применение комплексов переходных металлов позволяет осуществить стереоселективный синтез альдолов из карбонильных соединений и их производных.

Циркониевые еноляты кетонов, эфиров и амидов кислот, полученные из $ZrCl_2(Cp)_2$ и соответствующих енолятов лития, реагируют с алифатическими и ароматическими альдегидами при -78° в ТГФ [101, 102] с образованием $>90\%$ эритро-альдоля (XXIV).

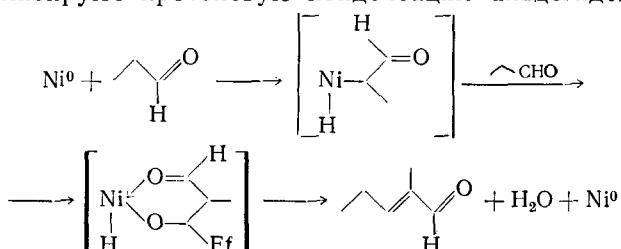


$R=OMe, O-t\text{p}em\text{-}Bu, S\text{-}t\text{p}em\text{-}Bu, N(CH_2)_4, N(\text{изо-}Pr)_2, Et,$
 $R'=Me; R, R'=(-CH_2-)_3, (-CH_2-)_4; R''=n\text{-}Pr, n\text{-}Bu, Ph$

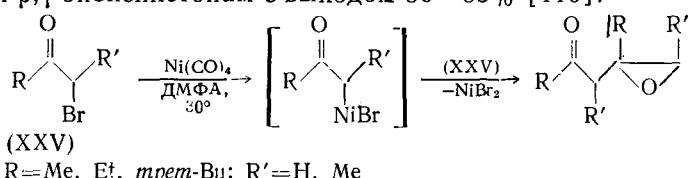
Наибольшая стереоселективность (95—99%) наблюдалась для реакций енолятов Zr , полученных из амидов кислот, с альдегидами, имеющими азотсодержащие гетероциклические заместители [103]. Гидролизом амидов получены соответствующие эритро- β -гидроксикарбоновые кислоты.

Аналогично с образованием 70—90% эритро-альдоля реагируют с алифатическими и ароматическими альдегидами также еноляты $Ti(IV)$ [42, 104], Hg [105], Sn [106] в присутствии $BF_3 \cdot OEt_2$. Реакция может быть осуществлена как каталитическая при использовании силиловых эфиров енолов, например, при их взаимодействии с α -алоксиальдегидами в присутствии $TiCl_4$ [107]. Реакция силиловых эфиров енолов с оптически активными эфирами α -кетокислот в присутствии $TiCl_4$ приводит к получению альдолов с двумя оптически активными центрами [108]. Величина асимметрической индукции (35—70%) в этом случае гораздо выше, чем при использовании магнийорганических соединений.

Комплексы $Ni(0)$, например, $(bipy)Ni(PPh_3)_2$ при комнатной температуре катализируют кротоновую конденсацию альдегидов [109]:



Альдолизация α -бромкетонов в присутствии $Ni(CO)_4$ приводит к замещенным β,γ -эпоксикетонам с выходом 50—85% [110]:



$R=Me, Et, t\text{p}em\text{-}Bu; R'=H, Me$

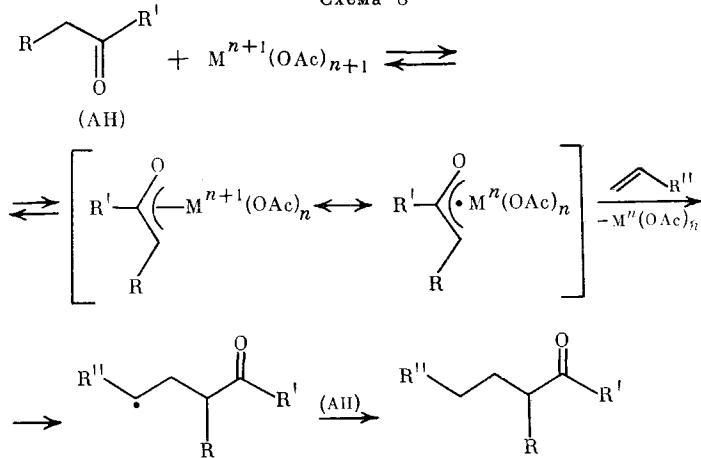
Это наиболее простой и эффективный из существующих методов синтеза β,γ -эпоксикетонов.

в) Алкилирование карбонильных соединений

α -Алкилирование альдегидов, кетонов и карбоновых кислот олефинами осуществлено под действием $Mn(OAc)_3$ [111, 112] или редокс-систем: $Mn(OAc)_2/O_2$ [113], $Co(OAc)_2/O_2$ [113] (табл. 5). На основании

изучения закономерностей и кинетики алкилирования альдегидов предложен катализитический механизм этой реакции, включающий промежуточное образование оксаллильных комплексов, в которых оксаллильный лиганд имеет радикальный характер (схема 8) [114]:

Схема 8

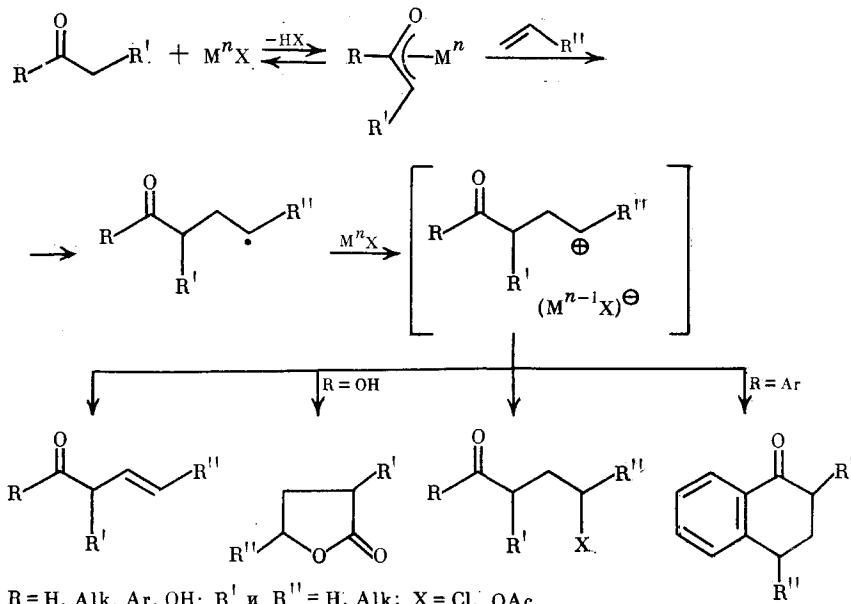


$R = R'' = H, Alk; R' = H, Alk, OH; M = Co, Mn, Ni$

По своей селективности в реакции α -алкилирования катализаторы располагаются в следующий ряд [113]: $Co(II) > Mn(II) \approx Ni(II) > Ce(III) > Cr(III)$.

Для синтетических целей важное значение имеет реакция гомолитического окислительного присоединения альдегидов, кетонов и карбоновых кислот по кратным связям. Ее отличие от реакции алкилирования, рассмотренной выше, состоит в окислении промежуточного аддукт-радикала до карбкатионного интермедиата. Последний, в зависимости от его строения и условий реакции, способен превращаться по различным направлениям, например, претерпевать β -элиминирование с образованием этиленовой связи, циклизоваться в замещенный лактон [118—121], тетрагидрон и сходные соединения [122] или взаимодействовать с внешними нуклеофилами, образуя γ -функционально замещенные продукты [111, 115, 119, 123] (схема 9):

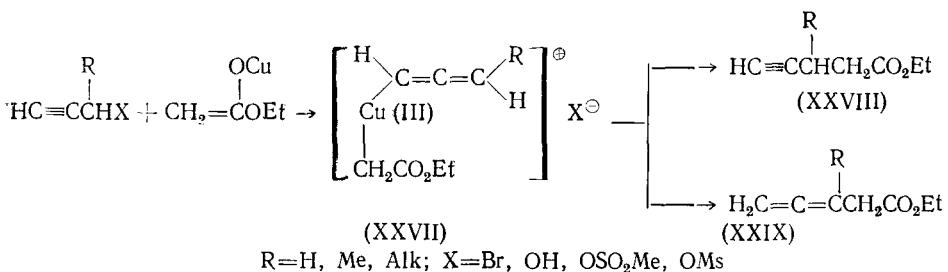
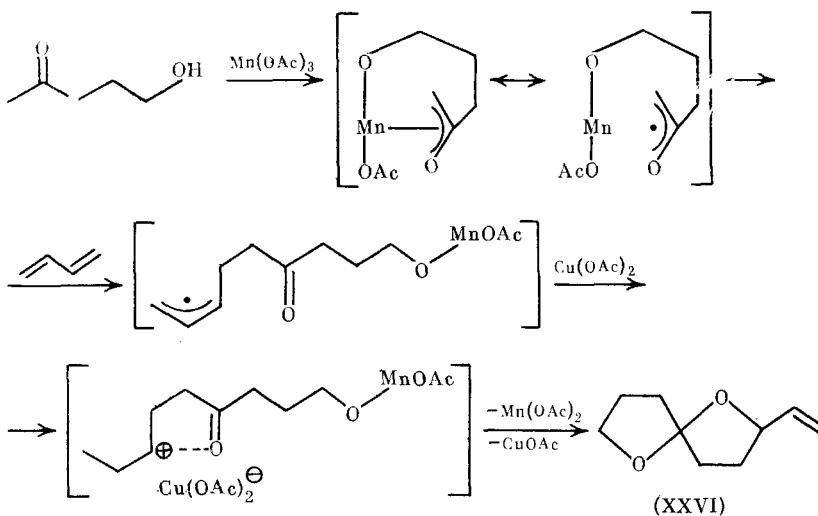
Схема 9



$R = H, Alk, Ar, OH; R' \text{ и } R'' = H, Alk; X = Cl, OAc$

Возможны и другие направления этой реакции. Так, взаимодействием ацетопропилового спирта с бутадиеном под действием системы $Mn(OAc)_3/Cu(OAc)_2$ получен винилзамещенный спирокеталь (XXVI) — непосредственный предшественник халькограна — феромона жука-короеда хвойных деревьев [124] (схема 10). Наряду со спирокеталем (XXVI) в этой реакции образуется также винилзамещенный 2,8-диокса-*цис*-бисцикло[3.3.0]октан [124]. Аналогично протекает реакция ацетона с бутадиеном [124].

Схема 10

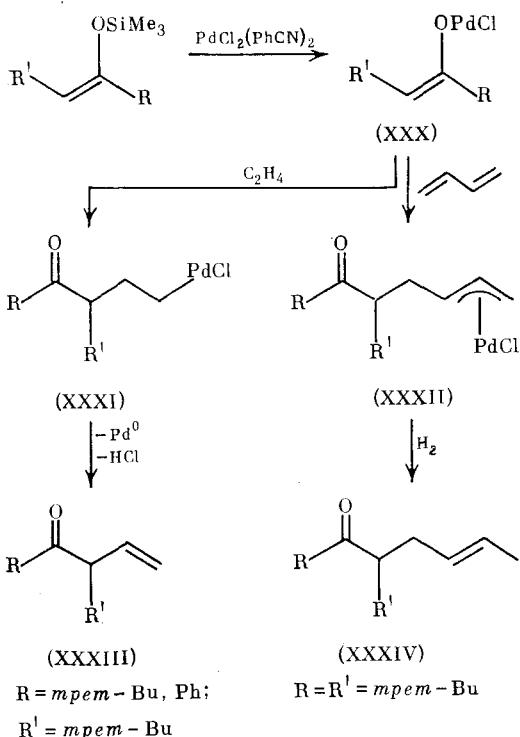


В результате реакции оксалильных комплексов $Cu(I)$, полученных из соответствующих енолятов лития, с пропаргиловым спиртом и его производными образуются замещенные аллени (XXIX), выход 45—70%. В этой реакции побочно образуется ацетиленовое соединение (XXVIII), отношение (XXIX)/(XXVIII)=10—20:1. Использование в этой реакции енолята меди приводит только к ацетиленовому соединению (XXVIII). Такое различие авторы объясняют тем, что в случае применения енолятов меди промежуточно образуется неустойчивый комплекс (XXVII) [125].

В другой группе реакций карбонильных соединений с олефинами и диенами использованы комплексы $Pd(II)$.

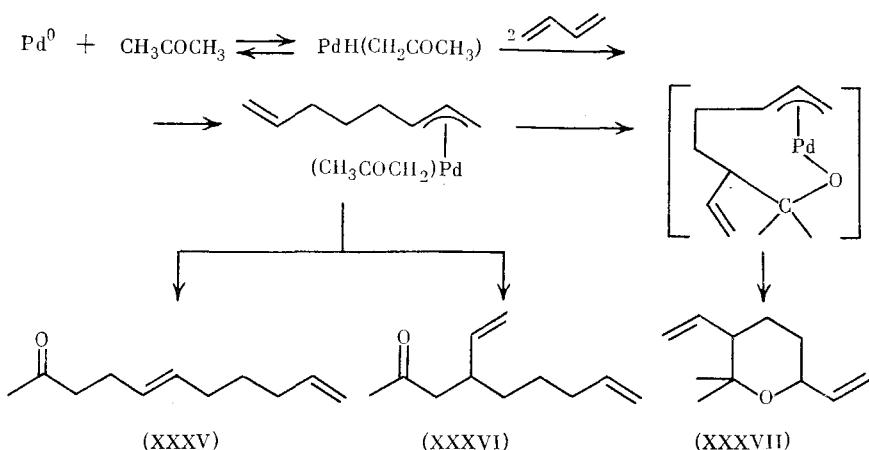
В присутствии $PdCl_2(\text{PhCN})_2$ силиловые эфиры енолов реагируют с этиленом и бутадиеном [13]. Реакция протекает через промежуточное образование енолята Pd (XXX). Комплексы (XXX) были выделены в виде димеров. Реакция комплекса (XXX) с этиленом при 50° и давлении 50 атм. приводит к β,γ -ненасыщенному кетону (XXXIII) с выходом 60—75%, а реакция с бутадиеном — к аллильному комплексу (XXXII), при восстановлении которого водородом получен γ,δ -непредельный кетон (XXXIV) с выходом 65—90% (схема 11).

Схема 11



Комpleксы палладия, например, $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_4$ катализируют также присоединение двух молекул бутадиена к ацетону [126] (схема 12).

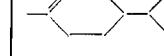
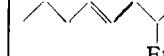
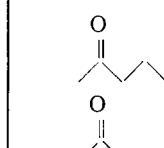
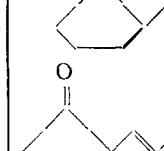
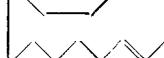
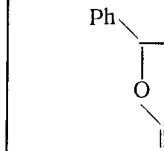
Схема 12



В результате реакции образуются изомерные непредельные кетоны (XXXV) (*транс*:*цис*=10) и (XXXVI) в соотношении 10:1, выход 11%, а также 2,2-диметил-3,6-дивинилтетрагидропиран (XXXVII) (*цис*:*транс*=3), выход 20%. Сравнительно невысокий выход продуктов (XXXV) — (XXXVII) связан с побочно протекающей катализитической димеризацией бутадиена в 1,3,7-октатриен. При замене триметилfosфинового лиганда на трифенилфосфиновый в исходном комплексе палладия протекает только димеризация бутадиена.

Реакция циклоалканонов с бутадиеном в присутствии палладиевого катализатора [127] приводит к 2-алкадиенизамещенным циклоалканонам, которые по строению аналогичны кетонам (XXXV) и (XXXVI).

Таблица 5-

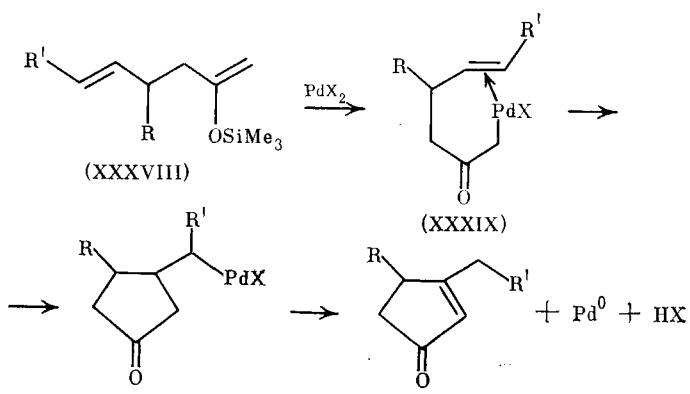
Карбонильное соединение	Непредельное соединение	Инициирующая система*	<i>t</i> , °C	Продукт α -алкилирования	Выход, %	Ссылки
EtCHO	дипентен	Co(II)/O ₂	50		67	[113]
PrCHO	3,7-диметил-7-гидрокси-1-октен	»	70		53	[113]
PrCHO	1-гексен	Mn(III)/Cu(II)	60		40	[111]
Ацетон	этилен	»	80—100		70	[115]
Циклопентанон	изобутилен	»	40		70	[112]
»	1-гептин	Mn(III)	80		52	[112]
AcOH	1-октен	Mn(III)/Cu(II)	120		63	[116]
»	транс- β -метилстирол	Mn(III)	135		79	[117]

* Применялись ацетаты металлов.

(преобладает кетон с неразветвленным заместителем). По своей реакционной способности циклоалканоны располагаются в следующий ряд: $C_5 > C_8 \approx C_6 > C_7$. Выход продуктов присоединения 5–30% на исходное соединение и $(3\text{--}25) \cdot 10^3\%$ на катализатор.

Циклизацией ненасыщенных силиловых эфиров енолов (XXXVIII) в присутствии соединений Pd(II) получены α,β -ненасыщенные циклоалканоны [128, 129]. (Схема 12а)

Схема 12а



X = Cl, OAc⁻

Таблица 6

Синтез α, β -непредельных циклических кетонов [129] *

Силиловый эфир енола	Кетон	Выход, %
		87
		40**
		36
		99
		25

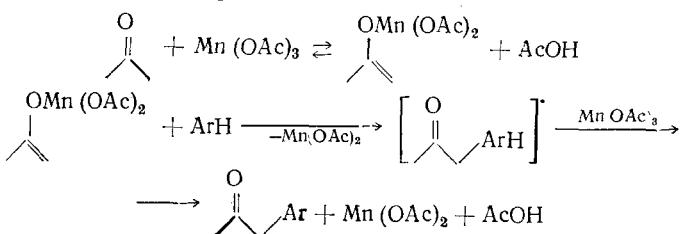
* $Pd(OAc)_2$ /(силиловый эфир енола)=1:1, MeCN, 20°.** Окислитель $PdCl_2 \cdot PhCN)_2$.

Промежуточные оксалильные комплексы (XXXIX) ($R = Ph$, $R' = H$; $RR' = (-CH_2-)_3 -_5$) имеют димерное строение. Они выделены и охарактеризованы физико-химическими методами [129].

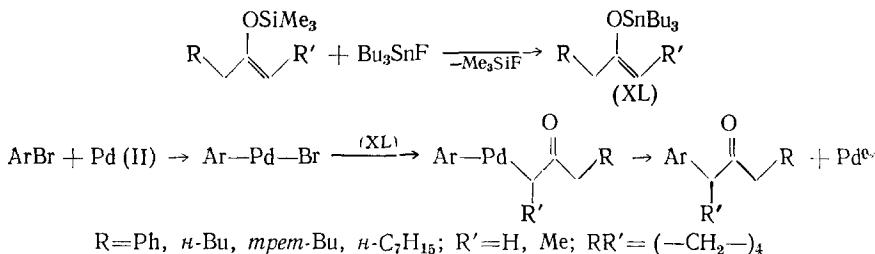
В табл. 6 приведены известные примеры циклизации непредельных силиловых эфиров енолов под действием $Pd(OAc)_2$ в ацетонитриле.

г) Арилирование карбонильных соединений

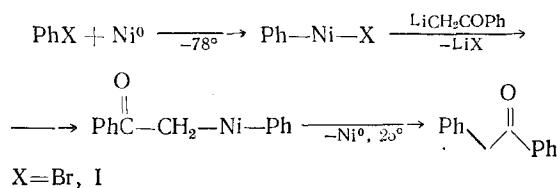
Реакция ацетона с ароматическими и гетероароматическими соединениями под действием $Mn(OAc)_3$ позволяет в сравнительно мягких условиях (50—80°) ввести в ароматическое кольцо ацетонильную группу [130, 131]. Реакция с нафталином, фураном и тиофеном протекает исключительно по α -атому углерода ароматического кольца. Выход 3-арил-2-пропанонов 40—95% на окислитель. В монозамещенных бензолах замещение происходит преимущественно в орто-положение бензольного ядра, электронодонорные заместители в ядре облегчают реакцию [131]. Реакционная способность ароматических соединений в реакции с ацетоном понижается в следующем ряду: сильван > фуран \approx нафталин > > тиофен > анизол > бензол \approx хлорбензол > бензонитрил [132]. Предложен следующий механизм реакции:



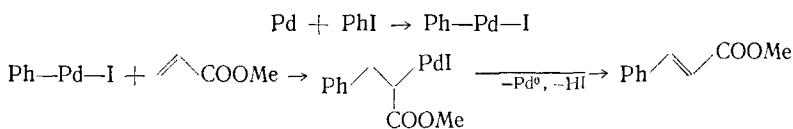
α -Арилирование алифатических и циклических кетонов осуществляется взаимодействием триметилсилиловых эфиров енолов или енолацетатов с ArBr (Ar=Ph или замещенный фенил) в присутствии Bu₃SnF [133] или Bu₃SnOMe [134] и катализатора — PdCl₂[P(*o*-MeC₆H₄)₃]₂ (ArBr/Pd=30—100) при 80—100° в бензole или толуоле. Выход α -арилзамещенных кетонов 30—100%.



α -Арилзамещенные карбонильные соединения получены также реакцией фенилгалогенидов с LiCH₂COPh в присутствии Ni(PPh₃)₄ (PhX/Ni(0)=4) [135]. Механизм этой реакции сходен с приведенным выше.



Взаимодействием арилгалогенидов с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями могут быть получены β -арилзамещенные карбонильные соединения. Так, в результате катализируемой металлическим палладием (чернь) реакции иодбензола с метилакрилатом (PhI/Pd=30) при 125° в среде AcOH в присутствии NaOAc образуется метиловый эфир коричной кислоты по следующему предполагаемому механизму [136]:



При использовании в качестве катализатора Pd(PPh₃)₄ в эту реакцию вступают также бромбензол и замещенные арилбромиды [137].

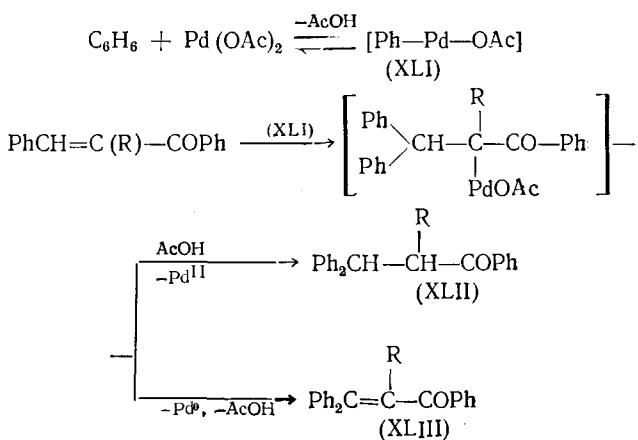
Реакция бензола с α -замещенными халконами в присутствии Pd(OAc)₂ (халкон/Pd=1—15) в AcOH, в зависимости от строения халконов, приводит к насыщенным или ненасыщенным β,β -дифенилзамещенным кетонам [138] (табл. 7):

Таблица 7

Выход (%) продуктов реакции бензола с халконами в присутствии Pd(OAc)₂* [138]

Продукт	R					
	H	Ph	COPh	NO ₂	CO ₂ Et	CH ₂ Ph
(XLII) (XLIII)	25 75	— 46	52 8	20 —	12 56	— 66

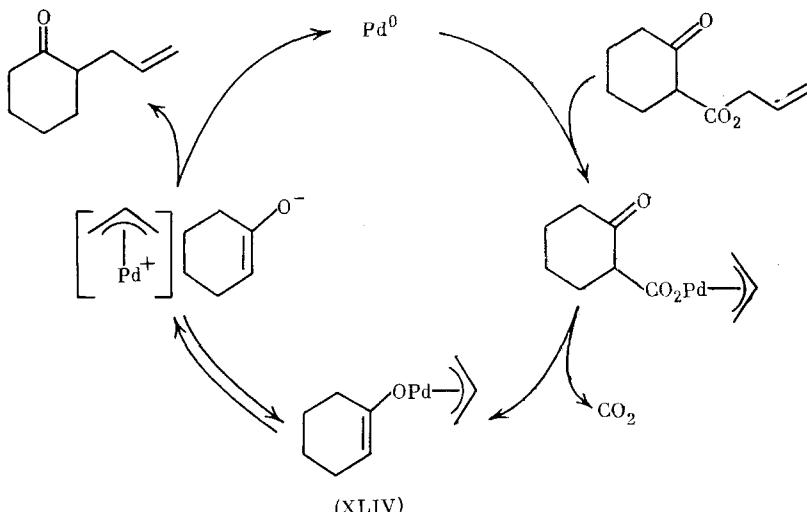
* [халкон]/[Pd]=1:1.



д) α -Аллилирование карбонильных соединений

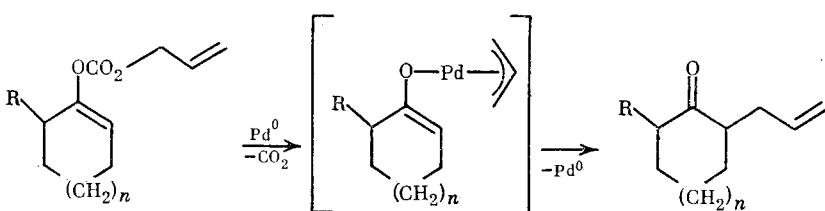
Удобный метод введения алкенильных групп в α -положение карбонильных соединений основан на использовании смешанных аллилоксалильных комплексов $Pd(II)$ (XLIV), которые образуются, например, из аллиловых эфиров β -кетокарбоновых кислот (схема 13) [23].

Схема 13



В присутствии $Pd(PPh_3)_4$ (эфир/Pd=20) при комнатной температуре получены α -аллилзамещенные алканоны и циклоалканоны с выходом 60–95 %.

Синтез α -аллилзамещенных карбонильных соединений осуществлен также из аллилкарбонатов при 0° в диметоксистане [139]:

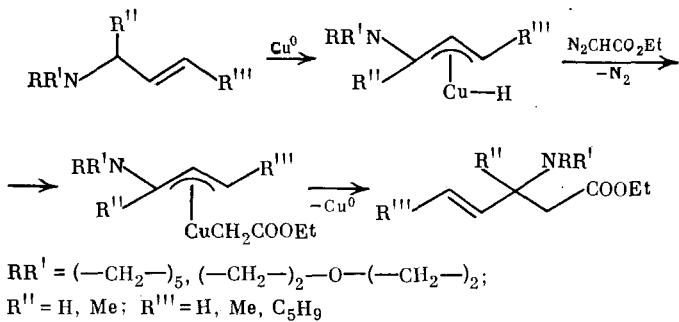


$R = H, Me; n = 0, 1$

В качестве катализаторов данной реакции кроме $Pd(PPh_3)_4$ могут быть использованы комплексы $Ni[P(OEt)_3]_4$, $RhH(PPh_3)_4$ и $Mo(CO)_6$ [140]. Однако их применение требует более жестких условий (60–110°).

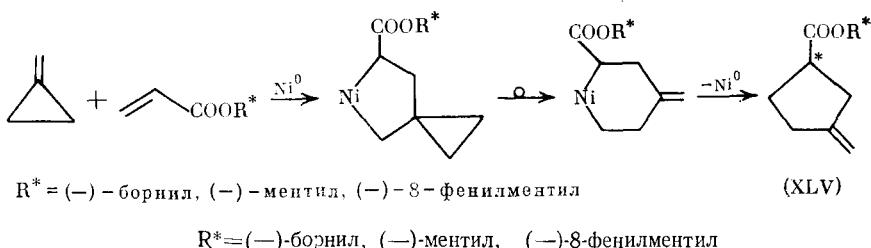
Кроме двух реакций, рассмотренных выше, описаны синтезы α -аллилзамещенных алканонов и циклоалканонов взаимодействием силиловых эфиров енолов [64, 141] или енолацетатов [142] с аллилметилкарбонатом в присутствии $Pd(dppe)_2$, а также взаимодействием аллилацетатов с енолятом трибутилолова в присутствии $Pd(PPh_3)_4$ [143] при 20—80° в диоксане или ТГФ.

Взаимодействие этилдиазоацетата с аллиламинами (аллиламин/металл=40), катализируемое системами $Cu(acac)_2/AlEt_3$ и $Rh_2(OAc)_4/AlEt_3$ в присутствии PEt_3 , PBu_3 или Pt в бензоле при 20°, приводит к эфирам β -амино- β -винилзамещенных карбоновых кислот с выходом 20—60% [144]. Реакция, вероятно, протекает по следующему механизму:



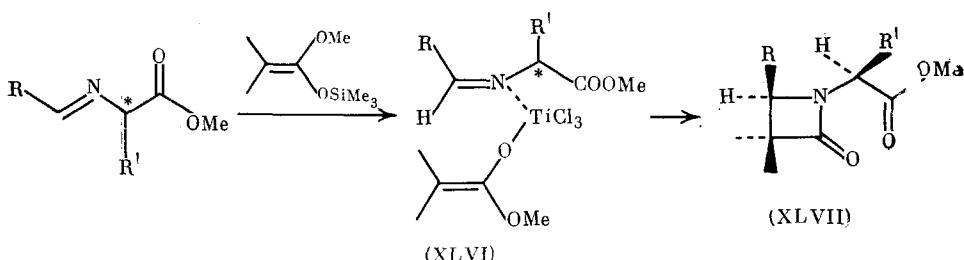
е) Циклоприсоединение к α,β -непредельным карбонильным соединениям

Комплексы $Ni(0)$ катализируют циклоприсоединение напряженных молекул, например, метиленциклопропана и его производных (исходное соединение / $Ni(0)=30$) к α,β -непредельным кетонам и акрилатам с образованием замещенных метиленцикlopентанов, выход 60—90% [145]. Реакция стереоселективна. Так, из метиленциклопропана и оптически активных эфиров акриловой кислоты в присутствии Ni (циклооктадиен)₂ (эфир/ $Ni=100$) при —20÷+40° получены эфиры 3-метиленцикlopентанкарбоновой кислоты (XLV), имеющие 2 хиальные центра. Величина ассиметрической индукции для второго хиального центра составляет 25—65% [146].



Вероятно, по сходному механизму протекает реакция циклоприсоединения бицикло [2.1.0] пентана к метилакрилату, диметилмалеату и диметилфумарату, катализируемая $Ni(CH_2=CHCN)_2$ [147, 148].

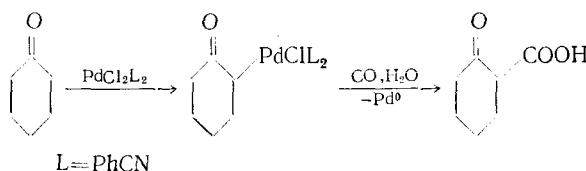
Реакция О- trimетилсилильного производного, полученного из метилизобутират, с основаниями Шиффа, полученными из альдегидов и хиальных α -аминоэфиров, в присутствии $TiCl_4$ приводит к образованию β -лактамов с высокой регио- и стереоселективностью [149, 150]. Ее механизм включает образование енолята $Ti(IV)$ (XLVI) (записан спектральными методами), который претерпевает внутримолекулярную циклизацию с образованием β -лактама (XLVII), имеющего на 60—99% (*S,R*)-конфигурацию.



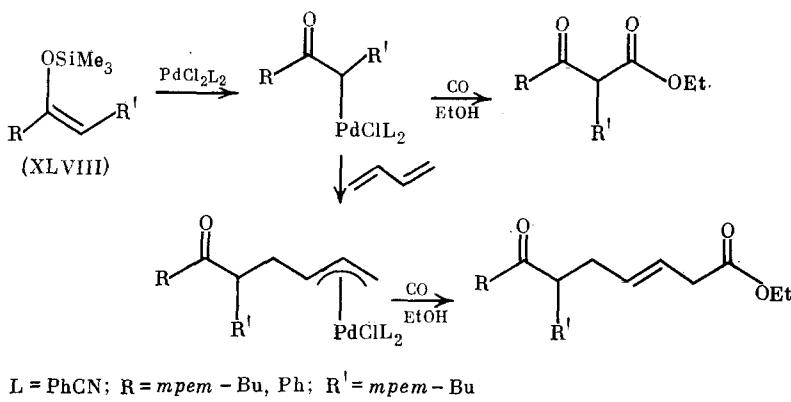
R = Et, *u*₃*o*-Pr, *u*₃*o*-Bu; R' = Me, *u*₃*o*-Pr, CH₂Ph, CH₂COOMe

ж) Реакции с участием CO

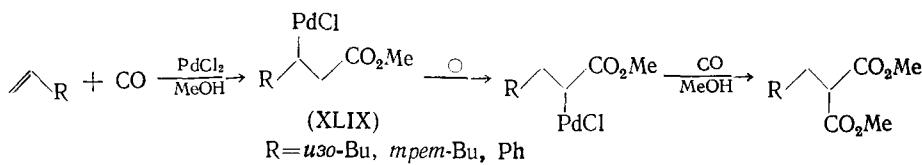
При действии окиси углерода на оксалильные комплексы палладия образуются β -кетокарбоновые кислоты с выходом 40—75% [4]:



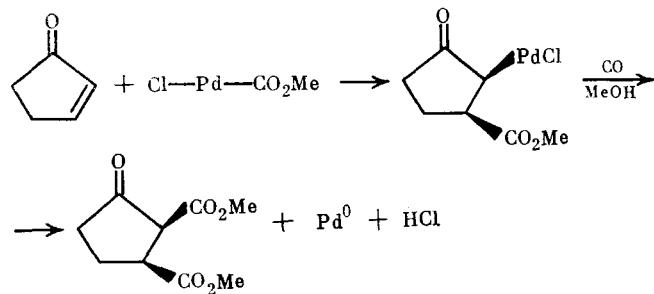
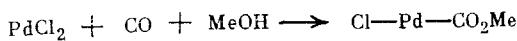
Карбонилированием в спиртовой среде комплексов Pd, полученных из силиловых эфиров енолов (XLVIII) (50° , 50 атм. CO) синтезированы эфиры β -кетокарбоновых кислот, выход 85—100%; в присутствии бутадиена эта реакция приводит к эфирам ненасыщенных кетокислот [13].



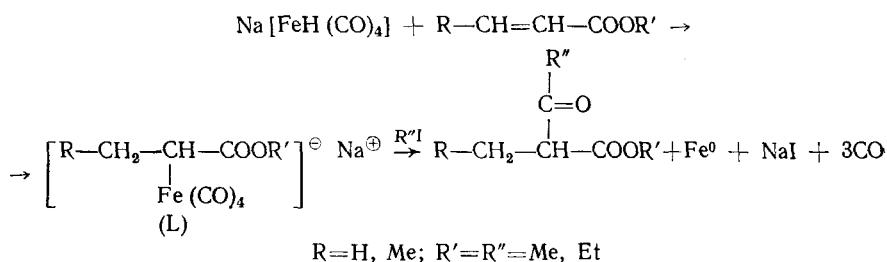
Реакцией карбонилирования алkenов, катализируемой $PdCl_2$ в присутствии избытка $CuCl_2$, могут быть получены эфиры алкилмалоновых кислот [151], вероятно, по механизму, включающему перегруппировку Pd -органического интермедиата (XLIX):



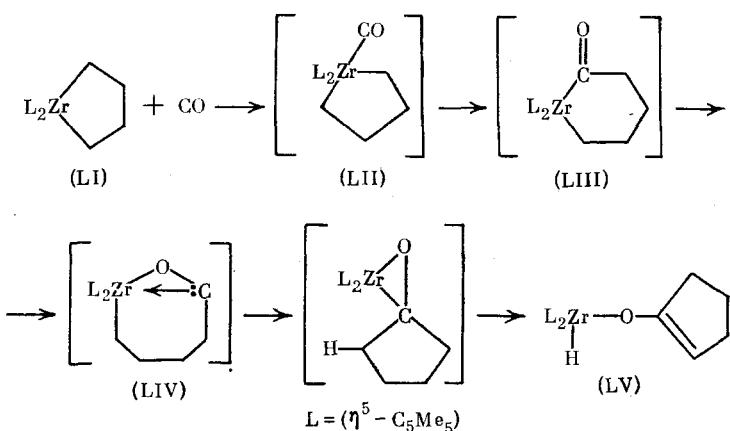
Карбонилирование α,β -ненасыщенных кетонов, катализируемое системой $PdCl_2/CuCl_2$ (кетон/Pd=10—50, 20°, 3 атм. CO), приводит к эфирам замещенных янтарных кислот [152]. С циклопентеноном на 99% образуется эфир *цис*-3-оксоцикlopентан-1,2-дикарбоновой кислоты:



Реакция гидроацилирования эфиров α,β -непредельных карбоновых кислот протекает в среде ТГФ при 20—50° с участием $\text{Na}[\text{FeH}(\text{CO})_4]$ (стехиометрическое количество) и аллилиодидов; выход эфиров β -кетокислот 50—80% [153]. Промежуточный оксалильный комплекс (L) ($R=H, R'=Me$) был выделен и охарактеризован.

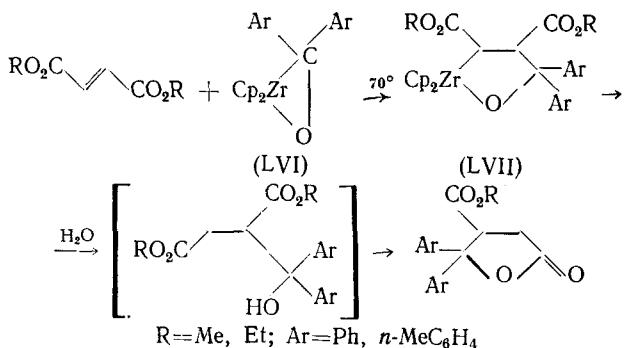


Карбонилирование алкильных комплексов циркония приводит к образованию с высоким выходом (80—95%) производных карбонильных соединений [43, 154, 155]. Так, циркониевый комплекс (LI) легко присоединяет CO при 25°, образуя белый кристаллический енолят (LV), который при обработке HCl количественно превращается в циклопентанон [43]. Реакция протекает, вероятно, через последовательное образование карбонильного (LII), ацильного ($LIII$) и карбеноидного (LIV) интермедиатов:



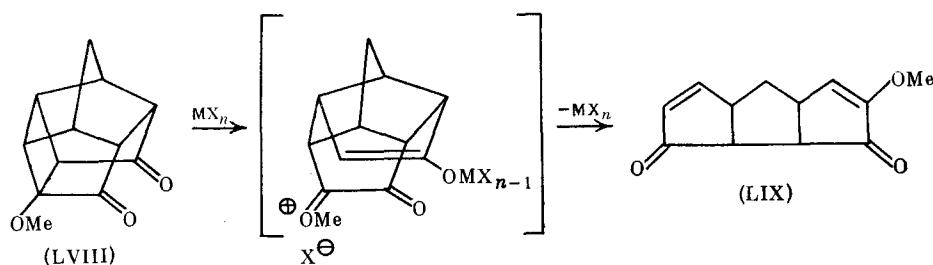
3) Другие реакции

Взаимодействием эфиров малеиновой и фумаровой кислот с цирконийорганическими соединениями (LVI) синтезированы γ,γ -диарилзамещенные бутиrolактоны, выход 80—85% [156]:



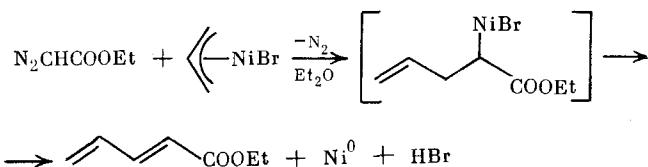
Промежуточно образующиеся оксаллильные комплексы (LVII) зафиксированы методом ПМР.

В результате катализитической дециклизации полициклического кетона (LVIII) при 40° в бензоле или CHCl_3 (кетон/ $\text{MX}_n = 10$) получен непредельный дикетон (LIX) с выходом 65—70% [157]:



$\text{MX}_n = \text{TiCl}_4, \text{PdCl}_2$

Реакция этилдиазоацетата (с π -аллил) NiBr , протекающая при 0° , приводит к эфиру 2,4-пентадиеновой кислоты (выход 90%, *транс/цис* = 3,5) [158]:



Таким образом, рассмотрение приведенных данных показывает, что оксаллильные комплексы переходных металлов играют важную роль в реакциях карбонильных соединений и их производных, таких как гидрирование, окисление, галогенирование, димеризация, алкилирование и др. Многие из этих реакций являются катализитическими, включающими образование и превращения оксаллильных интермедиатов. Применение оксаллильных комплексов металлов в стехиометрических и катализитических реакциях позволяет осуществить синтез различных карбонильных соединений в мягких условиях с высокой регио- и, в ряде случаев, стереоселективностью.

Химия оксаллильных комплексов переходных металлов — быстро развивающаяся с середины 70-х г. область металлокомплексного катализа. Есть все основания полагать, что дальнейшие исследования в этом направлении приведут к созданию новых высокоселективных катализитических методов синтеза карбонильных и других кислородсодержащих соединений.

* * *

За время подготовки обзора к печати в литературе появились дополнительные данные. В частности, осуществлен синтез оксаллильных комплексов Mo, W и Re, исходя из α -хлорзамещенных кетонов [159]. Ено-

ляты Ti(IV) получены действием $Cp_2Ti=CH_2$ на алифатические кетоны, альдегиды, эфиры или амиды карбоновых кислот [160]. Изомеризацией ацильного комплекса железа в среде первичного алифатического спирта в присутствии $HOSO_2CF_3$ получен соответствующий оксалильный комплекс [161]. Оксалильные комплексы Rh(III) получены взаимодействием алифатических алканонов с октаэтилпорфириновыми комплексами Rh [162, 163]. Реакцией $HRuCl(CO)(PPh_3)_3$ с диметиловым эфиром фумаровой кислоты синтезированы оксалильные комплексы Ru(II) (смесь двух стереоизомеров) [164].

Изомеризации 1,2-эпоксидов в присутствии фосфиновых комплексов Rh(I) и Ir(I) посвящен обзор [165].

Еноляты церия, полученные из соответствующих литиевых енолятов кетонов, реагируют с алициклическими кетонами или ароматическими альдегидами при -78° с образованием $>90\%$ трео-альдолья [166] (при использовании енолятов циркония получается в основном эритро-альдоль [101, 102]). Альдольная конденсация винилкетонов с альдегидами при $40-110^\circ$ в присутствии $HRh(PPh_3)_4$ дает α -метилен- β -гидроксикетоны, выход $30-460\%$ на катализатор [167].

Взаимодействие литиевых или натриевых енолятов кетонов или карбоновых кислот с эфирами α,β -ненасыщенных кислот или винилкетонами в присутствии карбонилов железа приводит к β -функционально замещенным эфирам карбоновых кислот [168-170].

Удобным методом синтеза гетероциклических соединений является внутримолекулярное алкилирование ненасыщенных эфиров или амидов α -галогензамещенных карбоновых кислот, катализируемое комплексами $Pd(0)$ или $Ni(0)$ [171-173]. Комплексы Pd более эффективны в этой реакции, чем комплексы Ni.

Другим примером внутримолекулярного алкилирования является синтез бициклических кетонов из триметилсилиловых эфиров α -аллилзамещенных циклогексанонов под действием $Pd(OAc)_2$ [174].

В результате реакции PPh_3 с CO и ацетоном, катализируемой $(RhCl \times (CO)_2)_2$, синтезирован α -бензилацетон, выход 2,2-11 моль на моль катализатора [175].

Стехиометрическая реакция 1,1-дибромциклогептанов с $Ni(CO)_4$ приводит, в зависимости от условий, к эфирам или амидам циклогептанкарбоновых кислот, либо к соответствующим γ,δ -ненасыщенным производным [176-178].

Путем внутримолекулярной циклизации алкенацетиленовых простых эфиров при участии $Co_2(CO)_8$ и CO получаются α,β -непредельные бициклические кетоны [179].

Через стадию образования промежуточных оксалильных комплексов протекает, катализируемая $PdCl_2(PPh_3)_2$, реакция винилтрифлатов с акриловыми мономерами в результате которой получаются β -циклогексенил- α,β -непредельные альдегиды, эфиры или амиды карбоновых кислот [180].

ЛИТЕРАТУРА

- Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. В кн.: Координация и катализ. М.: Мир, 1980, гл. 7.
- Alper H., Keung E. C. N. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2566.
- Theissen R. J. Ibid., 1971, v. 36, p. 752.
- Bierling V. K., Müller H., Oberender H., Schulz M. J. prakt. Chem., 1972, B. 314, S. 170.
- Kirschke V. K., Müller H., Timm D. Ibid., 1975, B. 317, S. 807.
- Muzart J., Pete J. P. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, p. 373.
- Bennett M. A., Yoshida T. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1750.
- Yoshida T., Matsuda T., Okano T., Kitani T., Otsuka S. Ibid., 1979, v. 101, p. 2027.
- Ito S., Matsumoto M. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 1133.
- Clawson L., Buchwald S. L., Grubbs R. H. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 5733.
- Smyslova E. T., Perevalova E. G., Dyadchenko V. P., Grandberg K. I., Slovokhotov Yu. L., Struchkov Yu. T. J. Organometal. Chem., 1981, v. 215, p. 269.
- Ito Y., Hirao T., Saegusa T. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1011.
- Ito Y., Nakatsuka M., Kise N., Saegusa T. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2873.
- Ito Y., Nakatsuka M., Saegusa T. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2022.
- Ito Y., Konoike T., Saegusa T. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 649.

16. Inaba S., Ozima I. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 2009.
17. Nakamura E., Kuwajima I. *Chem. Letters*, 1983, p. 59.
18. Pereyre M., Bellegarde B., Mendelson J., Valade J. *J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 11, p. 97.
19. Несмайнов А. Н., Перевалова Э. Г., Дядченко В. П., Грандберг К. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1974, с. 2872.
20. Ariyaratne J. K. P., Green M. L. H. *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1.
21. Siegl W. O., Collman J. P. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, v. 94, p. 2516.
22. Tsuda T., Chujo Y., Takahashi S., Saegusa T. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 4980.
23. Tsuda T., Chujo Y., Nishi S., Tawara K., Saegusa T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6381.
24. Yoshimura N., Murahashi S. H., Moritani I. *J. Organometal. Chem.*, 1973, v. 52, p. C58.
25. Keister J. B., Shapley J. R. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, v. 98, p. 1056.
26. Collman J. P., Finke R. G., Matlock P. L., Wahren R., Brauman J. I. *Ibid.*, 1976, v. 98, p. 4685.
27. Collman J. P., Finke R. G., Matlock P. L., Wahren R., Komoto R. G., Brauman J. I. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 1119.
28. Nakamura A., Otsuka S. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 7262.
29. Nakamura A., Otsuka S. *Ibid.*, 1972, v. 94, p. 1886.
30. Nakamura A., Otsuka S. *Ibid.*, 1973, v. 95, p. 5091.
31. Jackman L. M., Hamilton J. A., Lawlor J. M. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 1914.
32. Schrauzer G. N., Windgassen R. J. *Ibid.*, 1967, v. 89, p. 1999.
33. Schrauzer G. N., Holland R. J. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 1505.
34. Schrauzer G. N., Weher J. H., Beckaw T. M. *Ibid.*, 1970, v. 92, p. 7078.
35. Hogenkamp H. P. G. In: B₁₂, v. 1. N. Y.: A Wiley-Intersci. Publ., 1982, p. 295.
36. Bigotto A., Costa G., Mestroni G., Pellizer G., Puxeddu A., Peisenhofer E., Stefanī L., Tauzher G. *Inorg. Chem. Acta Rev.*, 1970, v. 4, p. 41.
37. Cesari M., Neri C., Perego G., Perrotti E., Zazzetta A. *Chem. Commun.*, 1970, p. 276.
38. Schaefer W. P., Waltzman R., Huie B. T. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 5063.
39. Milstein D., Calabrese J. C. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 3773.
40. Lenarda M., Ros R., Traverso O., Piits W. D., Baddley W. H., Graziani M. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 3178.
41. Schrock R. R., Fellmann J. D. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 3359.
42. Stille J. R., Grubbs R. H. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 1664.
43. Manriquez J. M., McAlister D. R., Sanner R. D., Bercaw J. E. *Ibid.*, 1978, v. 100, p. 2716.
44. Lappert M. F., Raston C. L., Engelhard L. M., Whit A. H. *Chem. Commun.*, 1985, p. 521.
45. Manriquez J. M., Fagan P. J., Marks T. J., Day C. S., Day V. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7112.
46. Wood C. D., Schrock R. R. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 5421.
47. Moore E. G., Straus D. A., Armantrout J., Santarsiero B. D., Grubbs R. H., Bercaw J. E. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 2068.
48. Ho S. C. H., Straus D. A., Armantrout J., Schaefer W. P., Grubbs R. H. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 2210.
49. Noyori R., Umeda I., Ishigami T. *J. Org. Chem.*, 1972, v. 37, p. 1542.
50. Goetz R. W., Orchin M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, v. 85, p. 2782.
51. Kwiatek J., Seyler J. K. *J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 3, p. 421.
52. Sasson Y., Blum J. J. *Org. Chem.*, 1975, v. 40, p. 1887.
53. Chan A. S. C., Halpern J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 838.
54. Farnetti E., Vinzi F., Mestroni G. *J. Molec. Catal.*, 1984, v. 24, p. 147.
55. Джеймс Б. В кн.: Гомогенное гидрирование. М.: Мир, 1976, гл. X.
56. Kwiatek J., Seyler J. K. *J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 3, p. 433.
57. Jackman L. M., Hamilton J. A., Lawlor J. M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 1914.
58. Ojima I., Kogure T., Yoda N. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 4728.
59. Chan A. S. C., Pluth J. J., Halpern J. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 5952.
60. Ojima I., Kogure T., Kumagai M. *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 1671.
61. Murahashi S.-I., Tsumiyama T., Mitsune Y. *Chem. Letters*, 1984, p. 1419.
62. Mukayama T., Ohshima M., Nakatsuka T. *Ibid.*, 1983, p. 1207.
63. Hirao T., Yamada N., Chishiro Y., Agawa T. *Ibid.*, 1982, p. 1997.
64. Tsuji J., Takahashi K., Minami I., Shimizu I. *Tetrahedron Letters*, 1984, v. 25, p. 4783.
65. Shimizu I., Minami I., Tsuji J. *Ibid.*, 1983, v. 24, p. 1797.
66. Shimizu I., Tsuji J. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 5844.
67. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 5635.
68. Tsuji J., Minami I., Shimizu I., Kataoka H. *Chem. Letters*, 1984, p. 1133.
69. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. *Tetrahedron Letters*, 1983, v. 24, p. 5639.
70. Cosower E. M., Wu G.-S. *J. Org. Chem.*, 1963, v. 28, p. 633.
71. Cosower E. M., Cole W. J., Wu G.-S., Cardy D. E., Meisters G. *Ibid.*, 1963, v. 28, p. 630.
72. Castro C. E., Gaughan E. J., Owsley D. C. *Ibid.*, 1965, v. 30, p. 587.
73. Taylor E. C., Attland H. W., McGillivray G. *Tetrahedron Letters*, 1970, p. 5285.
74. Rawlingson D. J., Sosnowsky G. *Synthesis*, 1973, p. 567.
75. Wiberg K. B., Koch W. *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1779.
76. Sayre L. M., Jin S.-J. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 3498.

77. Brackman W., Volger H. C. Recueil. 1966, v. 85, p. 446.
 78. Комиссаров В. Д., Денисов Е. Т. Нефтехимия, 1967, т. 7, с. 420.
 79. Ito S., Matsumoto M. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 1133.
 80. Milstein D. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 5227.
 81. Milstein D., Buchman O., Blum J. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2299.
 82. Blum J., Zinger B., Milstein D., Buchman O. Ibid., 1978, v. 43, p. 2961.
 83. Suzuki M., Watanabe A., Noyori R. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2095.
 84. Suzuki M., Oda Y., Noyori R. Ibid., 1979, v. 101, p. 1623.
 85. Kobayashi T., Nitta M. Chem. Letters, 1982, p. 325.
 86. Matsuda I., Sato S., Izumi Y. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 2787.
 87. Inoue H., Sakata M., Imoto E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 2211.
 88. Frazier R. H. Jr., Harlow R. L. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 5408.
 89. Ito Y., Konoike T., Harada T., Saegusa T. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 1487.
 90. Ito Y., Konoike T., Saegusa T. Ibid., 1975, v. 97, p. 2912.
 91. Kobayashi Y., Taguchi T., Tokino E. Tetrahedron Letters, 1977, p. 3741.
 92. Whitesides G. M., Bergbreiter D. E., Kendall P. E. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 2806.
 93. Rathke M. W., Lindert A. Ibid., 1971, v. 93, p. 4605.
 94. Alderson T., Jenner E. L., Lindsey R. V. Ibid., 1965, v. 87, p. 5638.
 95. Nugent W. A., McKinney R. J. J. Molec. Catal., 1985, v. 29, p. 65.
 96. Saegusa T., Ito Y., Kinoshita H., Tomita S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 877.
 97. Kanai H. J. Molec. Catal., 1981, v. 12, p. 231.
 98. Kanai H., Okada M. Chem. Letters, 1975, p. 167.
 99. Kanai H., Ishii K. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1015.
 100. Wakatsuki Y., Yamazaki H. Chem. Commun., 1980, p. 1270.
 101. Evans D. A., McGee L. R. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3975.
 102. Yamamoto Y., Maruyama K. Ibid., 1980, v. 21, p. 4607.
 103. Evans D. A., McGee L. R. J. Amer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 2876.
 104. Nakamura E., Kuwajima I. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 3343.
 105. Yamamoto Y., Maruyama K. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 2323.
 106. Nakamura E., Kuwajima I. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 3347.
 107. Reetz M. T., Kesseler K., Jung A. Tetrahedron, 1984, v. 40, p. 4327.
 108. Ojima I., Yoshida K., Inaba S. Chem. Letters, 1977, p. 429.
 109. Walther V. D., Dinjus E. Z. anorg. allg. Chem., 1978, B. 440, S. 22.
 110. Yoshisato E., Tsutsumi S. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 4488.
 111. Nikishin G. I., Vinogradov M. G., Il'ina G. P. Synthesis, 1972, p. 376.
 112. Виноградов М. Г., Дирий П. А., Никишин Г. И. Журн. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2498.
 113. Виноградов М. Г., Ковалев И. П., Никишин Г. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1569.
 114. Виноградов М. Г., Ковалев И. П., Никишин Г. И. Там же, 1984, с. 384.
 115. Виноградов М. Г., Петренко О. Н., Веренчиков С. П., Никишин Г. И. Журн. орг. химии, 1980, т. 16, с. 714.
 116. Klein W. J. Recueil, 1975, v. 94, p. 151.
 117. Heiba E. I., Dessau R. M., Koehl W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5905.
 118. Heiba E. J., Dessau R. M., Rodewald P. G. Ibid., 1974, v. 96, p. 7977.
 119. Heiba E. J., Dessau R. M. Ibid., 1971, v. 93, p. 524.
 120. Bush J. B., Finkbeiner Jr. H. Ibid., 1968, v. 90, p. 5903.
 121. Fristad W. E., Peterson J. R. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 10.
 122. Heiba E. J., Dessau R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 2888.
 123. Виноградов М. Г., Веренчиков С. П., Никишин Г. И. Журн. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2467.
 124. Виноградов М. Г., Погосян М. С., Штейншнейдер А. Я., Никишин Г. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 842.
 125. Amos R. A., Katzenellenbogen J. A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 555.
 126. Bortlin R., Gatti G., Musco A. J. Molec. Catal., 1982, v. 14, p. 95.
 127. Bortlin R., Musco A. Ibid., 1984, v. 22, p. 319.
 128. Ito Y., Hirao T., Mochizuki A., Saegusa T. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 494.
 129. Ito Y., Aoyama H., Saegusa T. Ibid., 1980, v. 102, p. 4519.
 130. Мин Р. С., Аксенов В. С., Виноградов М. Г., Никишин Г. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2292.
 131. Мин Р. С., Аксенов В. С., Виноградов М. Г., Никишин Г. И. Там же, 1981, с. 2315.
 132. Виноградов М. Г., Мин Р. С., Аксенов В. С., Никишин Г. И. Там же, 1982, с. 1994.
 133. Kugajima I., Urabe H. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 6831.
 134. Kosugi M., Suzuki M., Hagiwara I., Goto K., Saitoh K., Migita T. Chem. Letters, 1982, p. 939.
 135. Semmelhack M. F., Stauffer R. D., Rogerson T. D. Tetrahedron Letters, 1973, p. 4519.
 136. Mori K., Mizoroki T., Ozaki A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1505.
 137. Dieck H. A., Heck R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 1133.
 138. Yamamura K. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 724.
 139. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 1793.
 140. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. Chem. Letters, 1984, p. 1721.
 141. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. Ibid., 1983, p. 1325.
 142. Tsuji J., Minami I., Shimizu I. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 4713.
 143. Trost B. M., Keinan E. Ibid., 1980, v. 21, p. 2591.

144. Джемилев У. М., Фахретдинов Р. Н., Марванов Р. М., Нефедов О. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 588.
145. Noyori R., Odagi T., Takaya H. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 5780.
146. Binger P., Brinkmann A., Richter W. J. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 3599.
147. Noyori R., Kumagai Y., Takaya H. J. Amer. Chem. Soc., 1974, v. 96, p. 634.
148. Noyori R., Suzuki T., Takaya H. Ibid., 1971, v. 93, p. 5896.
149. Ojima I., Inaba S. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2077.
150. Ojima I., Inaba S. Ibid., 1980, v. 21, p. 2081.
151. James D. E., Stille J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1810.
152. Stille J. K., Divakaruni R. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3474.
153. Mitsudo T.-a., Watanabe Y., Yamashita M., Takegami Y. Chem. Letters, 1974, p. 1385.
154. Erker G., Kropp K. J. Organometal. Chem., 1980, v. 194, p. 45.
155. Erker G. Acc. Chem. Res., 1984, v. 17, p. 103.
156. Erker G., Rosenfeldt F. J. Organometal. Chem., 1982, v. 224, p. 29.
157. Okamoto Y., Senokuchi K., Kanematsu K. Chem. Pharm. Bull., 1984, v. 32, p. 4593.
158. Moritani I., Yamamoto Y., Konishi H. Chem. Commun., 1969, p. 1457.
159. Doney J. J., Bergman R. G., Heathcock C. H. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 3724.
160. Cannizzo L. F., Grubbs R. H. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 2316.
161. Crawford E. J., Lambert C., Menard K. P., Culter A. R. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 3130.
162. Aheyskera A. M., Grigg R., Trocha-Grimshaw J., Viswanatha V. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1395.
163. Aoyama Y., Yoshida T., Ogoshi H. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 6107.
164. Hiraki K., Sasoda Y., Kitamura T. Chem. Letters, 1980, p. 449.
165. Milstein D. Acc. Chem. Res., 1984, v. 17, p. 221.
166. Imamoto T., Kusumoto T., Sugiura Y., Suzuki N., Takiyama N. Nippon Kagaku Kaishi, 1985, p. 445.
167. Sato S., Matsuda I., Izumi Y. Chem. Letters, 1985, p. 1875.
168. Roberts B. W., Ross M., Wong J. Chem. Commun., 1980, p. 428.
169. Roberts B. W., Wong J. Ibid., 1977, p. 20.
170. Rosan A., Rosenblum M. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3621.
171. Mori M., Kanda N., Oda I., Ban Y. Tetrahedron, 1985, v. 41, p. 5465.
172. Mori M., Oda I., Ban Y. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 5315.
173. Mori M., Kubo Y., Ban Y. Ibid., 1985, v. 26, p. 1519.
174. Kende A. S., Roth B., Sanfilippo P. J. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 1784.
175. Brill W. F. J. Molec. Catal., 1985, v. 32, p. 17.
176. Hirao T., Nagata S., Agawa T. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 5795.
177. Hirao T., Nagata S., Yamana Y., Agawa T. Ibid., 1985, v. 26, p. 5061.
178. Hirao T., Nagata S., Agawa T. Chem. Letters, 1985, p. 1625.
179. Magnus P., Principe L. M. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 4851.
180. Scott W. J., Peña M. R., Swärd K., Stoessel S. J., Stille J. K. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 2302.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
АН СССР, Москва