

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

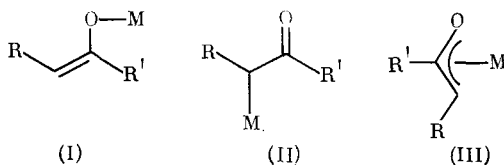
I. Введение	1979
II. Общая характеристика оксаллильных комплексов и способы их получения	1979
III. Реакции с участием оксаллильных комплексов	1981

I. ВВЕДЕНИЕ

Аллильные соединения металлов — один из наиболее хорошо изученных классов металлоорганических 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) енолаты, 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
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{MX} \xrightarrow{-\text{HX}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array}$	<p>M=Fe [9*], Ti [10]</p> <p>M=Pd [3*, 4*, 5*], Pt [7, 8*], Au [11]</p> <p>M=Pd [6*]</p>
$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{MX} \xrightarrow{-\text{RX}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array}$ <p>R = SiMe₃, Ac, AlH</p>	<p>M=Pd [13], Fe [14*], Cu [14*], Sn [18], Ag [15*], Ti [16*]</p> <p>M=Pd [13], Sn [17, 18], Au [19]</p> <p>M=Pd [12]</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{Hal} + \text{M} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M}-\text{Hal} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M}-\text{Hal} \end{array} \end{array}$	<p>M=Fe [20, 21]</p> <p>M=Fe [2]</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{M} \xrightarrow{-\text{CO}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array} \end{array}$	M=Cu [22], Pd [23*]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{N}_2 + \text{M}-\text{Hal} \xrightarrow{-\text{N}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \\ \text{Hal} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \\ \text{Hal} \end{array}$	<p>M=Os [25]</p> <p>M=Pd [24]</p>
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{N}_2 + \text{MH}_2 \xrightarrow{-\text{N}_2} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M}-\text{H} \end{array} \end{array}$	M=Os [25]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{M}-\text{H} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array} \end{array}$	M=Fe [26, 27], Os [25], Mo [28, 29], W [29, 30*], Co [31–38]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{M} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M}-\text{H} \end{array} \end{array}$	M=Ir [39, 40], Rh [80], Pd [40], Pt [40]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{Hal} + \text{M} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M}-\text{Hal} \end{array} \end{array}$	M=Ta [41], Nb [41], Ti [42]
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \xrightarrow{\text{CO}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{M} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{O}-\text{M} \end{array} \end{array}$	M=Zr [43, 44, 47, 48], U [45], Th [45], Ta [46]

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

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

Наиболее часто для получения оксаллильных 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 оксаллильных комплексов и имеются данные об их строении.

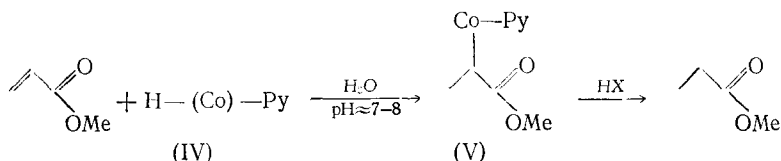
III. РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ ОКСАЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ

1. Реакции без образования новых связей C—C

а) Гидрирование.

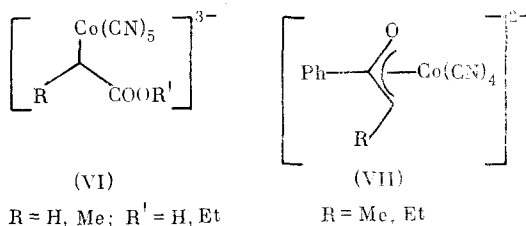
Гидридные и другие комплексы молибдена [28], железа [49], кобальта [32, 50, 51], рутения [52], родия [53], осмия [25], иридия [54] были использованы как реагенты или катализаторы для восстановления двойной связи в α,β -непредельных карбонильных соединениях. Как правило восстановление протекает в мягких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

При гидрировании промежуточно образуются металлоксаллильные 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]. Металлоксаллильные комплексы подобного типа являются моделями активных интермедиатов в ферментативных реакциях с участием кофермента B_{12} [35].

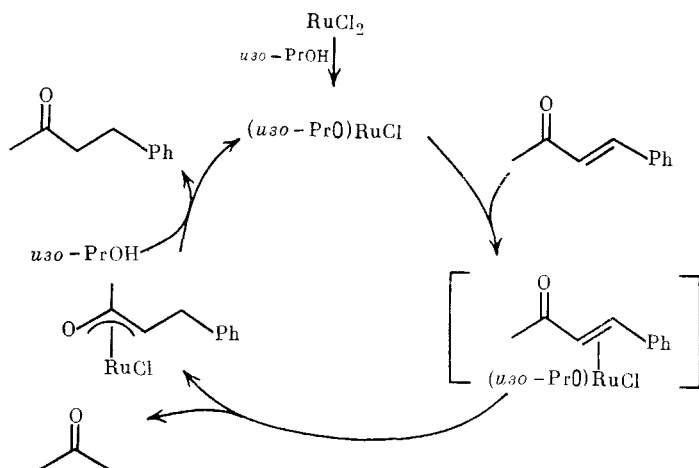
В присутствии водорода гидрирование α,β -ненасыщенных карбонильных соединений протекает как каталитическая реакция. В качестве катализаторов часто используются карбонилы кобальта [55] или $\text{Na}_2\text{Co}(\text{CN})_5$ [31, 51, 56, 57]. В этих реакциях спектрально зафиксированы промежуточные комплексы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



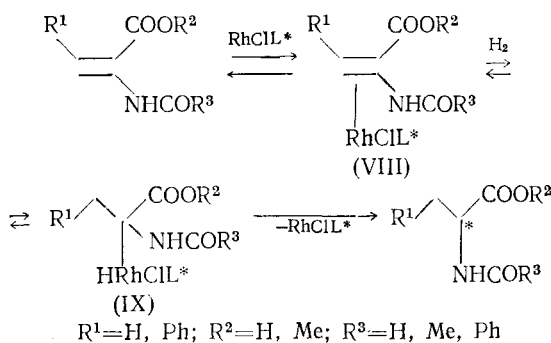
Для каталитического восстановления α,β -непредельных карбонильных соединений были использованы также рутениевые катализаторы, например, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ при 180° в среде первичного или вторичного спирта (схема 1, фосфиновые лиганды не указаны). Каталитический выход продуктов гидрирования 10^3 — $10^5\%$ [52].

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

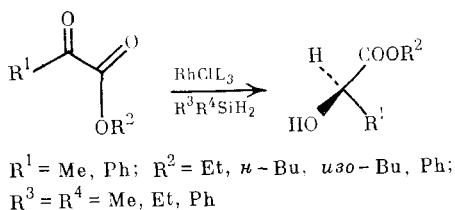
Схема 1



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

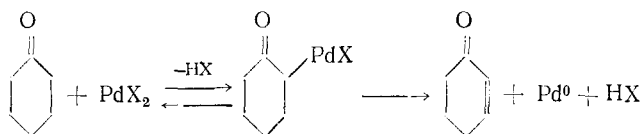


б) Дегидрирование.

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], $PdCl_2(MeCN)_2$ [61], $PdCl_2(PhCN)_2$ [4, 5, 12], $PdCl_2(PhCN)_2-AgOTf$ [62], $PdCl_2(PPh_3)_2$ [23], $Pd(OAc)_2$ [12, 63, 64], $Pd(OAc)_2-dppe$ [65—67]¹. Дегидрирование протекает через стадию образования оксалильных комплексов палладия (II),

¹ $Tf = CF_3SO_2$, dppe-дифенилфосфиноэтан.

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

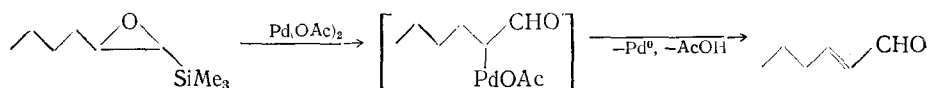


Реакционная способность алифатических и циклоалифатических кетонов в реакции дегидрирования под действием $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ понижается в последовательности: циклогексанон > циклопентанон > циклооктанон > 2-гептанон \approx 4-гептанон, т. е. циклические кетоны более реакционноспособны, чем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

Окислительное декарбоксилирование солей β -кетокислот при их взаимодействии с $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ также приводит к α,β -ненасыщенным кетонам [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 -эпоксисиланов:



Кроме дегидрирования карбонильных соединений и их производных стехиометрическим количеством $\text{Pd}(\text{II})$ в последние годы разработаны каталитические варианты этой реакции (табл. 2). Наиболее простой из них — каталитическое 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 каталитическая 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 каталитической 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 -кетокислот [66]. Во всех этих каталитических реакциях общими ключевыми интермедиатами являются смешанные аллилоксаллильные комплексы $\text{Pd}(\text{X})$ (см. схему 2).

Схема 2

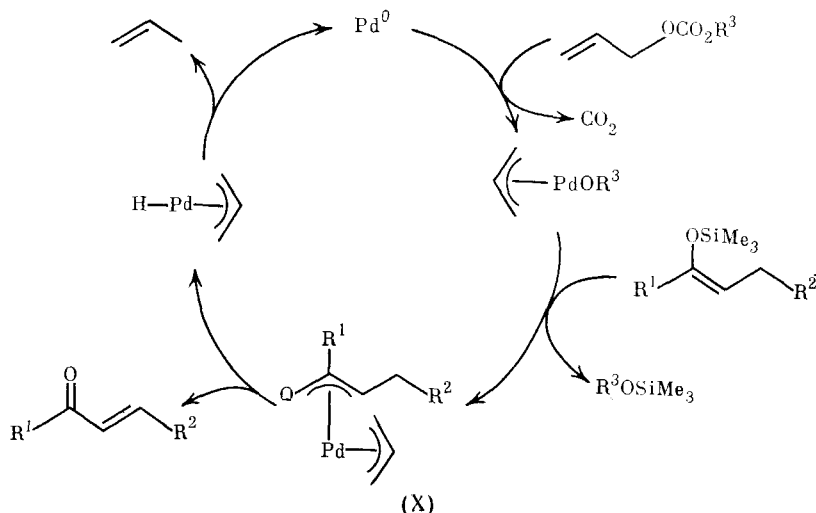
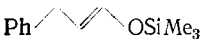
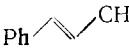
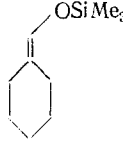
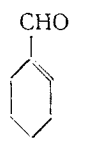
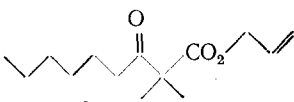
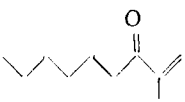
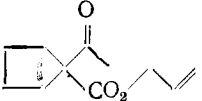
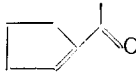
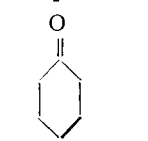
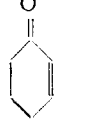
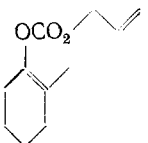
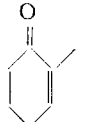
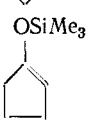
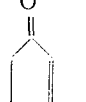
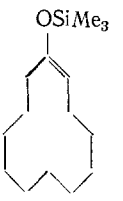
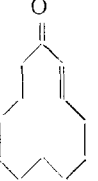
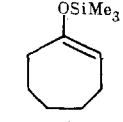
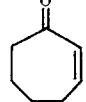
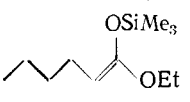
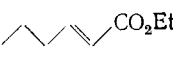
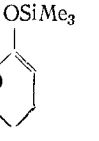
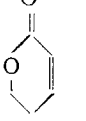
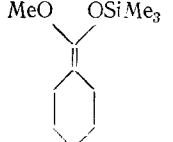
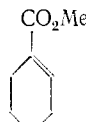


Таблица 2

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

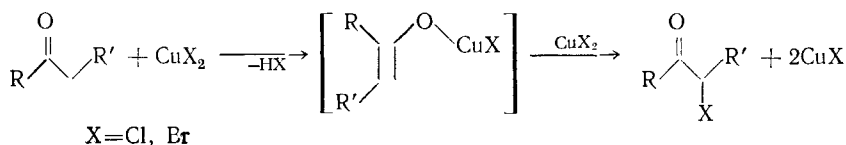
Исходное соединение	Каталитическая система **	Растворитель, температура, °C	Продукт реакции	Выход на исходное соединение, %	Ссылки
	Pd(OAc) ₂ , dppe, AMK	MeCN, 80		80	[67]
	»	»		74	[67]
	Pd(OAc) ₂ , dppe	»		76	[66]
	»	диоксан, 100		57	[66]
	Pd(OOCCF ₃) ₂ , Cu(OOCCF ₃) ₂ , O ₂	—, 20—25		85	[6]
	Pd(OAc) ₂ , dppe	MeCN, 80		98	[65]
	Pd(OAc) ₂ , dppe, AMK	PhCN, 190		69	[67]
	»	MeCN 80		78	[67]
	Pd(OAc) ₂ , dppe, AMK, MeOSnBu ₃	»		70	[67]
	Pd(OAc) ₂ , AMK	»		79	[64]
	»	»		70	[64]
	»	PhCN, 190		75	[64]

* [субстрат]/[Pd]=10—100.

** AMK — аллилметилкарбонат.

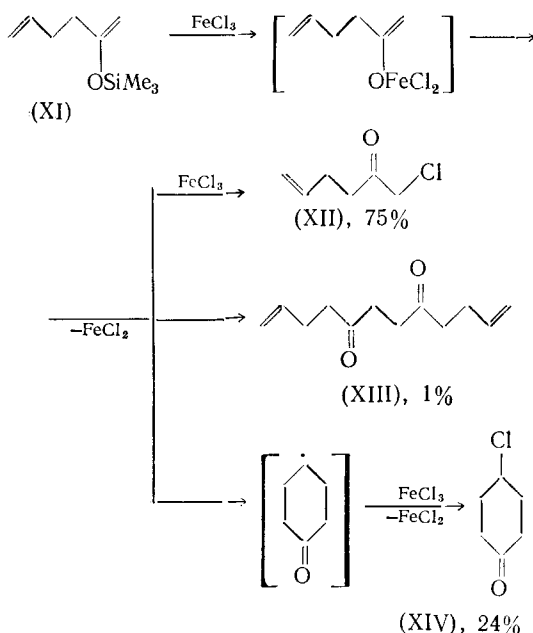
в) Галогенирование.

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].

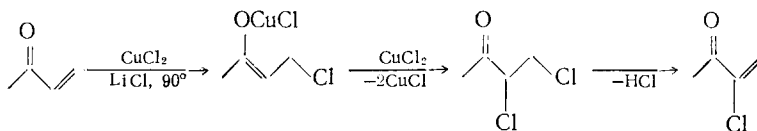


Относительная реакционная способность алифатических кетонов в реакции с CuCl₂: 2,2-диметил-3-пентанон (0,05) < 3-метил-2-бутанон (0,25) < 2-бутанон (0,5) \approx 2-гексанон (0,5) < ацетон (1,0). Для циклоалканонов получен следующий ряд: циклобутанон (0,01) \ll циклопентанон (0,38) < 2-метилциклогексанон (0,53) < 4-трет-бутилциклогексанон (0,94) < циклогексанон (1,0) [71].

α -Галогенкетоны получены также взаимодействием силиловых эфиров енолов с CuCl₂ или FeCl₃ при 20° соответственно в ДМФА или MeCN (табл. 3). В присутствии FeCl₃ 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 протекает 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].

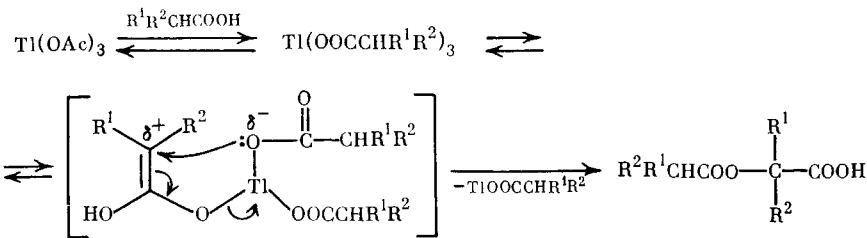
Таблица 3

$$\text{CuCl}_2$$
 FeCl_3

г) Окисление

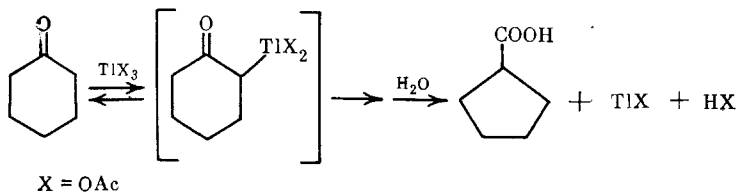
Окисление карбонильных соединений солями металлов может протекать по двум направлениям: с образованием α -функциональнозамещенных соединений или продуктов окислительного расщепления.

При нагревании карбоксилатов $Tl(III)$ в избытке карбоновой кислоты ($120-160^\circ$) 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:

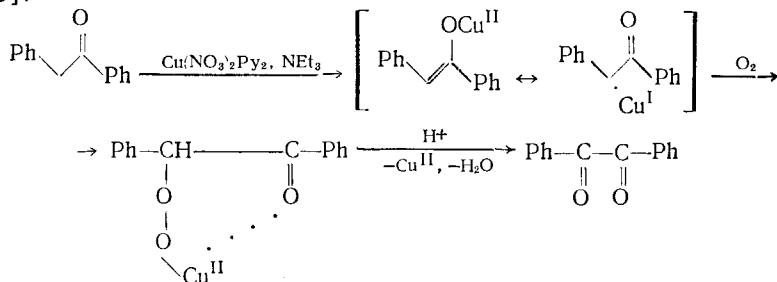

$$R^1 = H, Me, Et, n-Pr, n-Bu; R^2 = H, Me; R^1R^2 = (CH_2)_4$$

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

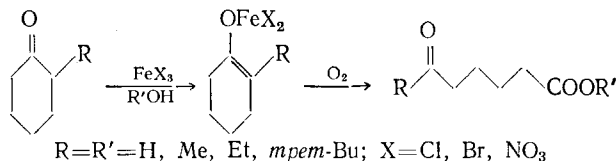
Окисление циклогексанона ионами Tl(III) приводит к образованию цикlopentanкарбоновой кислоты [75]:



При окислении некоторых кетонов и сложных эфиров кислородом в присутствии катализаторов — меднопиридиновых комплексов — образуются α -дикетоны или эфиры α -кетокрбонных 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-кетокрбонных кислот с выходом 65—95%. Реакция также протекает, вероятно, через промежуточное образование оксаллильного комплекса Fe(III) [79]:



е) Изомеризация эпoxидов и других соединений

1,2-Эпoxиды 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]. Оксаллильный комплекс (XV) ($\text{R}=\text{Me}$, Ph ; $\text{L}=\text{PMe}_3$), промежуточно образующийся в результате окислительного присоединения эпoxида к ClRhL_3 и последующего переноса β -водорода, выделен и охарактеризован [80]. Скорость изомеризации окиси *транс*-стильбена в фенилбензилкетон при катализе реакциями комплексами

Схема 3

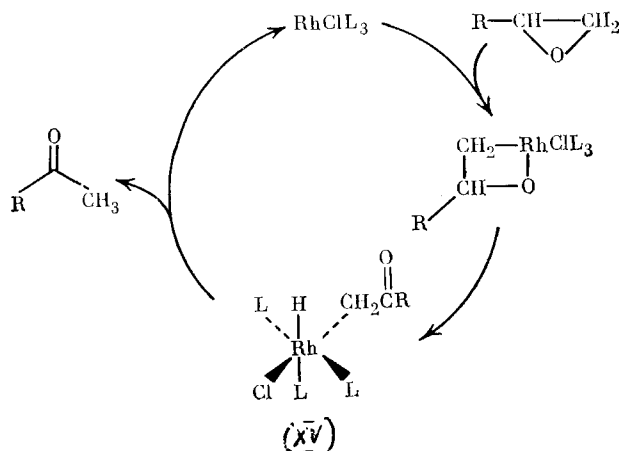


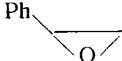

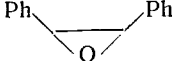
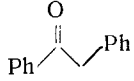
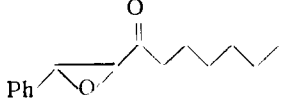
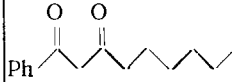
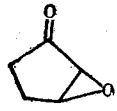
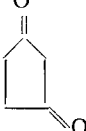
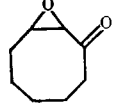
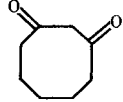


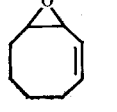
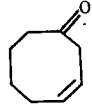
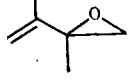
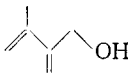
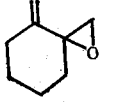
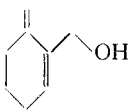


Таблица 4

Синтез карбонильных соединений и спиртов каталитической изомеризацией эпоксидов *

Эпоксид	Катализатор	Растворитель, температура, °С	Продукт	Выход продукта, моль на моль комплекса	Ссылка
	$\text{RhCl}(\text{PMe}_3)_2$	—, 70		85	[80]
	»	—, 25		12	[80]
	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$	1-метилнафталин, 210		43	[81]
	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	толуол, 140		16	[83]
	»	толуол, 80		30	[83]
	»	толуол, 140		10,4	[83]
	»	Et_2O , 0		150	[84]
	»	бензол, 110		135	[84]
	»	Et_2O , 60		800	[84]
	»	ТГФ, 50		180	[84]

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

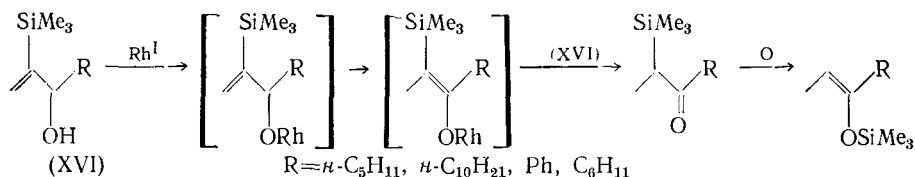
$(n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{P})_3\text{RhCl}$ увеличивается в следующем ряду заместителей (X): $\text{Cl} < \text{H} < \text{Me} < \text{OMe}$.

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

Изомеризация α -кетоепоксидов, катализируемая $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 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 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, является стехиометрической реакцией и протекает только под действием УФ-облучения [85].

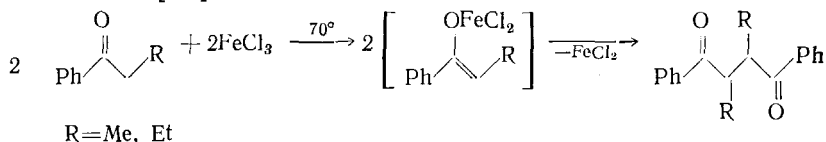
Изомеризация триметилсилилзамещенных аллиловых спиртов (XVI), катализируемая $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ в присутствии небольшого количества α -триметилсилилкетона (1 моль на моль комплекса) при 105° в среде бензола, приводит к триметилсилиловым эфирам енолов [86]:



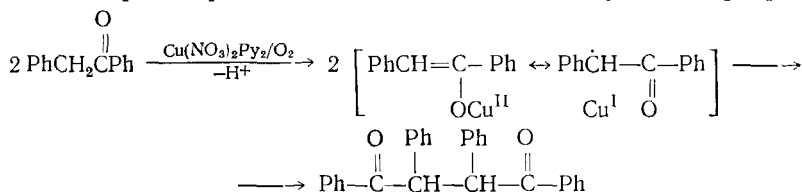
2. Реакции с образованием новых связей $\text{C}=\text{C}$

а) Димеризация карбонильных соединений и их производных.

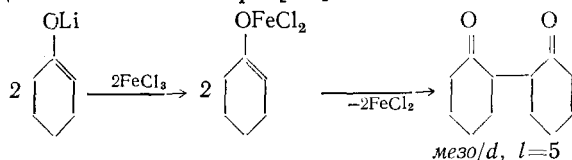
Для дегидродимеризации карбонильных соединений и их производных обычно применяются одноэлектронные окислители — соли $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, TiCl_4 или Ag_2O . Так, дегидродимеризация алкиларилкетонов в присутствии FeCl_3 приводит к замещенным 1,4-дикетонам, выход 50—85% на окислитель [87]:



Аналогично, но с меньшим выходом (25—35%), 1,4-дикетоны образуются из 2-бутанона и 2-метил-4-пентанона под действием пиридинового комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ в присутствии PPh_3 в метаноле при 40° [77]. Дегидродимеризация дезоксибензонна в присутствии меднопиридинового комплекса и кислорода протекает как каталитическая реакция [76].

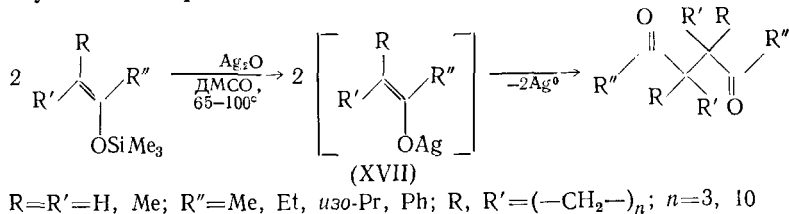


В качестве исходных соединений при получении 1,4-дикетонов использовались также енолаты лития [88, 90] и силиловые эфиры енолов [91]. Например, окислительная димеризация литиевого енолата циклогексана под действием FeCl_3 приводит к смеси диастереоизомерных дикетонов с преобладанием *мезо*-изомера [88]:



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

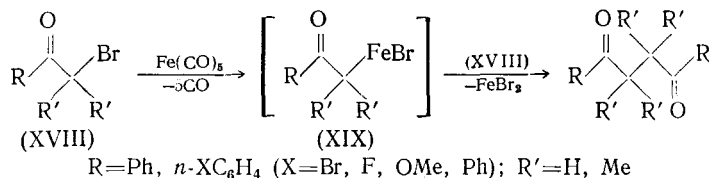
Реакция силиловых эфиров енолов с Ag_2O протекает, как полагают, с промежуточным образованием енолата серебра (XVII) [15]:



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.

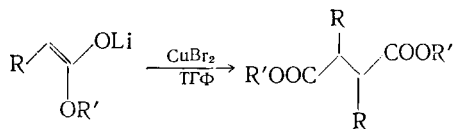
Механизм превращения енолята (XVII) не рассматривается, однако в работе [92] показано, что $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Ag}(\text{PPh}_3)$ распадается с образованием *n*-октана, вероятно, по гомолитическому механизму в координационной сфере ионов серебра (через промежуточный биядерный комплекс).

1,4-Дикетоны могут быть получены восстановительной димеризацией α -галогенкетонот. При взаимодействии α -бромкетонот (XVIII) с $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в диметоксиэтано 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) ($\text{R}=n\text{-PhC}_6\text{H}_4$; $\text{R}'=\text{H}$).

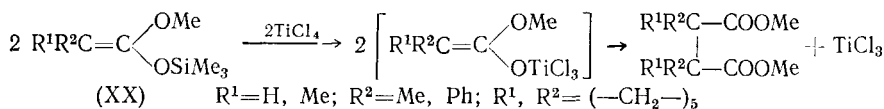
Из литиевых енолятов эфиров карбоновых кислот под действием FeCl_3 [88] и CuBr_2 [93] получены эфиры замещенных янтарных кислот, выход 50—85%:



$\text{R}=\text{H, Me, Ph, } i\text{-iso-Pr, } n\text{-C}_5\text{H}_{11}; \text{R}'=\text{Et, } m\text{-pen-Bu}$

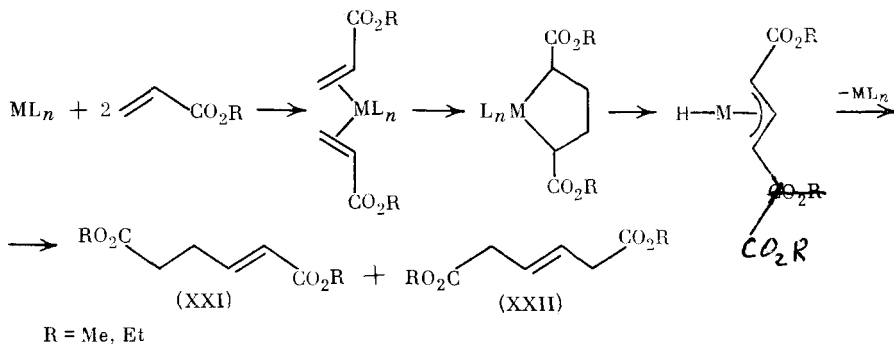
Механизм этой реакции, по-видимому, аналогичен механизму димеризации кетонот и их производных.

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 получают с низким выходом [16].



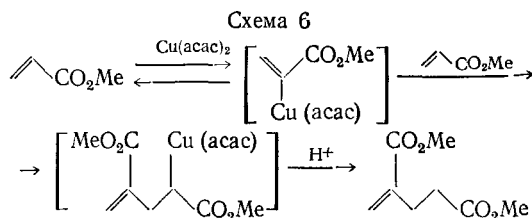
Димеризация α,β -ненасыщенных карбонильных соединений по типу «хвост к хвосту» катализируется комплексами Pd и Rh [94, 95]. Основной продукт димеризации метилакрилата в присутствии катализаторов $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{RhCl}]_2$ или $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ и кислот Льюиса (FeCl_3 , AgBF_4 , AgPF_6) [95] — непредельный эфир (XXI), содержащий 90% *транс*-изомера [(XXI)/(XXII)=9] (схема 5).

Схема 5



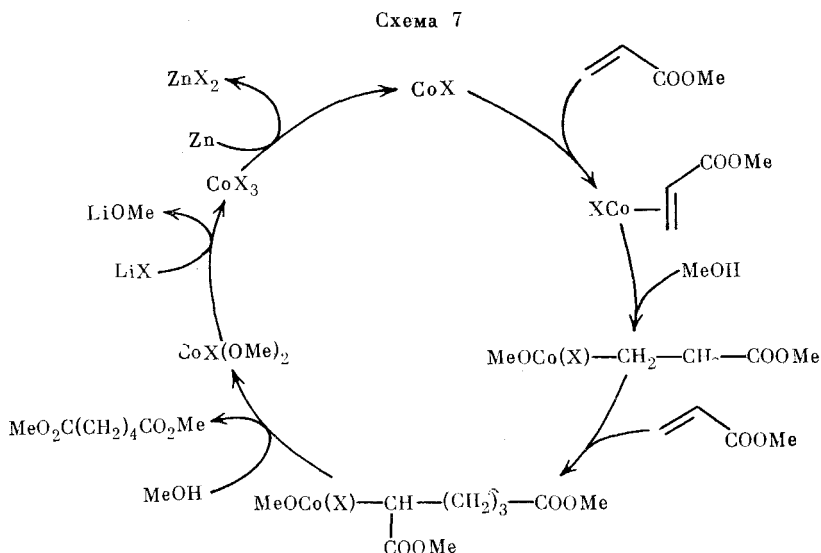
С родиевым катализатором при 75° число каталитических циклов достигает 280.

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].

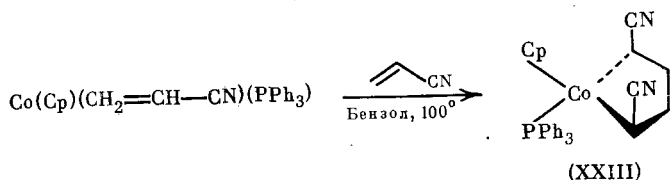


Гидродимеризацией метилвинилкетона и эфиров акриловой кислоты в метаноле под действием металлического цинка в присутствии $[\text{Co}(\text{bipy})_3]\text{ClO}_4$ или $\text{CoBr}(\text{PPh}_3)_3$ получены насыщенные димеры «хвост к хвосту» (2—11 молей на моль катализатора) [97, 98]. Гидродимеризация 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 $\text{CoX}(\text{PPh}_3)_3$ и увеличивается в ряду (X): $\text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$.

Предлагаемый механизм реакции представлен на схеме 7 [99].



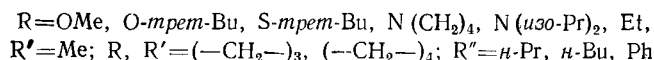
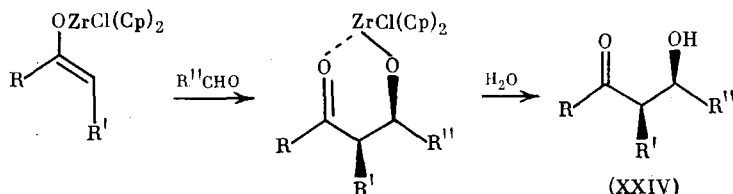
В данном случае, вероятно, нельзя исключить и механизм, подобный обсужденному выше для димеризации акрилатов на палладиевом и родиевом катализаторах (см. схему 5) [95]. На это указывает, в частности, тот факт, что при димеризации акрилонитрила в присутствии кобальтового катализатора был выделен промежуточный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



б) Альдолизация, кротоновая конденсация и сходные реакции

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

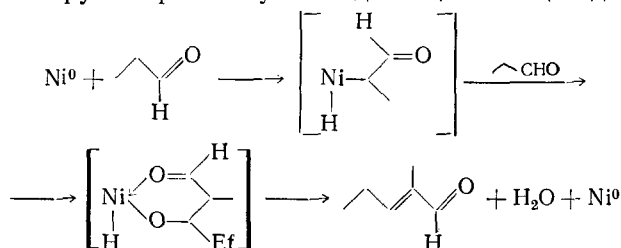
Циркониевые еноляты кетонов, эфиров и амидов кислот, полученные из $ZrCl_2(Cp)_2$ и соответствующих енолятов лития, реагируют с алифатическими и ароматическими альдегидами при -78° в ТГФ [101, 102] с образованием $>90\%$ эритро-альдоля (XXIV).



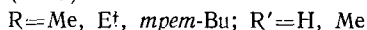
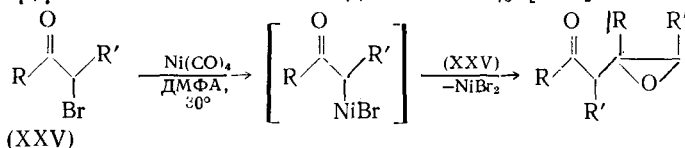
Наибольшая стереоселективность (95—99%) наблюдалась для реакций енолятов Zr, полученных из амидов кислот, с альдегидами, имеющими азотсодержащие гетероциклические заместители [103]. Гидролизом амидов получены соответствующие эритро-β-гидроксикарбоновые кислоты.

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-алкоксиальдегидами в присутствии $TiCl_4$ [107]. Реакция силиловых эфиров енолов с оптически активными эфирами α-кетокислот в присутствии $TiCl_4$ приводит к получению альдолей с двумя оптически активными центрами [108]. Величина асимметрической индукции (35—70%) в этом случае гораздо выше, чем при использовании магниорганических 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]:

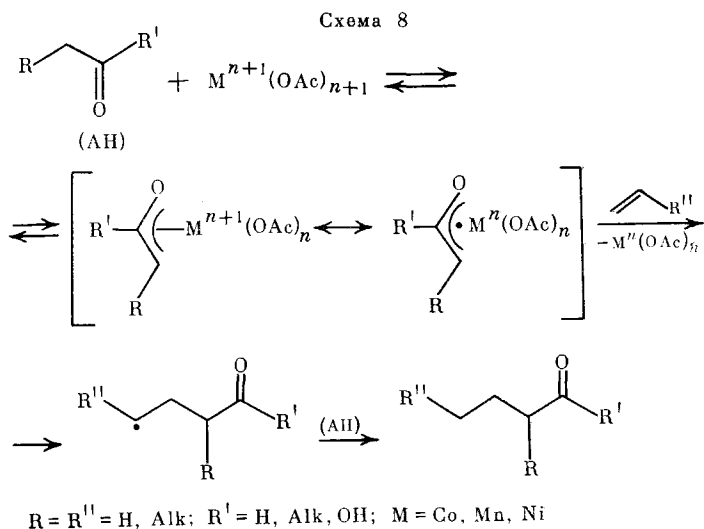


Это наиболее простой и эффективный из существующих методов синтеза β,γ-эпоксикетонов.

в) Алкилирование карбонильных соединений

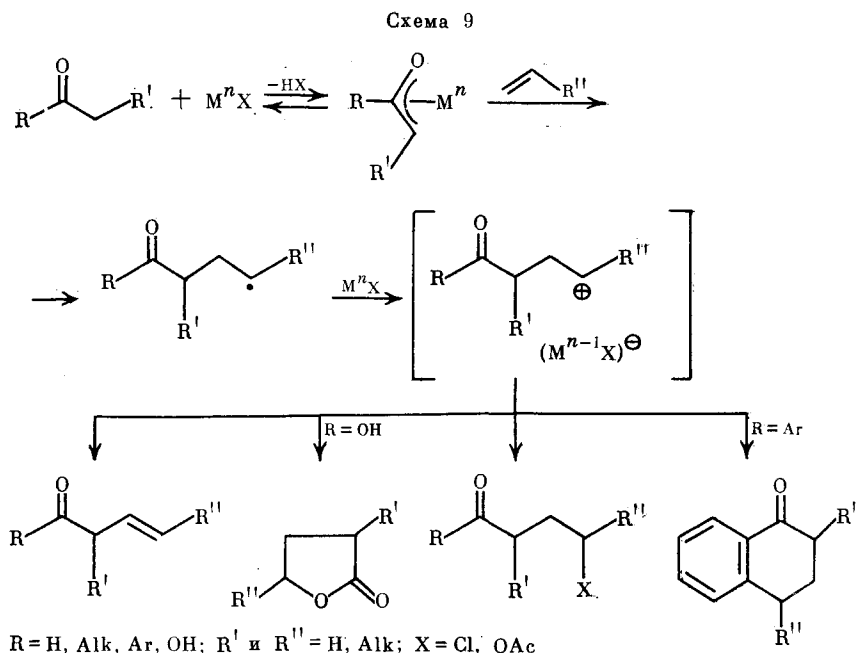
α-Алкилирование альдегидов, кетонов и карбоновых кислот олефинами осуществлено под действием $Mn(OAc)_3$ [111, 112] или редокс-систем: $Mn(OAc)_2/O_2$ [113], $Co(OAc)_2/O_2$ [113] (табл. 5). На основании

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



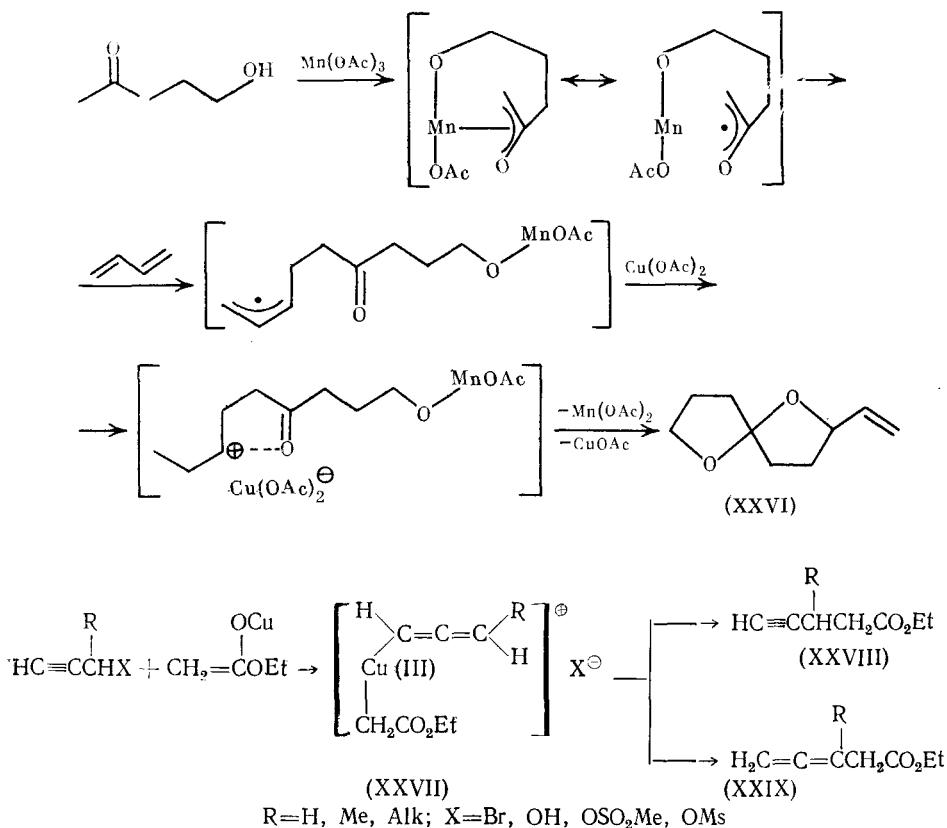
По своей селективности в реакции α -алкилирования катализаторы располагаются в следующий ряд [113]: $\text{Co(II)} > \text{Mn(II)} \approx \text{Ni(II)} > \text{Ce(III)} > \text{Cr(III)}$.

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 карбокатионного 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], тетралон и сходные соединения [122] или взаимодействовать с внешними нуклеофилами, образуя γ -функциональнозамещенные продукты [111, 115, 119, 123] (схема 9):



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*-бицикло[3.3.0]октан [124]. Аналогично протекает реакция ацетона с бутадиеном [124].

Схема 10

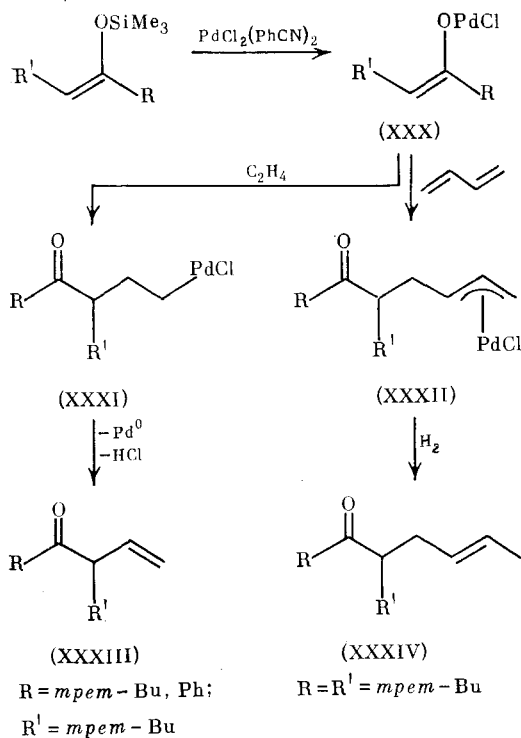


В результате реакции оксаллильных комплексов $Cu(I)$, полученных из соответствующих енолятов лития, с пропаргиловым спиртом и его производными образуются замещенные аллены (XXIX), выход 45—70%. В этой реакции побочно образуется ацетиленовое соединение (XXVIII), отношение (XXIX)/(XXVIII) = 10—20:1. Использование в этой реакции енолята лития 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 $Pd(II)$.

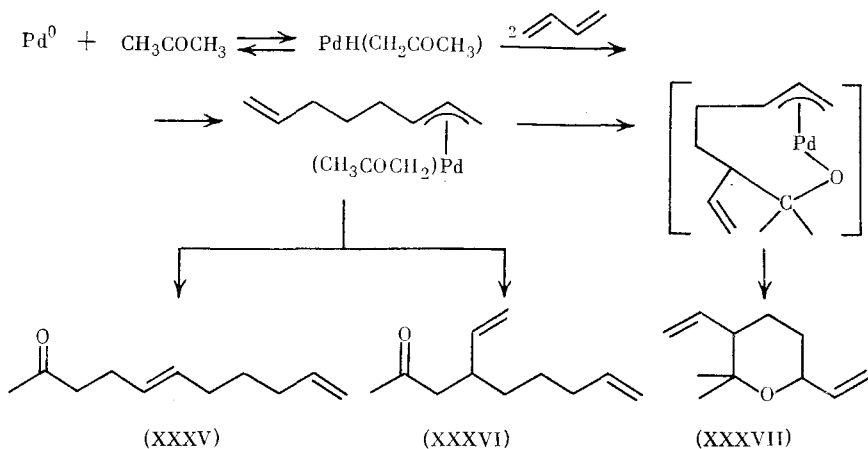
В присутствии $PdCl_2(PhCN)_2$ силиловые эфиры енолов реагируют с этиленом и бутадиеном [13]. Реакция протекает через промежуточное образование енолята Pd (XXX). Комплексы (XXX) были выделены в виде димеров. Реакция комплекса (XXX) с этиленом при 50° и давлении 50 атм. приводит к β,γ -ненасыщенному кетону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

Схема 11



Комплексы 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 каталитической димеризацией бутадиена в 1,3,7-октатриен. При замене триметилфосфинового лиганда на трифенилфосфиновый в исходном комплексе палладия протекает только димеризация бутадиена.

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

Синтез α -алкилзамещенных карбонильных соединений

Карбонильное соединение	Непредельное соединение	Иницирующая система*	t , °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 $(3-25) \cdot 10^3\%$ на катализатор.

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

Схема 12a

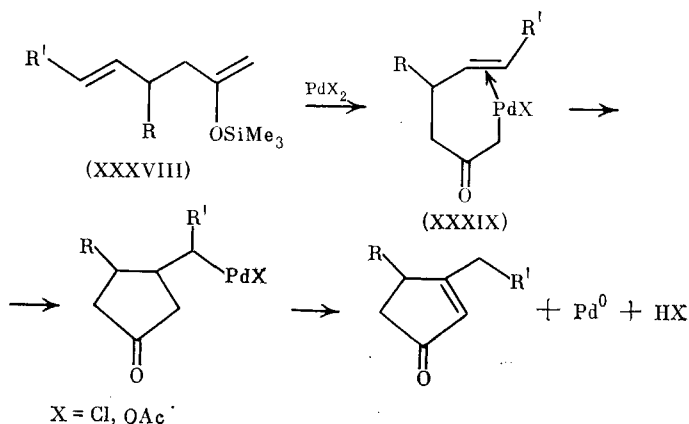


Таблица 6

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

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

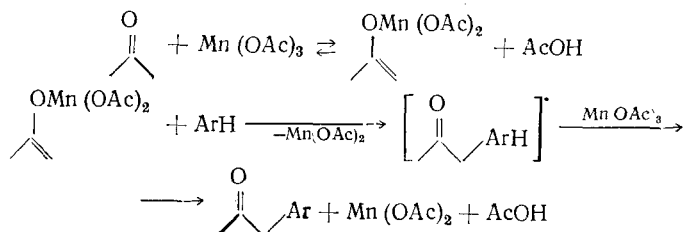
* $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{силиловый эфир енола})=1:1$, MeCN , 20° .** Окислитель $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$.

Промежуточные оксаллильные комплексы (XXXIX) ($R=\text{Ph}$, $R'=\text{H}$; $\text{RR}'=(\text{—CH}_2\text{—})_{3-5}$) имеют димерное строение. Они выделены и охарактеризованы физико-химическими методами [129].

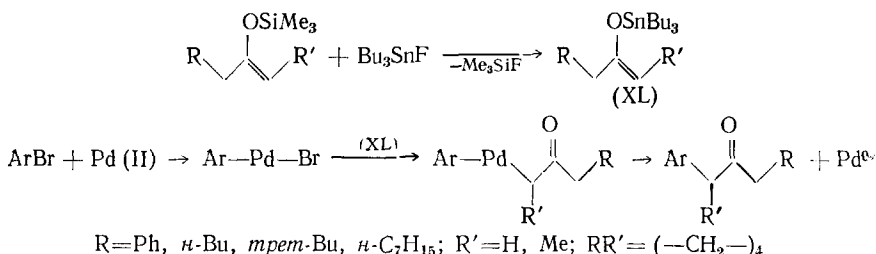
В табл. 6 приведены известные примеры циклизации непредельных силиловых эфиров енолов под действием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ в ацетонитриле.

г) Арилирование карбонильных соединений

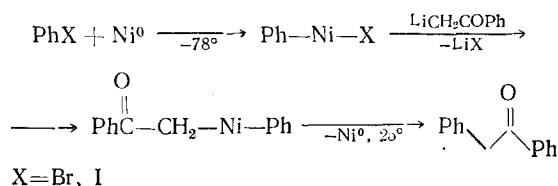
Реакция ацетона с ароматическими и гетероароматическими соединениями под действием $\text{Mn}(\text{OAc})_3$ позволяет в сравнительно мягких условиях ($50\text{—}80^\circ$) ввести в ароматическое кольцо ацетонильную группу [130, 131]. Реакция с нафталином, фураном и тиофеном протекает исключительно по α -атому углерода ароматического кольца. Выход 3-арил-2-пропанонов $40\text{—}95\%$ 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: сиван>фуран \approx нафталин>>тиофен>анизол>бензол \approx хлорбензол>бензонитрил [132]. Предложен следующий механизм реакции:



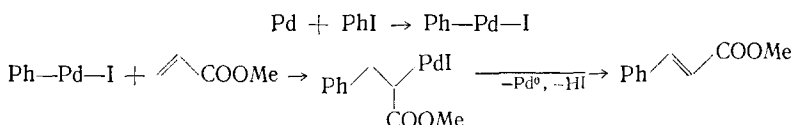
α -Арилирование алифатических и циклических кетонов осуществлено во взаимодействии триметилсилиловых эфиров енолов или енолацетатов с ArBr ($\text{Ar}=\text{Ph}$ или замещенный фенил) в присутствии Bu_3SnF [133] или Bu_3SnOMe [134] и катализатора — $\text{PdCl}_2[\text{P}(o\text{-MeC}_6\text{H}_4)_3]_2$ ($\text{ArBr}/\text{Pd}=30\text{—}100$) при $80\text{—}100^\circ$ в бензоле или толуоле. Выход α -арилзамещенных кетонов $30\text{—}100\%$.



α -Арилзамещенные карбонильные соединения получены также реакцией фенилгалогенидов с LiCH_2COPh в присутствии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ ($\text{PhX}/\text{Ni}(0)=4$) [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 ($\text{PhI}/\text{Pd}=30$) при 125° в среде AcOH в присутствии NaOAc образуется метиловый эфир коричной кислоты по следующему предполагаемому механизму [136]:



При использовании в качестве катализатора $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в эту реакцию вступают также бромбензол и замещенные арилбромиды [137].

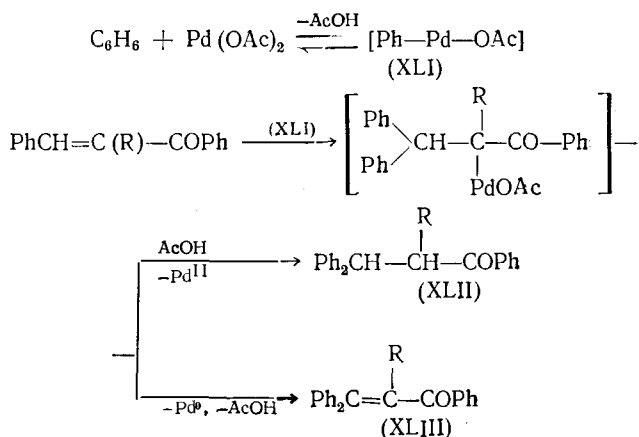
Реакция бензола с α -замещенными халконами в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (халкон/ $\text{Pd}=1\text{—}15$) в AcOH , в зависимости от строения халконов, приводит к насыщенным или ненасыщенным β,β -дифенилзамещенным кетонам [138] (табл. 7):

Таблица 7

Выход (%) продуктов реакции бензола с халконами в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2^*$ [138]

Продукт	R					
	H	Ph	CO^iPh	NO_2	CO_2Et	CH_2Ph
(XLII)	25	—	52	20	12	—
(XLIII)	75	46	8	—	56	65

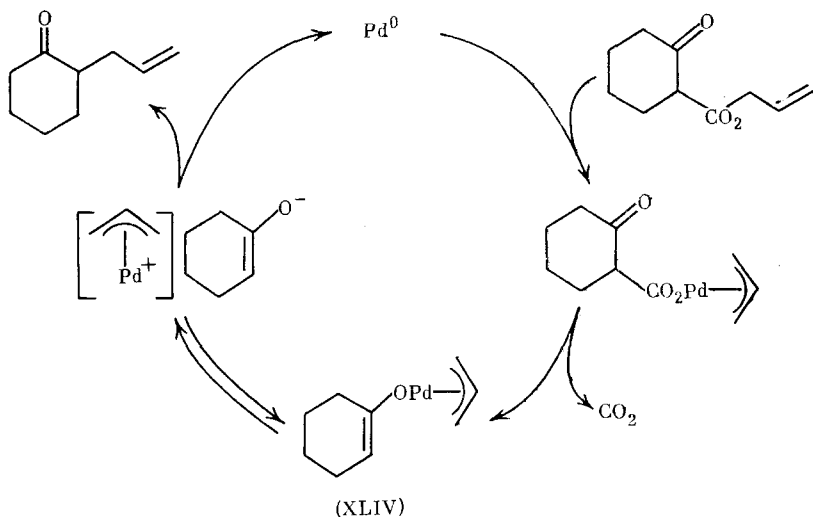
* $[\text{халкон}]/[\text{Pd}] = 1:1$.



д) α -Аллилирование карбонильных соединений

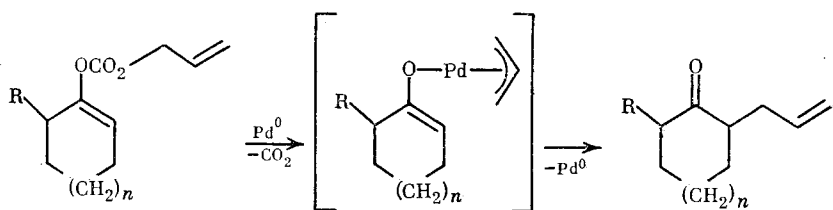
Удобный метод введения алкенильных групп в α -положение карбонильных соединений основан на использовании смешанных аллилоксаллильных комплексов Pd(II) (XLIV), которые образуются, например, из аллиловых эфиров β -кетокислот (схема 13) [23].

Схема 13



В присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (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 диметоксиэтаноле [139]:

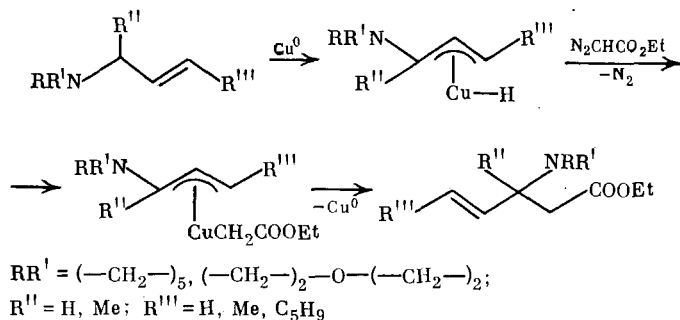


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}; n = 0, 1$

В качестве катализаторов данной реакции кроме $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ могут быть использованы комплексы $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$, $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ и $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [140]. Однако их применение требует более жестких условий ($60\text{--}110^\circ$).

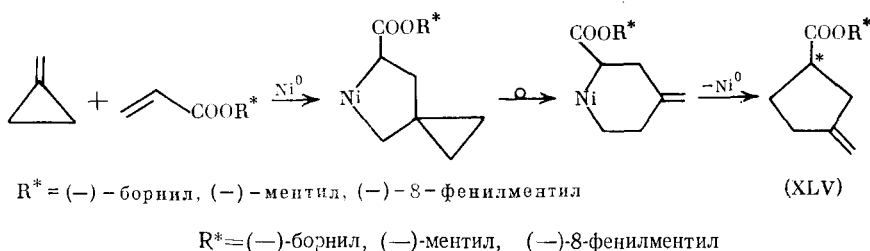
Кроме двух реакций, рассмотренных выше, описаны синтезы α -аллилазамещенных алканолов и циклоалканолов взаимодействием силиловых эфиров енолов [64, 141] или енолацетатов [142] с аллилметилкарбонатом в присутствии $\text{Pd}(\text{dppe})_2$, а также взаимодействием аллилацетатов с енолятом трибутилолова в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ [143] при 20–80° в диоксане или ТГФ.

Взаимодействие этилдиазоацетата с аллиламинами (аллиламин/металл=40), катализируемое системами $\text{Cu}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_3$ и $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4/\text{AlEt}_3$ в присутствии PEt_3 , P^iBu_3 или Py в бензоле при 20°, приводит к эфирам β -амино- β -винилзамещенных карбоновых кислот с выходом 20–60% [144]. Реакция, вероятно, протекает по следующему механизму:



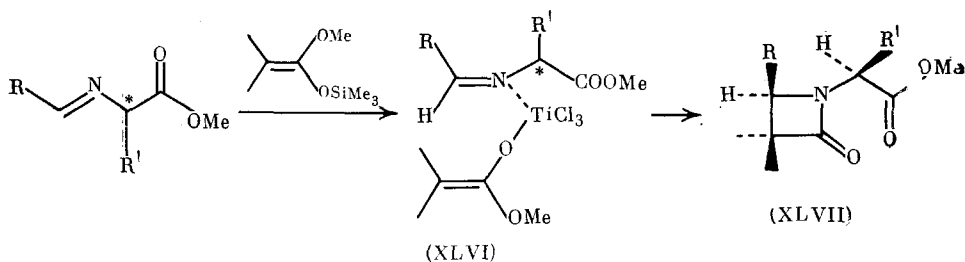
е) Циклоприсоединение к α,β -непредельным карбонильным соединениям

Комплексы $\text{Ni}(0)$ катализируют циклоприсоединение напряженных молекул, например, метиленициклопропана и его производных (исходное соединение $[\text{Ni}(0)=30]$) к α,β -непредельным кетонам и акрилатам с образованием замещенных метиленициклопентанов, выход 60–90% [145]. Реакция стереоселективна. Так, из метиленициклопропана и оптически активных эфиров акриловой кислоты в присутствии $\text{Ni}(\text{циклооктадиен})_2$ (эфир/ $\text{Ni}=100$) при $-20 \div +40^\circ$ получены эфиры 3-метиленициклопентанкарбоновой кислоты (XLV), имеющие 2 хиральных центра. Величина ассиметрической индукции для второго хирального центра составляет 25–65% [146].



Вероятно, по сходному механизму протекает реакция циклоприсоединения бицикло [2.1.0] пентана к метилакрилату, диметилмалеату и диметилфumarату, катализируемая $\text{Ni}(\text{CH}_2=\text{CHCN})_2$ [147, 148].

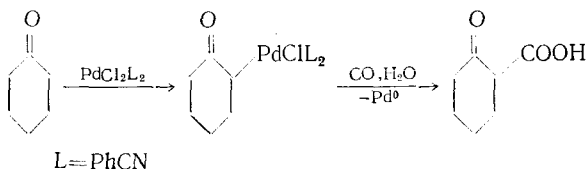
Реакция О-триметилсилильного производного, полученного из метилизобутирата, с основаниями Шиффа, полученными из альдегидов и хиральных α -аминоэфиров, в присутствии TiCl_4 приводит к образованию β -лактамов с высокой регио- и стереоселективностью [149, 150]. Ее механизм включает образование енолята $\text{Ti}(\text{IV})$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



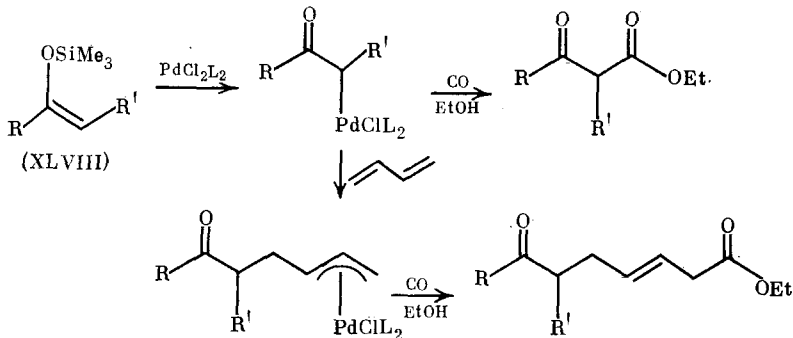
$R = \text{Et}, \text{изо-Pr}, \text{изо-Bu}; R' = \text{Me}, \text{изо-Pr}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{COOMe}$

ж) Реакции с участием CO

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

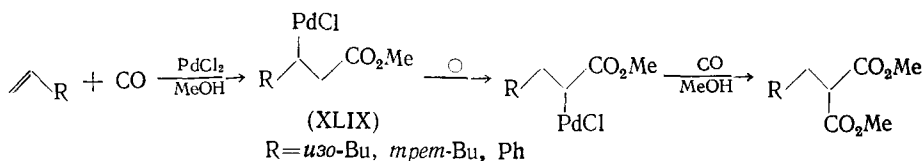


Карбонилированием в спиртовой среде комплексов Pd, полученных из силиловых эфиров енолов (XLVIII) (50° , 50 атм. CO) синтезированы эфиры β -кетокарбоновых кислот, выход 85—100%; в присутствии бутадиена эта реакция приводит к эфирам ненасыщенных кетокислот [13].

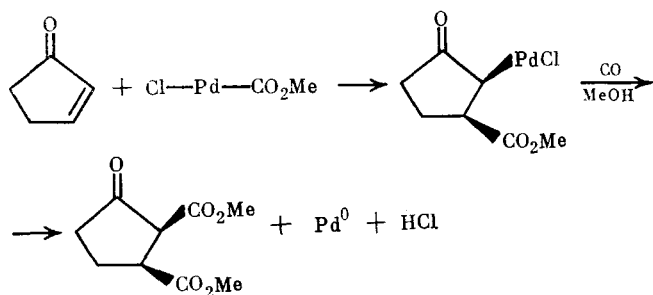
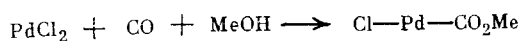


$L = \text{PhCN}; R = \text{mpem-Bu}, \text{Ph}; R' = \text{mpem-Bu}$

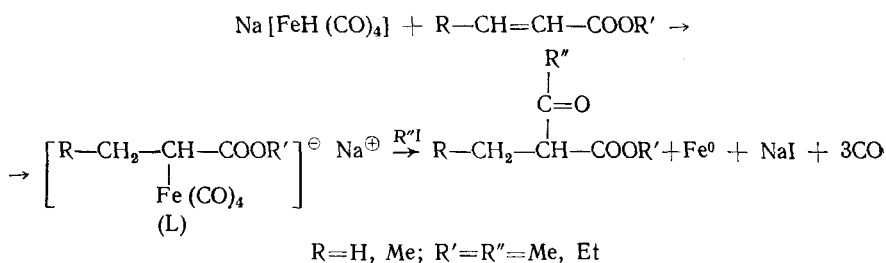
Реакцией карбонилирования алкенов, катализируемой PdCl_2 в присутствии избытка CuCl_2 , могут быть получены эфиры алкилмалоновых кислот [151], вероятно, по механизму, включающему перегруппировку Pd-органического интермедиата (XLIX):



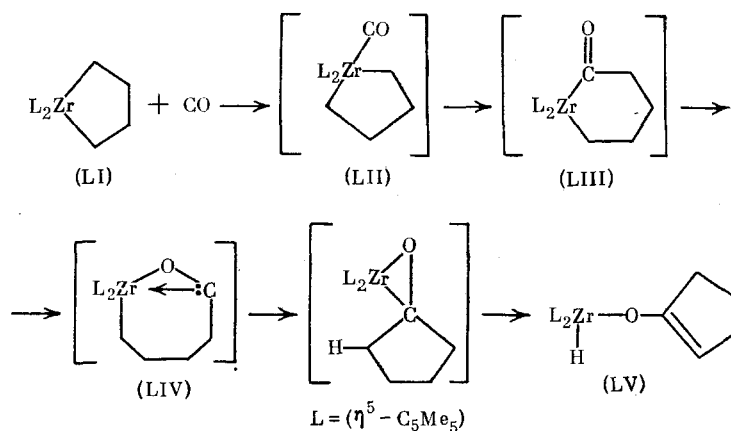
Карбонилирование α, β -ненасыщенных кетонов, катализируемое системой $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$ (кетон/Pd=10—50, 20° , 3 атм. CO), приводит к эфирам замещенных янтарных кислот [152]. С циклопентеноном на 99% образуется эфир *цис*-3-оксочиклопентан-1,2-дикарбоновой кислоты:



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 аллилоидов; выход эфиров β -кетокислот 50—80% [153]. Промежуточный оксалильный комплекс (L) ($\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{Me}$) был выделен и охарактеризован.

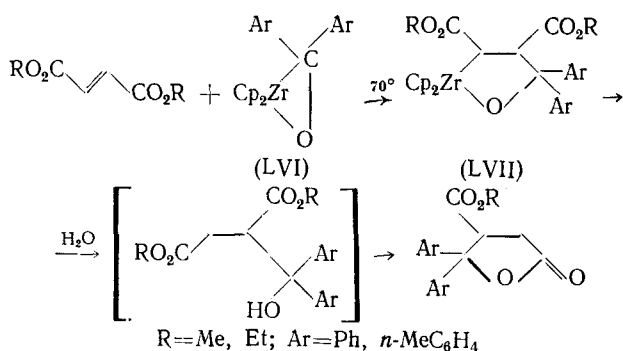


Карбонилирование алкильных комплексов циркония приводит к образованию с высоким выходом (80—95%) производных карбонильных соединений [43, 154, 155]. Так, циркониевый комплекс (LI) легко присоединяет CO при 25°, образуя белый кристаллический енолят (LV), который при обработке HCl количественно превращается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



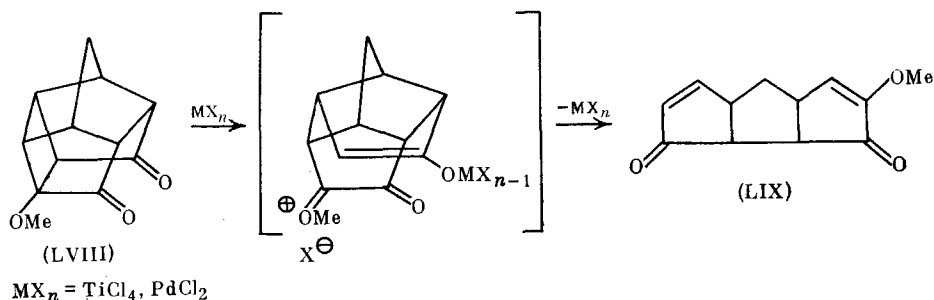
3) Другие реакции

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

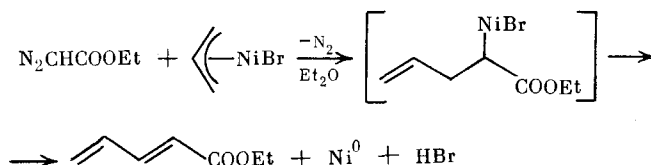


Промежуточно образующиеся оксалильные комплексы (LVII) зафиксированы методом ПМР.

В результате каталитической 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]:



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 оксалильные 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 каталитическими, включающими образование и превращения оксалильных интермедиатов. Применение оксалильных комплексов металлов в стехиометрических и каталитических реакциях позволяет осуществить синтез различных карбонильных соединений в мягких условиях с высокой регио- и, в ряде случаев, стереоселективностью.

Химия оксалильных 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 каталитических методов синтеза карбонильных и других кислородсодержащих соединений.

* *
*

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

латы Ti(IV) получены действием $\text{Cr}_2\text{Ti}=\text{CH}_2$ 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 алканолов с октаэтилпорфириновыми комплексами Rh [162, 163]. Реакцией $\text{HRuCl(CO)(PPh}_3)_3$ с диметилowym 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*-альдоля [166] (при использовании енолятов циркония получается в основном *эритро*-альдоля [101, 102]). Альдольная конденсация винилкетонa с альдегидами при $40-110^\circ$ в присутствии $\text{HRh(PPh}_3)_4$ дает α -метилена- 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 карбонилa железа приводит к β -функциональнозамещенным 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 $(\text{RhCl} \times (\text{CO})_2)_2$, синтезирован α -бензилацетон, выход 2,2—11 моль на моль катализатора [175].

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

Путем внутримолекулярной циклизации алкенацетиленовых простых эфиров при участии $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ и CO получают α,β -непредельные бициклические кетоны [179].

Через стадию образования промежуточных оксалильных комплексов протекает, катализируемая $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, реакция винилтрифлатов с акриловыми мономерами в результате которой получают β -циклогексенил- α,β -непредельные альдегиды, эфиры или амиды карбоновых кислот [180].

ЛИТЕРАТУРА

1. Хенрици-Оливэ Г., Оливэ С. В кн.: Координация и катализ. М.: Мир, 1980, гл. 7.
2. Alper H., Keung E. C. H. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2566.
3. Theissen R. J. Ibid., 1971, v. 36, p. 752.
4. Bierling V. K., Müller H., Oberender H., Schulz M. J. prakt. Chem., 1972, B. 314, S. 170.
5. Kirschke V. K., Müller H., Timm D. Ibid., 1975, B. 317, S. 807.
6. Muzart J., Pete J. P. J. Molec. Catal., 1982, v. 15, p. 373.
7. Bennett M. A., Yoshida T. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 1750.
8. Yoshida T., Matsuda T., Okano T., Kilani T., Otsuka S. Ibid., 1979, v. 101, p. 2027.
9. Ito S., Matsumoto M. J. Org. Chem., 1983, v. 48, p. 1133.
10. Clawson L., Buchwald S. L., Grubbs R. H. Tetrahedron Letters, 1984, v. 25, p. 5733.
11. 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.
12. Ito Y., Hirao T., Saegusa T. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 1011.
13. Ito Y., Nakatsuka M., Kise N., Saegusa T. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 2873.
14. Ito Y., Nakatsuka M., Saegusa T. J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2022.
15. 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., Mendelsonu J., Valade J. *J. Organometal. Chem.*, 1968, v. 11, p. 97.
19. Несмеянов 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., Stefani L., Tauscher 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., Pilts 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. Lapperi 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. Kwiatak 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. Kwiatak J., Seyler J. K. *J. Organometal. Chem.*, 1965, v. 3, p. 433.
57. Jackman L. M., Hamilton J. A., Lawbor 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., Chshiro 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., Atland 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., Sate S., Izumi Y. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 2787.
87. Inone 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., 1983, 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., Kessler 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., Дирей 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. Aheysekera 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