

УДК 542.97 : 547.256.2

## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков Г. А.*

В обзоре впервые обобщены результаты исследований советских и зарубежных химиков, работающих в области синтеза и превращений алюминийорганических соединений (АОС) с применением металлокомплексных катализаторов. Рассмотрены реакции каталитического гидро-, карбо- и циклоалюминирования непредельных соединений, кросс-сочетания и сопряженного присоединения АОС к енонам и некоторые другие превращения АОС в присутствии металлокомплексных катализаторов.

Библиография — 211 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1972
II. Гидроалюминирование	1973
III. Карбо- и циклоалюминирование	1979
IV. Алюминийорганические соединения в реакции каталитического кросс-сочетания	1990
V. Каталитические реакции алюминийорганических соединений с карбонилсодержащими соединениями	1925
VI. Каталитические реакции по связи алюминий — гетероатом	1997
VII. Прочие каталитические реакции с участием алюминийорганических соединений	1999

### I. ВВЕДЕНИЕ

В отличие от магнийорганических соединений, широко используемых в органическом синтезе со времени их открытия Гриньяром, алюминийорганические соединения (АОС) до начала 50-х годов были малоизвестны и впоследствии, несмотря на дешевизну и доступность простейших АОС, использовались, в основном, как компоненты каталитических систем для олиго- и полимеризации олефинов.

В последние годы положение меняется и многие АОС, несмотря на довольно высокую опасность в обращении, завоевывают все новые и новые позиции в органическом синтезе и лабораторной практике. Так  $(\text{изо-Вu})_2\text{AlH}$  сейчас является одним из наиболее распространенных восстанавливающих агентов в органическом синтезе; заслуживает внимание успешное применение АОС как селективных алкилирующих агентов.

Новые возможности использования АОС в органическом синтезе сейчас все больше связываются с металлокомплексным катализом. Применение катализаторов позволяет не только селективно проводить многие ранее известные реакции, что делает их перспективными для синтетической практики, но и проводить эти реакции в мягких условиях, сводя к минимуму риск обращения с АОС, а также осуществлять обычно нехарактерные для этих соединений процессы, делающие доступными реагентами новые, ранее «экзотические» АОС. За последние 10—15 лет отмечен значительный рост публикаций на эту тему.

В данном обзоре обсуждаются результаты исследований по применению гомогенного металлокомплексного катализа в синтезе АОС различной структуры и их дальнейших превращений, за исключением примеров использования АОС как компонентов каталитических систем олиго- и полимеризации непредельных соединений.

## II. ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЕ

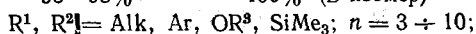
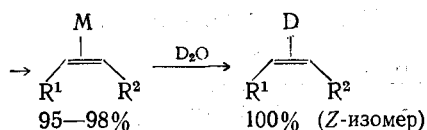
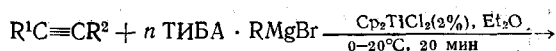
Реакция гидроалюминирования непредельных соединений — одна из наиболее характерных и часто применяемых для АОС [1]. Первые попытки привлечения металлокомплексных катализаторов для расширения возможностей этой реакции были предприняты более 25 лет назад [2, 3]. С тех пор появилось большое количество публикаций и патентов, предлагающих в качестве катализаторов гидроалюминирования соединения многих переходных металлов. Однако в результате весьма скрупулезных исследований в этой области, проведенных Эшби с сотр. [4—6], было установлено, что под действием низковалентных комплексов переходных металлов в условиях опытов может происходить не только гидрометаллирование, но и гидрирование ненасыщенного субстрата в результате гидридного переноса из реакционной среды. Поэтому в настоящее время следует весьма скептически относиться к сообщениям о каталитическом гидрометаллировании, если в подтверждение этому не приводится других данных, кроме анализа продуктов гидролиза реакционной массы. В настоящее время «безупречной репутацией» катализаторов гидроалюминирования обладают, на наш взгляд, лишь соединения титана и циркония. Однако в данном обзоре будет рассмотрено несколько интересных превращений и с участием комплексов других переходных металлов, когда образование АОС было надежно доказано.

### 1. Гидроалюминирование ацетиленов

Гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов достаточно легко и в довольно мягких условиях осуществляется с помощью  $(\text{изо-Ву})_3\text{Al}$  (ТИБА) или  $(\text{изо-Ву})_2\text{AlH}$  (ДИБАГ) в отсутствие какого-либо катализатора, однако избежать при этом нежелательных побочных реакций и дальнейших превращений образующихся винилаланов, как правило, не удается [1, 7].

Каталитические количества  $\text{Ni}(\text{асас})_2$  ускоряют реакцию АОС с 4-октином, фенилпропином и некоторыми другими дизамещенными ацетиленами при  $25^\circ\text{C}$  [8]. В то же время присутствие комплексов  $\text{Ti}$  или  $\text{Zr}$  на эту реакцию никакого влияния не оказывает [9, 10].

Однако комплекс ТИБА с магнийорганическими соединениями  $(\text{изо-ВуMgBr}, \text{EtMgBr})$  в присутствии  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  гидроалюминирует большинство дизамещенных ацетиленов [9—11] быстро и в мягких условиях, что позволяет избежать нежелательных превращений.



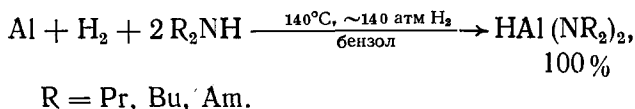
M — магний- или алюминийорганическое (ал) соединение.

По стереоселективности этот реагент не уступает боробициклононату, не отличаясь, однако, особой региоселективностью при гидрометаллировании несимметрично дизамещенных ацетиленов.

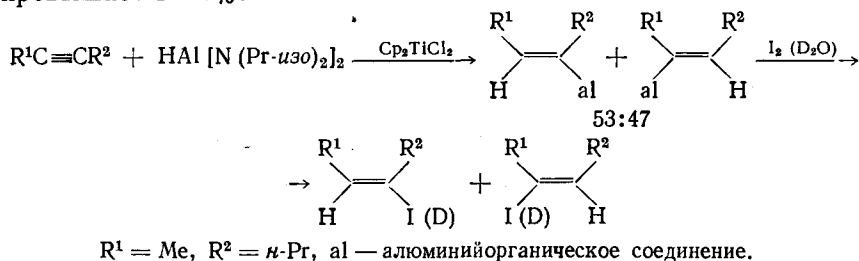
О каталитическом гидроалюминировании монозамещенных ацетиленов как побочном процессе при карбалюминировании указанных соединений триэтил- и трипропилалюминием неоднократно упоминается в работах [12, 13], однако данные о возможности селективного осуществления этого процесса не приводятся.

Имеются многочисленные примеры гидроалюминирования ацетиленов различными комплексными гидридами. Так, Эшби [14] для этих целей был предложен новый реагент — бис-диалкиламиноалан, образующийся с количественным выходом при взаимодействии алюминия со

втор-аминами под давлением водорода:

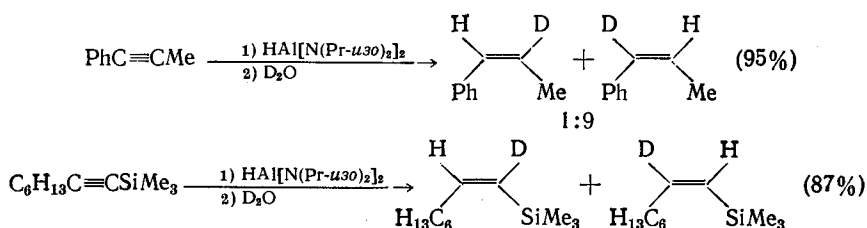


В присутствии 5 мол. %  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  этот гидрид легко присоединяется к моно- и дизамещенным ацетиленам в среде бензола (в котором он хорошо растворим) при температурах от  $0^\circ\text{C}$  до комнатной [15]. Конверсия ацетиленов при этом близка к количественной. Основным продуктом реакции являются *Z*-алкенилаланы (90—96%), количество *E*-изомеров не превышает 1—4%.

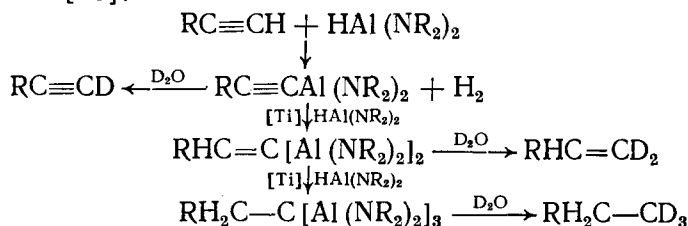


При обработке реакционной массы  $\text{D}_2\text{O}$ , 96—97% образовавшегося алкена содержит D-атом. Одновременно образуется до 10% соответствующего алкана [16].

Высокая региоселективность отмечается лишь при гидрометаллировании 1-фенилпроп-1-ина и 1-триметилсилилокт-1-ина.



Гидролиз продуктов гидрометаллирования монозамещенных алкинов дает смесь примерно равных количеств алкенов и алканов с различным содержанием дейтерия, что свидетельствует об одновременном протекании реакций металлирования, а также моно- и дигидроалюминирования тройной связи [16]:



Гидроалюминирование дизамещенных ацетиленов при помощи ряда комплексных гидридов ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_2[\text{N}(\text{Pr-}i\text{изо})_2]_2$ ,  $\text{NaAlH}_2(\text{NEt}_2)_2$ ,  $\text{NaAlH}_2[\text{N}(\text{Pr-}i\text{изо})_2]_2$ ,  $\text{LiAlMe}_3\text{H}$ ) в присутствии  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и других соединений титана протекает, в основном, аналогично, отличаясь от рассмотренной выше реакции лишь более высокой стереоселективностью (в отдельных случаях до 100%) и меньшим количеством побочных продуктов [5, 6, 16—19].

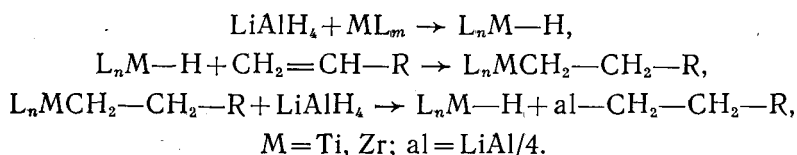
Моно- и дифенилзамещенные ацетилены при этом гидроалюминируются неселективно, образуя значительное количество *E*-алкенилаланов [19].

## 2. Гидроалюминирование олефинов

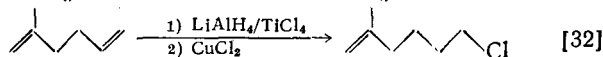
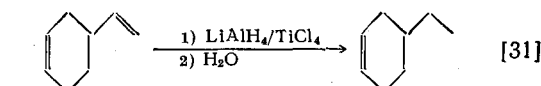
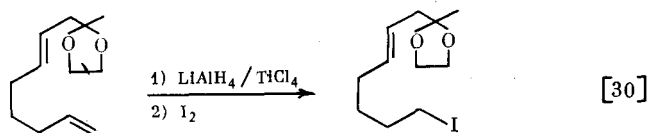
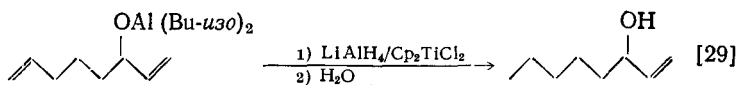
Реакция каталитического гидроалюминирования олефинов широко применяется в органическом синтезе в различных целях: для селективного восстановления двойных связей или их функционализации, а также для получения высших АОС заданной структуры для целенаправленного дальнейшего использования [20]. В качестве гидроалюминирующих реагентов были испытаны практически все доступные гидриды и простейшие алкильные производные алюминия. Наиболее часто используется для этих целей  $\text{LiAlH}_4$ . С момента открытия Сато [21, 22] каталитического гидроалюминирования олефинов в мягких условиях под действием соединений  $\text{Ti}$  и  $\text{Zr}$  эта реакция получила весьма широкое распространение.

В качестве катализаторов в настоящее время используются в основном различные комплексы титана, в том числе и иммобилизованные на неорганических [23] или полимерных [23, 24] носителях. Появившееся первоначально сообщение [25] об успешном применении в качестве катализаторов солей  $\text{V}$  и  $\text{Cr}$  не нашло дальнейшего подтверждения. Недавно сообщалось [26] об использовании для гидроалюминирования  $\alpha$ -олефинов ( $\text{C}_2\div\text{C}_8$ ) таких экзотических катализаторов, как соли урана ( $\text{UCl}_3$  и  $\text{UCl}_4$ ). Комплексы циркония не уступают в каталитической активности аналогичным соединениям титана; их применение является предпочтительным при гидроалюминировании аллиловых спиртов и простых эфиров [27], поскольку в присутствии комплексов титана происходит их дезоксигенирование.

Согласно [7, 23, 28], реакция протекает с участием промежуточных гидридных комплексов  $\text{Ti}$  или  $\text{Zr}$ , которые и гидрометаллируют олефины, а последующее переметаллирование алкильных производных переходных металлов приводит к регенерации исходных гидридов:

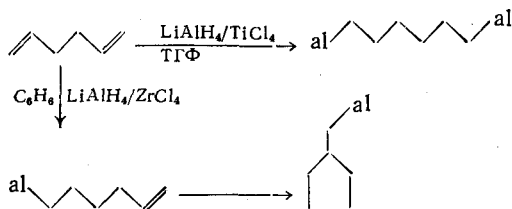


Относительная реакционная способность алкенов в этих реакциях в основном зависит от стерических факторов. Дизамещенные алкены реагируют гораздо медленнее, чем монозамещенные, что позволяет в ряде случаев провести селективное гидроалюминирование менее замещенной двойной связи:



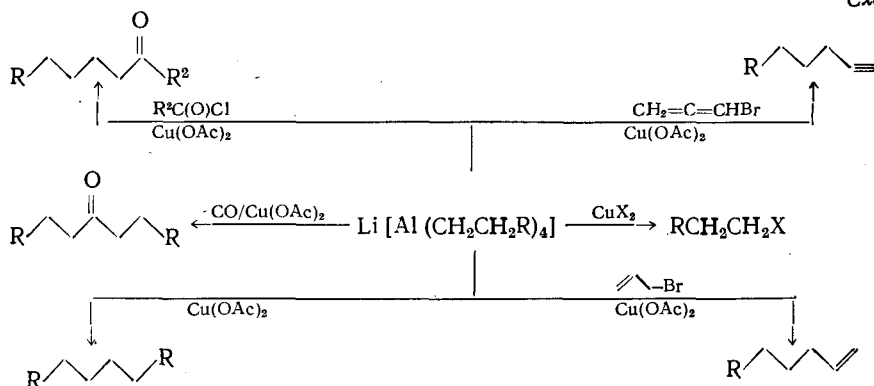
Ход реакции несопряженных  $\alpha,\omega$ -диенов, в частности 1,5-гексадиена, зависит от природы катализатора и условий проведения реакции. Так, при использовании  $\text{TiCl}_4$  и проведении реакции в ТГФ 1,5-гексадиен был превращен в ациклическое бис-АОС, однако при замене ТГФ на бензол или

TiCl<sub>4</sub> на ZrCl<sub>4</sub> имеет место внутримолекулярная циклизация [9, 15]:



Путем каталитического гидроалюминирования могут быть получены высокореакционноспособные тетраалкилаланаты лития различной структуры, в том числе содержащие некоторые O,N-функциональные группировки [27, 30, 33]. Некоторые пути их дальнейших трансформаций с участием солей меди показаны на схеме 1 [34—41].

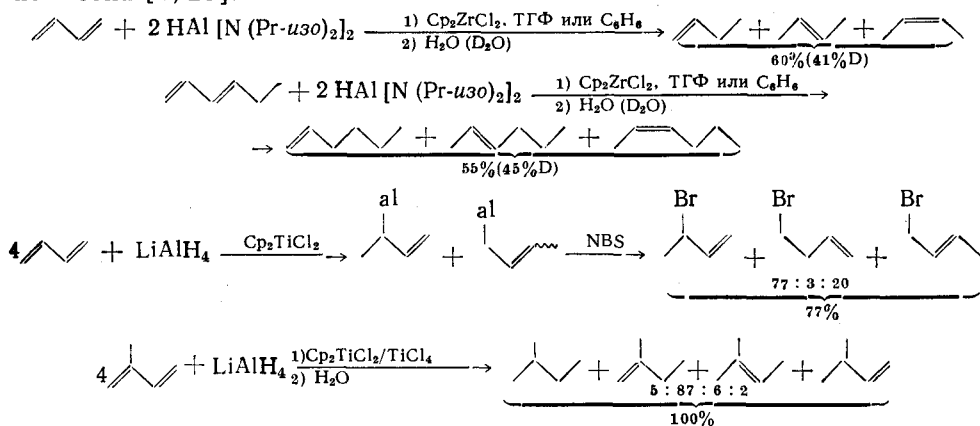
Схема 1



Такие комплексные гидриды, как NaAlH<sub>4</sub>, LiAlMe<sub>3</sub>H, NaAlMe<sub>3</sub>H, NaAl(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, не уступают в активности действия алюмогидриду лития [6].

В то же время некоторые другие изученные Эшби гидриды — HAl[N(Pr-изо)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, HAl(NEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, HAl[N(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>AlCl, HAlCl<sub>2</sub> — показали несколько меньшую активность при гидроалюминировании α-олефинов в присутствии комплексов титана. Комплексы же циркония, как выяснилось, практически не катализируют данную реакцию [4].

Следует отметить, что с помощью HAl[N(Pr-изо)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> удалось осуществить каталитическое гидроалюминирование сопряженных диенов — изопрена, бутадиена и 1,3-гексадиена — однако селективность этих реакций невысока [4, 23].

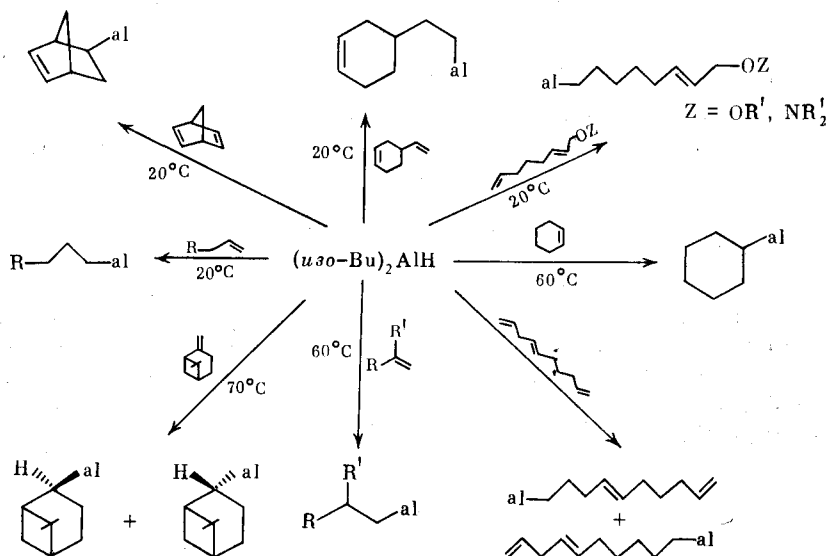


Кроме комплексных гидридов для гидроалюминирования в синтетической практике используются также более легкодоступные и дешевые алкилаланы. Лучшими катализаторами для гидроалюминирования олефинов с помощью ДИБАГ в мягких условиях являются соли циркония [42], тогда как применение для этих целей Ti-содержащих катализато-

ров приводит к образованию побочных продуктов изомеризации и олигомеризации олефинов.

Так, в присутствии  $ZrCl_4$  ДИБАГ практически количественно гидроалюминирует  $\alpha$ -олефины и производные норборнена при  $20^\circ C$  за 3—6 ч; для взаимодействия с  $\alpha,\beta$ - и  $\beta,\beta'$ -дизамещенными олефинами требуется более высокая температура ( $\sim 60^\circ C$ ), что позволяет осуществлять селективное гидроалюминирование полиеновых углеводородов, содержащих двойные связи с различной степенью замещенности (схема 2) [43—46].

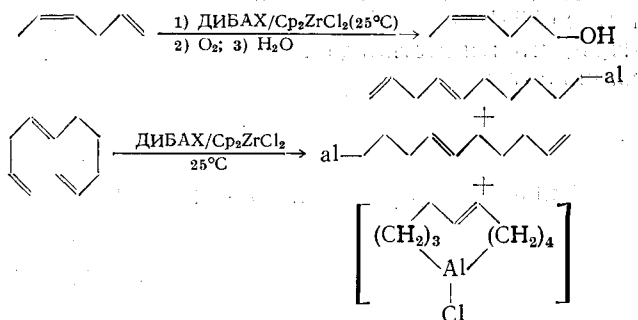
Схема 2

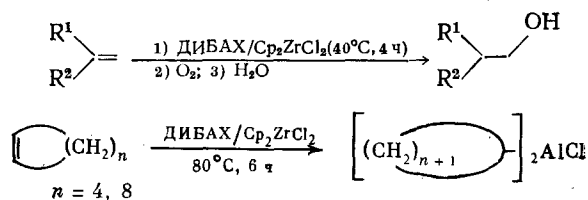


Для гидроалюминирования циклоолефинов наиболее эффективными катализаторами оказались хлоралкоксиды циркония [44]. Скорость гидроалюминирования циклоолефинов зависит от размера цикла и падает в ряду:  $C_5 > C_6 > C_7 > C_{12} > C_8$ .

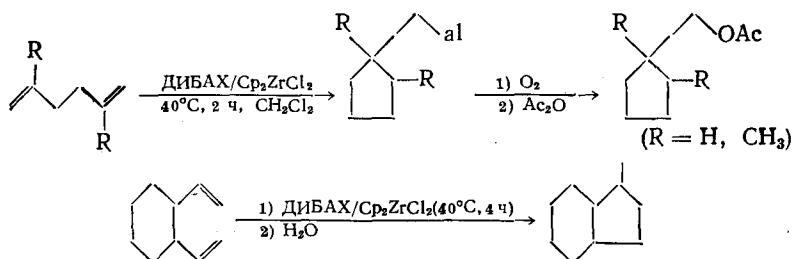
Гидроалюминирование олефинов различного строения с помощью ТИБА и  $(iso-Bu)_2AlCl$  (ДИБАХ) эффективно катализируется  $Cr_2ZrCl_2$  [47—50]. Так, в присутствии каталитических количеств  $Cr_2ZrCl_2$  ТИБА присоединяет  $\alpha$ -олефины уже при температуре от 0 до  $20^\circ C$ , что позволяет получать в мягких условиях высшие АОС, в том числе содержащие некоторые функциональные заместители (ОН, SPh, Br) [47]. Взаимодействие ТИБА с циклоолефинами происходит при температуре не ниже  $80^\circ C$ , причем удастся вовлечь в реакцию не более двух изобутильных групп из трех [50].

Каталитическое гидроалюминирование с помощью ДИБАХ дает высшие диалкилгалогеналаны, которые нельзя получить «классическим», т. е. некаталитическим гидроалюминированием [48, 50, 51]. В этой реакции соблюдаются те же закономерности, что и при гидроалюминировании ДИБАГ: легче всего (при  $25^\circ C$ ) реагируют  $\alpha$ -олефины, затем следуют дизамещенные двойные связи в линейных олефинах (при  $40^\circ C$ ), циклоолефины вступают в реакцию лишь при  $80^\circ C$  и выше.

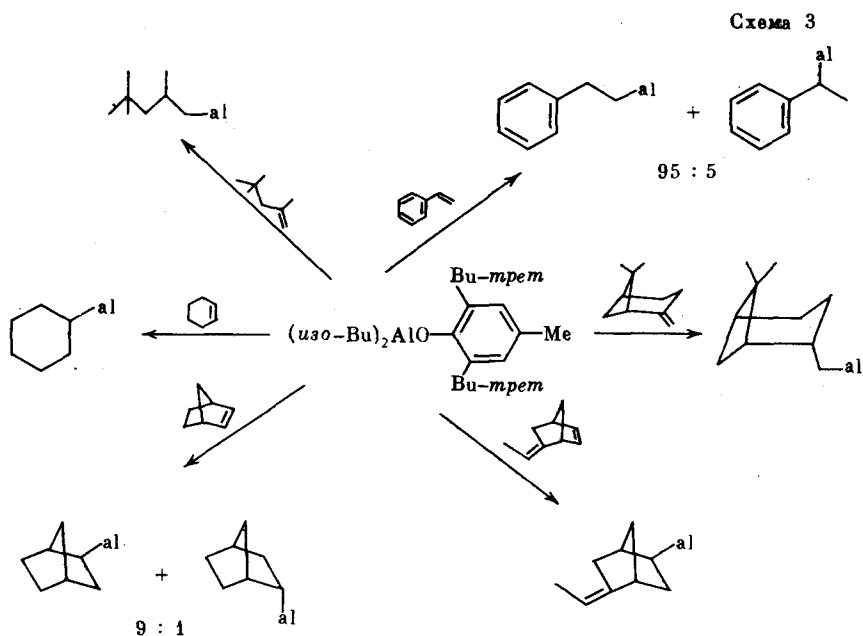




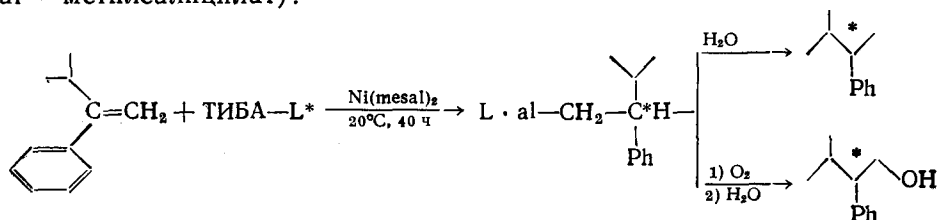
Взаимодействие 1,5-диенов с ДИБАХ в тех же условиях приводит к образованию циклических продуктов:



Моноалкоксид алюминия, полученный при взаимодействии ДИБАГ с 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенолом, региоселективно гидроалюминирует моно- и дизамещенные олефины (в том числе некоторые производные норборнена) при температуре не ниже  $140^\circ\text{C}$  в ксилоле в присутствии катализатора ДИБАГ/Ср<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> (схема 3) [52].

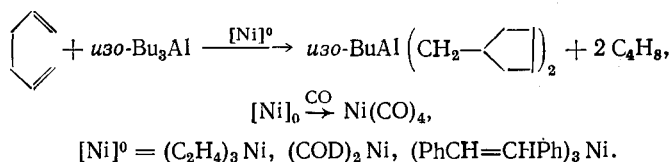


Асимметрическое гидроалюминирование прохиральных алкенов при помощи комплекса ТИБА—L\* (L\* — оптически активный амин, в данном случае (—)-N,N-диментилметиламин) катализируется Ni(mesal)<sub>2</sub> (mesal — метилсалицилат):

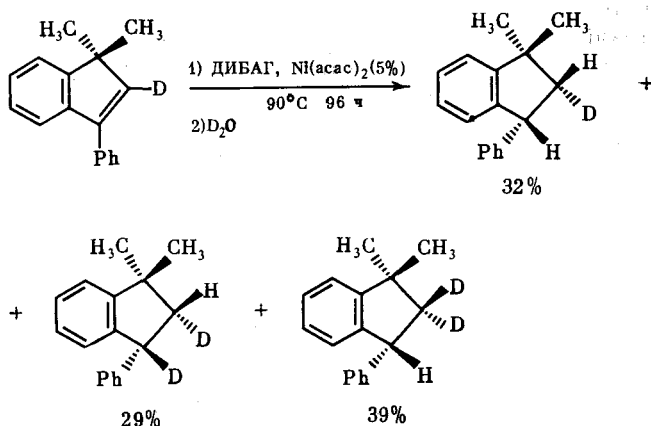


Гидролиз или окисление образующегося алана дает соответственно оптически активный углеводород или спирт с максимальным оптическим выходом 27% [53] или 67% [54]. Возможность регенерации оптически активного основания делает этот метод перспективным для использования в синтетической практике.

Применение комплексов «голоого» никеля в качестве катализаторов гидроалюминирования  $\alpha$ -олефинов ТИБА позволяет по окончании реакции удалить никелевый катализатор в виде легколетучего  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  и получить высшие АОС, не содержащие примесей катализатора [54].



Систематическое изучение механизма катализируемого никелем гидроалюминирования, осуществленное в самое последнее время, показало, что он имеет много общего с механизмом реакций гидридного переноса. Полученные факты свидетельствуют о том, что каталитически активными интермедиатами являются, скорее всего, биметаллические никель-алюминиевые гидриды [55].



Как правило, наряду с АОС образуется значительное количество насыщенных продуктов.

### III. КАРБО- И ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЕ

Сtereo- и региоселективное одностадийное присоединение (т. е. монокарбометаллирование) металлоорганических соединений к олефинам и ацетиленам является весьма ценной в синтетическом плане реакцией, поскольку приводит к одновременному образованию металл—углеродной и углерод—углеродной связей. Хотя известны реакции карбометаллирования кратных связей с участием различных металлов, лишь карбоалюминирование с применением Zr-катализаторов и купратный синтез по Норманту позволяют достигнуть редкого сочетания высокой регио- и стереоселективности.

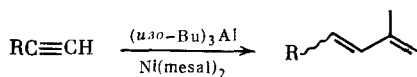
#### 1. Карбалюминирование ацетиленов

Некатализируемое карбалюминирование моно- и дизамещенных ацетиленов в синтетической практике применяется относительно редко из-за низкой селективности [7]. Несмотря на это число переходных металлов, испытанных в качестве катализатора этой реакции, весьма невелико.

Практически безуспешными оказались попытки селективного карбометаллирования монозамещенных ацетиленов в присутствии комплексов Ni и Mn. Так, обработка монозамещенных ацетиленов ТИБА в присутствии

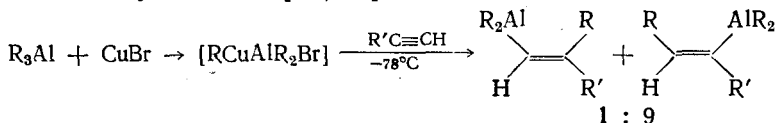


нии  $\text{Ni}(\text{mesal})_2$  привела к образованию димеров:



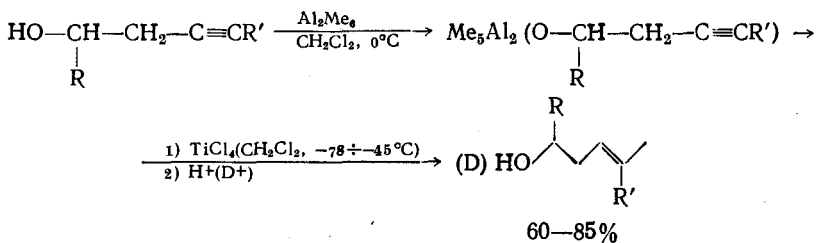
В этих же условиях енины дали более сложную смесь соединений, содержащую кроме ди- и тримеров незначительное количество продуктов гидро- и карбометаллирования [56—59].

Карбальюминирование 1-алкинов триалкилаланами в присутствии  $\text{Cu}(\text{acac})_2$  и  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $\text{Al}:\text{Cu}:\text{P}=2:1:1$ ) сопровождается их полимеризацией, что приводит к снижению выхода целевых продуктов. Высокие (до 80%) выходы и селективность не менее 90% наблюдались лишь при взаимодействии первичных ацетиленов с биметаллическим алюмокупратным реагентом  $\text{R}_3\text{Al}-\text{CuBr}$  [60, 61].



Дизамещенные ацетилены, пропаргилловый и гомопротаргилловый спирты, а также их эфиры в условиях реакции оказались неактивными.

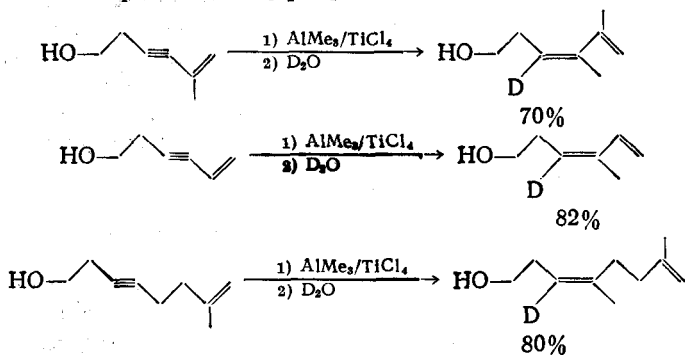
Более удачные результаты были получены при использовании Ti-содержащих катализаторов, позволивших в отдельных случаях достичь высокой регио- и стереоселективности. Однако эта реакция также имеет ряд ограничений. Наилучшие результаты достигнуты при карбометаллировании относительно легкодоступных гомопропаргильных спиртов действием  $\text{Me}_3\text{Al}$  в присутствии  $\text{TiCl}_4$  [62, 63].



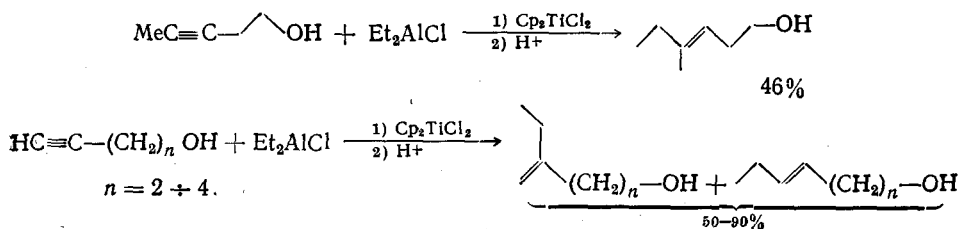
R = H, Me, Et, Ph; R' = H, Me, Et, *n*-Pr, *iso*-Pr, *n*-Bu, *n*-Am, Ph.

Все показанные на схеме гомопропаргильные спирты селективно метилируются по более удаленному от ОН-группы углеродному атому  $C\equiv C$ -связи.

В случае 5-ен-3-ин-1-олов с хорошими выходами и вполне селективно образуются 3Z-4-метилалка-3,5-диен-1-олы, также содержащие Ме-группу исключительно при атоме  $C_4$  [64].



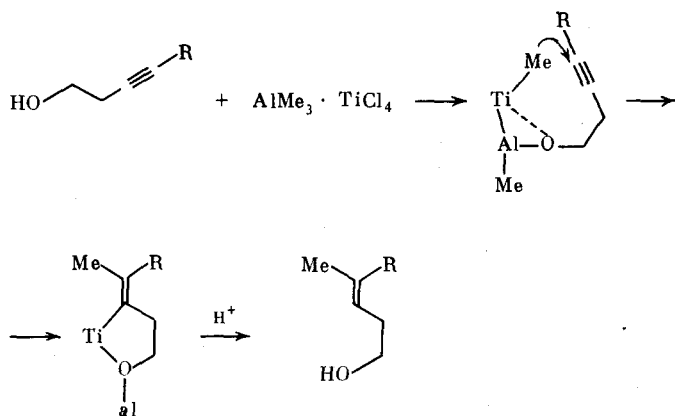
При замене  $\text{Me}_3\text{Al}$  на  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  или  $\text{EtAlCl}_2$  региоселективность реакции сохраняется только в случае дизамещенных алкинов [65, 66] при неизменной стереоселективности.



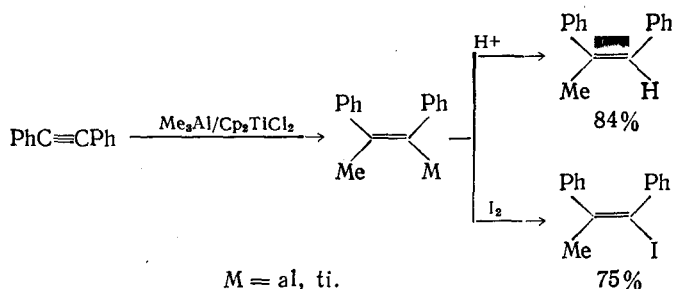
Лучшим катализатором в этом случае является  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ , реакцию проводят при  $0^\circ\text{C}$  в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в течение 4–6 ч.

Реакция, очевидно, осуществляется через стадию карботитанирования с последующим переалкилированием, и хотя в отдельных случаях [66] она гладко осуществляется и в присутствии каталитических количеств ( $\sim 10$  мол.%)  $\text{Ti}$ -содержащего соединения, но, как правило, для достижения удовлетворительных выходов требует эквимольного по отношению к исходному алкинолу количества  $\text{TiCl}_4$  или  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и двойного избытка АОС. Согласно некоторым данным [67], каталитически активными здесь являются соединения четырехвалентного титана, которые при восстановлении до трехвалентного состояния теряют активность.

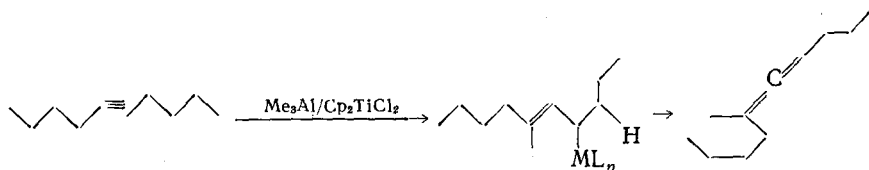
Решающим условием регио- и стереоселективного осуществления реакции является протекание ее по внутримолекулярному механизму через циклические алкиноксиметаллические интермедиаты, не склонные к  $\beta$ -гидридному элиминированию и прочим побочным процессам [62].



Напротив, карбальминирование моно- и дизамещенных алкинов, не содержащих гидроксильной группы, протекает, как правило, малоселективно. Исключение составляет дифенилацетилен, который в мягких условиях карбальминируется системой  $\text{Me}_3\text{Al}/\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$ . Образующееся АОС после гидролиза превращается в *Z*-1,2-дифенилпропен (84%), обработка иодом дает 1-иодо-1,2-дифенилпропен (75%) [68].

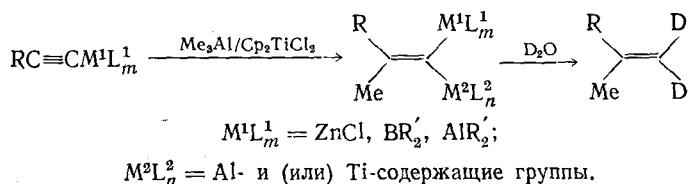


В то же время диалкилзамещенные алкины, например 5-децин, после реакции, в основном, превращаются в аллены [68]:



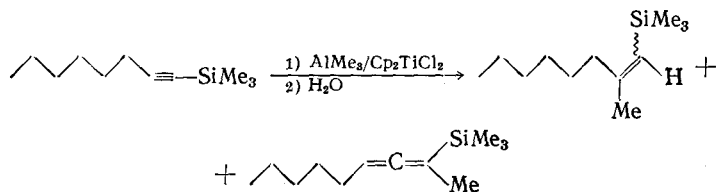
Выходы продуктов карбометаллирования моноалкилзамещенных ацетиленов также не превышают 30%; в основном образуются неидентифицированные олигомерные продукты.

Наиболее селективно карбометаллируются системой  $\text{Me}_3\text{Al}/\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  ацетилены, содержащие при одном из ацетиленовых С-атомов гетероатомные заместители —  $\text{ZnCl}$ ,  $\text{BR}_2'$ ,  $\text{AlR}_2'$ .

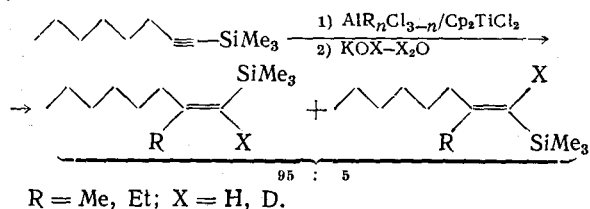


Образующиеся при этом гетеробиметаллические МОС дают при дейтероллизе 1,1-дидейтеро-2-метилалкены с выходами 75—85% [12].

В случае карбометаллирования 1-триметилсилил-1-алкинов выход и состав продуктов реакции сильно зависят от условий ее проведения и дальнейшей обработки образующихся комплексов алкенил—МОС. Так, при карбометаллировании 1-триметилсилил-1-октина триметилалюминием была получена смесь винил- и алленилсиланов с общим выходом около 80%:



Более селективно реакция может быть осуществлена с использованием галогенсодержащих аланов. При этом за счет резкого увеличения скорости основного процесса удается свести к минимуму образование побочных продуктов [69].

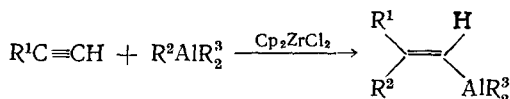


Решающим условием получения воспроизводимых результатов является разложение реакционной массы водным раствором КОН (или КОД в  $\text{D}_2\text{O}$ ); если перед разложением добавить эквимольное количество триэтиламина или другого основания Льюиса, то образуется смесь не содержащих дейтероатомов изомерных винилсиланов с преобладанием *транс*-изомера [70]. Этот эффект объясняется дестабилизирующим влиянием оснований Льюиса на комплексы алкенил—АОС, облегчающим их гидрогенолиз за счет реакционной среды [71, 72].

Наиболее успешно проблемы каталитического карбалюминирования ацетиленов решаются с использованием Zr-содержащих катализаторов. Открытая в 1978 г. Негиши и Ван Хорном [63] реакция к настоящему времени является одним из немногих подробно изученных и селективных методов карбалюминирования ацетиленов, который находит практиче-

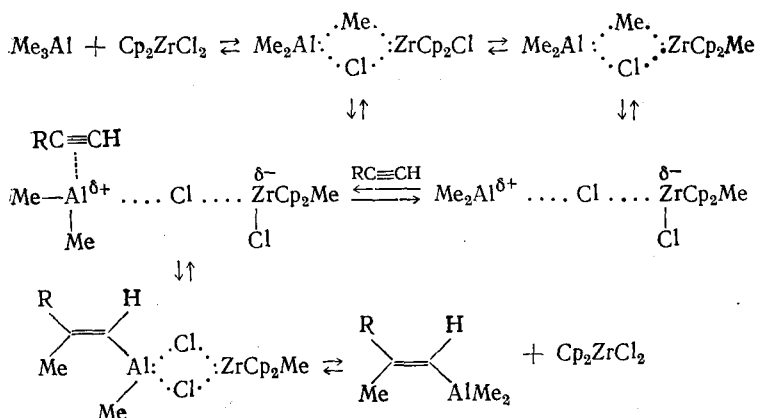
ское применение в органическом синтезе, особенно для селективного построения изопреноидных фрагментов, входящих в состав многочисленных природных соединений. Поскольку различные аспекты этой реакции ранее неоднократно обсуждались в обзорах [12, 72—77], здесь будут кратко рассмотрены лишь основные ее закономерности.

Взаимодействие моно- или дизамещенных ацетиленов с алкилаланами дает, как правило, соответствующие продукты *син*-присоединения (стереочистота ~98%) с выходами от хороших до практически количественных.

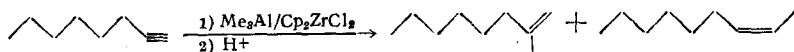


Наиболее селективной и часто применяемой является реакция с участием триметилалана, которая осуществляется обычно в присутствии каталитических (10 мол.%) количеств  $Cp_2ZrCl_2$ ; но в отдельных случаях для получения максимального выхода целевых продуктов могут применяться и эквимольные количества  $Cp_2ZrCl_2$  и  $Me_3Al$ .

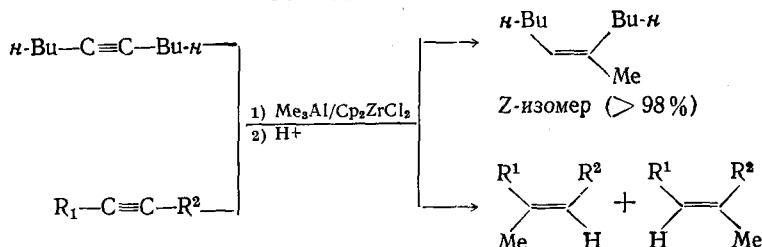
Механизм этой реакции все еще требует уточнений, однако имеющиеся данные свидетельствуют о том, что, в отличие от рассмотренного выше Ti-катализируемого процесса, она представляет собой прямое взаимодействие Al—C-связи с ацетиленовым фрагментом.



Реакция монозамещенных ацетиленов с  $Me_3Al$  не только стерео-, но и региоселективна [79, 80]. Так, 1-октин после соответствующей обработки и гидролиза был превращен в смесь 2-метил-1-октена и 2-нонена в соотношении 95 : 2 с общим выходом 97%:



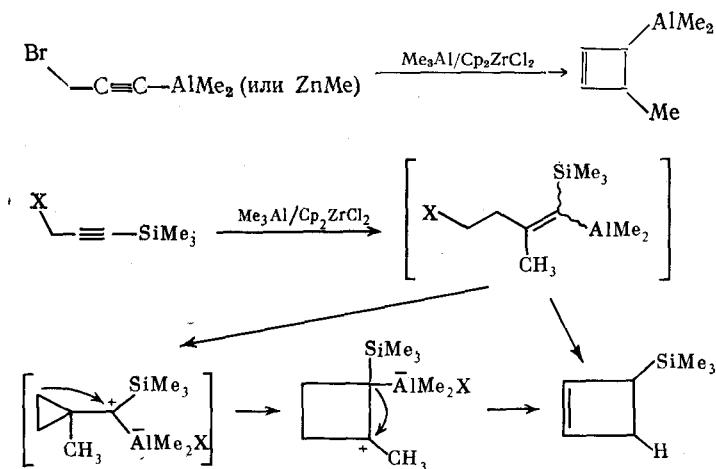
Дизамещенные симметричные ацетилены реагируют с  $Me_3Al$  так же стереоспецифично [73], однако для несимметричных субстратов региоселективность зависит от структуры заместителя [12, 78].



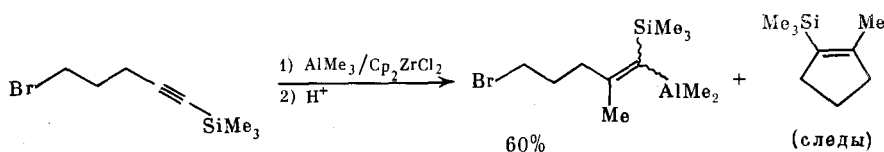
Общий выход — 89%. В реакцию могут вступать алкины, содержащие наряду с алкильными такие заместители, как алкены, арены, галогены, OH, OR', SPh, OSiR'\_3, а также сопряженные алкадиины, причем в по-

следнем случае затрагивается лишь одна из двух тройных связей даже при избытке  $\text{AlMe}_3$  [81, 82].

Исключение составляют  $\omega$ -галогензамещенные 1-триметилсилил-, 1-алкилцинк- и 1-диалкилалюминий-1-алкины, дающие вместо ожидаемых продуктов присоединения функционально замещенные циклобутены [83, 84].

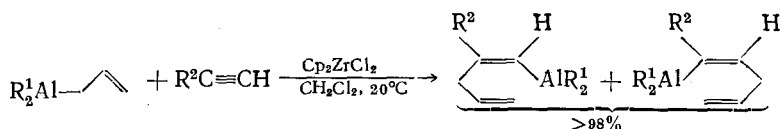


Согласно [85], реакция представляет собой процесс циклизации  $\pi$ -типа, в котором алкенильный фрагмент играет роль нуклеофила. Основная роль  $\sigma$ -донорных групп ( $\text{SiMe}_3$ ,  $\text{AlMe}_2$ ,  $\text{ZnR}$ ) заключается в повышении нуклеофильности алкена. Наименее склонны к циклизации 5-бromo-1-триметилсилилалкины, дающие в основном ациклические продукты [85].



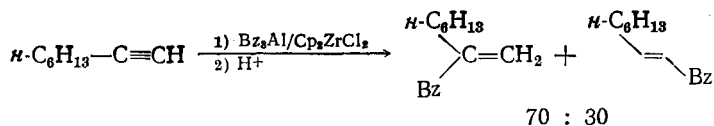
Высокая (не менее 95%) региоселективность, присущая «метилалюминированию» терминальных ацетиленов, к сожалению, падает до 75—85% при замене  $\text{Me}_3\text{Al}$  на другие триалкилаланы [12]. Кроме того, для алкилаланов, склонных к  $\beta$ -гидридному элиминированию, серьезным осложнением является каталитическое гидроалюминирование. Последний процесс, однако, удается подавить, используя такие системы «реагент—катализатор», как  $\text{R}_2\text{AlCl—Cr}_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{R}_3\text{Al—Cr}_2\text{Zr(R')Cl}$  [12, 86].

Вследствие пониженной региоселективности применение  $\text{AlEt}_3$ ,  $\text{AlPr}_3$  и других простейших триалкилаланов в рассматриваемой реакции малоперспективно. Не составляют исключения и реакции аллил- и бензилаланов с моно- и дизамещенными ацетиленами [87, 88].



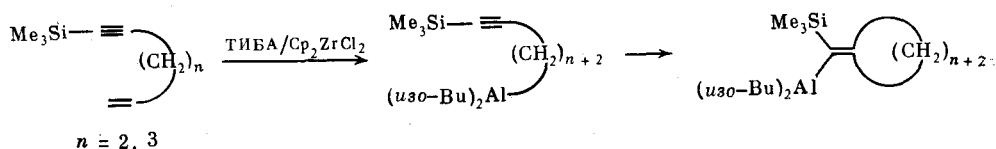
Здесь при практически 100%-ной стереоселективности высокая региоселективность наблюдается лишь в случае фенилзамещенных ацетиленов. Наличие  $\text{SiMe}_3$ -группы при  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи и присутствие более одного эквивалента эфирных растворителей препятствует протеканию реакции. В качестве аллилирующего реагента используются диметил- и диизобутилаллилаланы; причем в последнем случае возможно одновременное гидроалюминирование с участием изобутильных групп. Аллилалюминийсесквибромид оказался неактивным.

По сравнению с аллилаланами, бензилаланы менее активны; реакция  $Bz_3Al$  с 1-октином идет лишь при повышенных температурах (от  $60^\circ C$  и выше), давая смесь региоизомеров с 94%-ным общим выходом: за 48 ч.

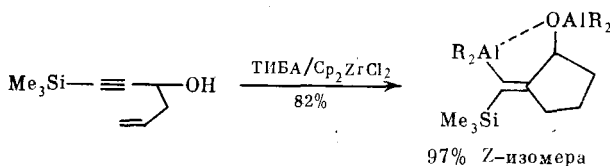
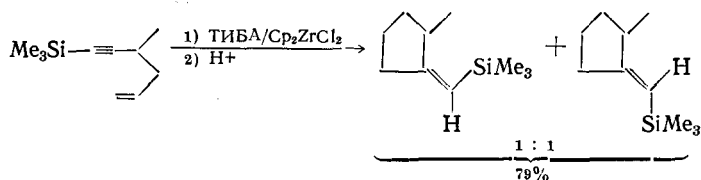


При замене  $Bz_3Al$  на  $Bz_2AlMe$  образуются как продукты бензил-, так и метилалюминирования примерно в равных соотношениях, а  $(\text{изо-Bu})_2AlBz$  реагирует только по  $(\text{изо-Bu})$ -группе.

Наконец, еще одним примером катализируемого цирконием карб-алюминирования является реакция внутримолекулярного карб-алюминирования, приводящая к образованию экзоциклических алкенилаланов. Карбометаллирующий реагент в этом случае генерируется *in situ* в результате взаимодействия ТИБА с двойной связью исходного енина [88, 89].

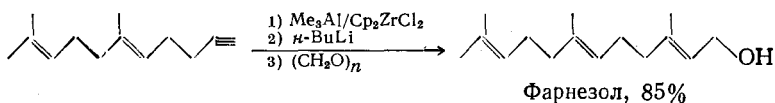


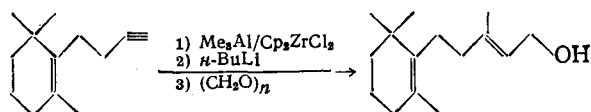
Как правило, реакция нестереоселективна, за исключением отдельных примеров.



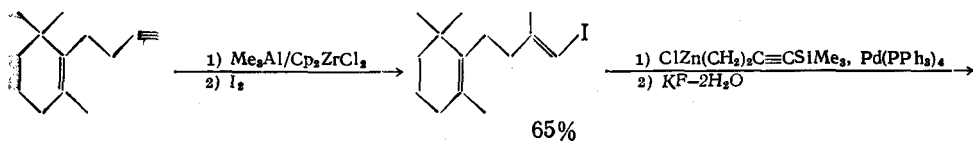
Из всех рассмотренных выше случаев каталитического карбометаллирования реакция терминальных ацетиленов с  $Me_3Al$ , протекающая в присутствии  $Cr_2ZrCl_2$ , наиболее перспективна в плане использования ее продуктов в качестве ценных синтетических интермедиатов вследствие высокой стерео- и региоселективности, а также высокой реакционной способности образующихся винилаланов. Последние легко могут быть превращены в производные других металлов, например бора, циркония, ртути, а также в галоген- или дейтерийсодержащие углеводороды и соединения, содержащие разнообразные функциональные группы [76].

Реакция нашла применение в синтезе целого ряда природных и биологически активных соединений, содержащих изопреноидные фрагменты, например фарнезол, гераниол, моноциклофарнезол, оцимен,  $\alpha$ -фарнезен (см. с. 1993), витамин А, мокупалид, брассинолид, дендролазин, милбемицин, веррукарин, зоопатанол и др. [75, 76, 90—102].

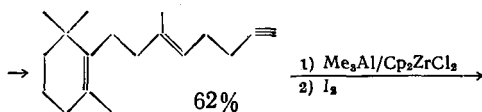




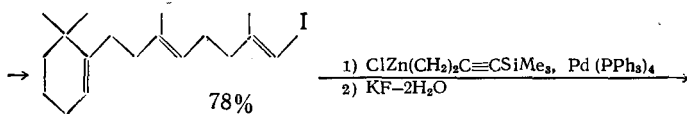
Моноциклофарнезол, 71%



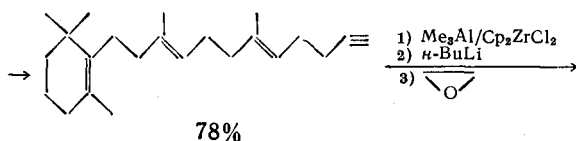
65%



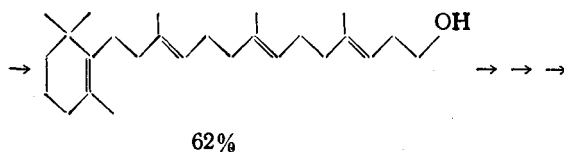
62%



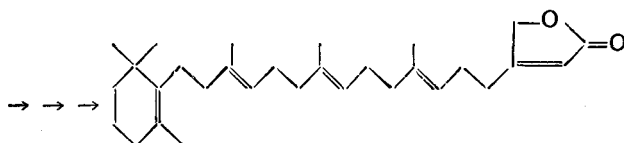
78%



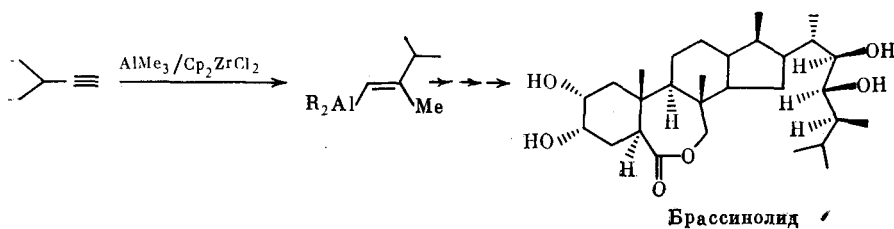
78%



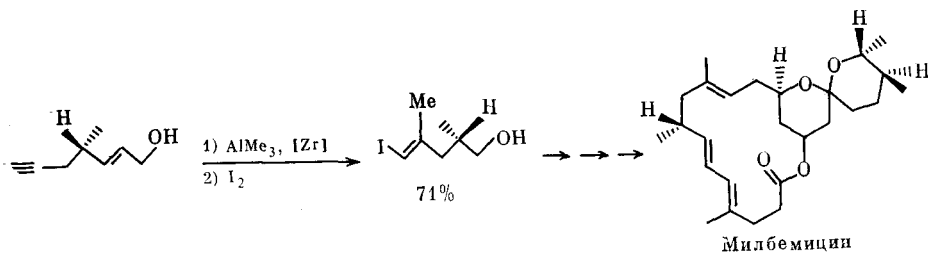
62%



Мокупалид, 50%



Брассиноид



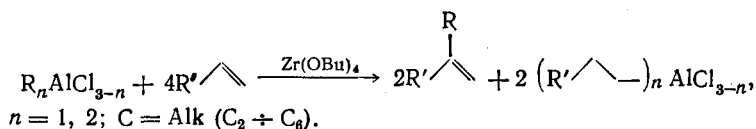
71%

Милбемицин



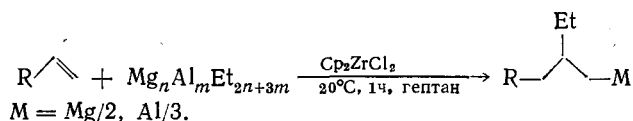


соответствующими высшими ди-*n*-алкилгалогеналанами [51, 109—112].

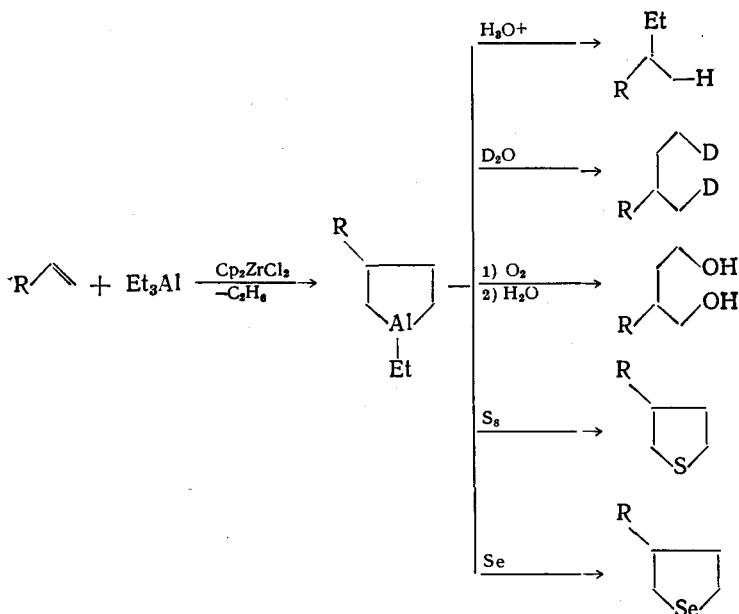


Независимо от условий реакции и соотношения исходных реагентов остановить процесс на стадии карбалюминирования не удается; очевидно, все стадии проходят на одной и той же каталитической матрице. Наилучшие выходы были получены при использовании диалкилгалогеналанов, причем с увеличением размера углеводородного радикала их активность несколько понижалась [109]. В качестве ненасыщенного субстрата использовались  $\alpha$ -олефины, которые могут содержать арильные заместители (но не OR и не OH), а также дизамещенные двойные связи; последние с алкилгалогеналанами не реагируют, но могут подвергаться изомеризации.

Установлено, что вопреки опубликованным ранее сообщениям [51, 97, 111] триэтилалюминий селективно карбалюминирует  $\alpha$ -олефины под действием Zr-содержащих катализаторов лишь в виде комплекса с  $Et_2Mg$  [106]



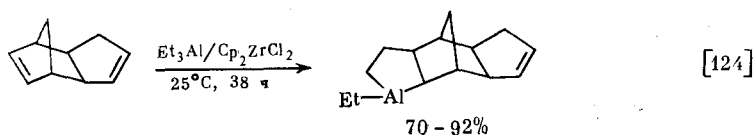
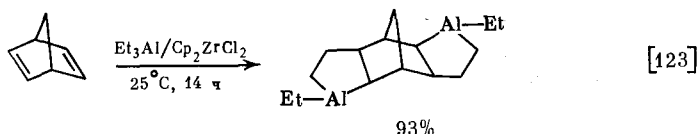
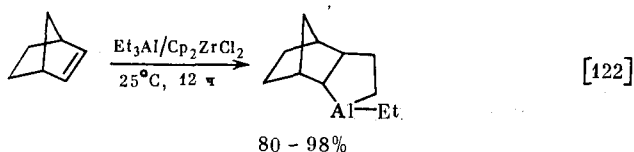
При взаимодействии же избытка  $Et_3Al$  с олефинами в присутствии каталитических количеств  $Cr_2ZrCl_2$  вместо предполагавшегося ранее карбалюминирования имеет место образование  $\beta$ -замещенных алюмоциклопентанов, сопровождающееся выделением этана [112, 113]:



Данная реакция является первым примером каталитического циклометаллирования — реакции, характерной (в некаталитическом варианте) лишь для переходных металлов<sup>1</sup> [114, 115]. Предполагается, что ключевой стадией в обсуждаемом процессе является образование интермедиатных цирконациклопентановых комплексов [119—120].

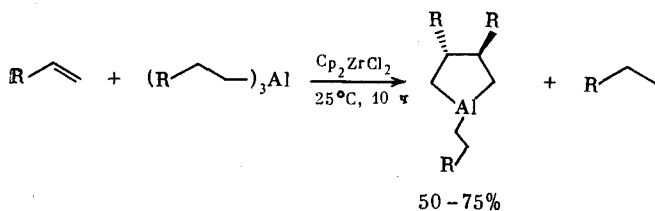
<sup>1</sup> В настоящее время аналогичные каталитические реакции известны для Mg- и Li-органических соединений [116—118].

В реакцию с  $\text{Et}_3\text{Al}$  могут вступать не только  $\alpha$ -олефины (в том числе и содержащие арильные и алкенильные заместители) [121], но и норборнен, а также некоторые его производные [122—124].

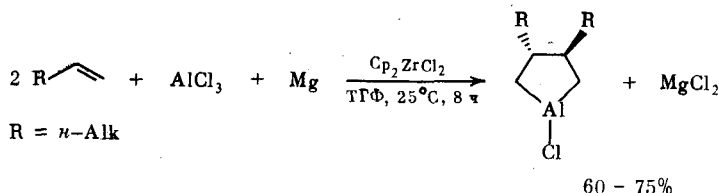


Интересно отметить, что при циклометаллировании норборнадиена не наблюдается характерного для каталитического карбомагнирования [125] и гидроалюминирования [46] образования производных нортрициклена.

При переходе от  $\text{AlEt}_3$  к высшим триалкилаланам активность их в реакции циклометаллирования  $\alpha$ -олефинов падает [126].



1-Хлоралюмоциклопентаны образуются при взаимодействии 2 экв.  $\alpha$ -олефина с  $\text{AlCl}_3$  в присутствии магниевого порошка и каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ :



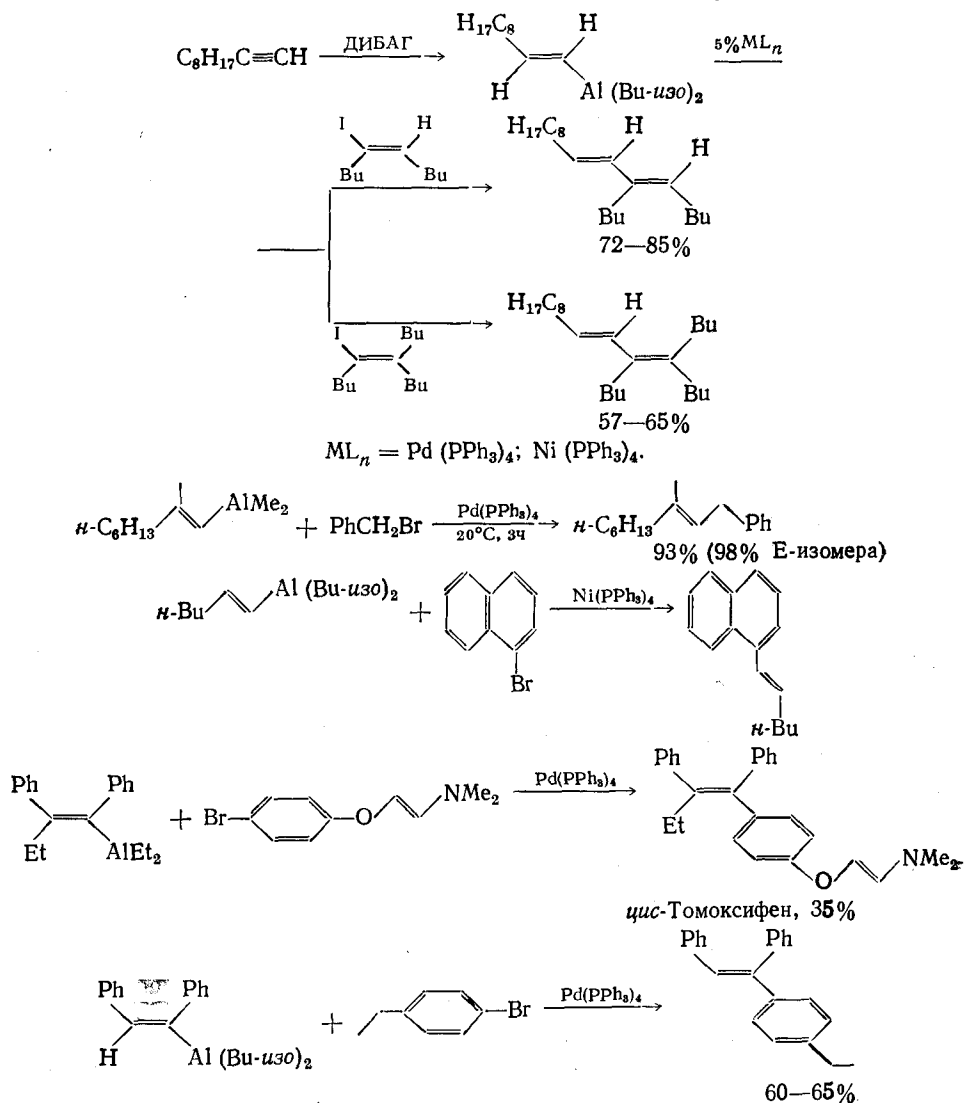
С открытием каталитического циклометаллирования появились широкие возможности для проведения исследований в новой области металлоорганической химии — химии металлоциклов непереходных металлов, свойства которых до сих пор оставались практически неизученными. Так, синтезированные алюмоциклопентаны являются весьма интересными в синтетическом плане соединениями, по своей реакционной способности отличающимися от ациклических алкилаланов. В частности, они оказались удобными синтонами для получения ряда гетероциклических соединений [127—131], нашли применение в синтезе природ-

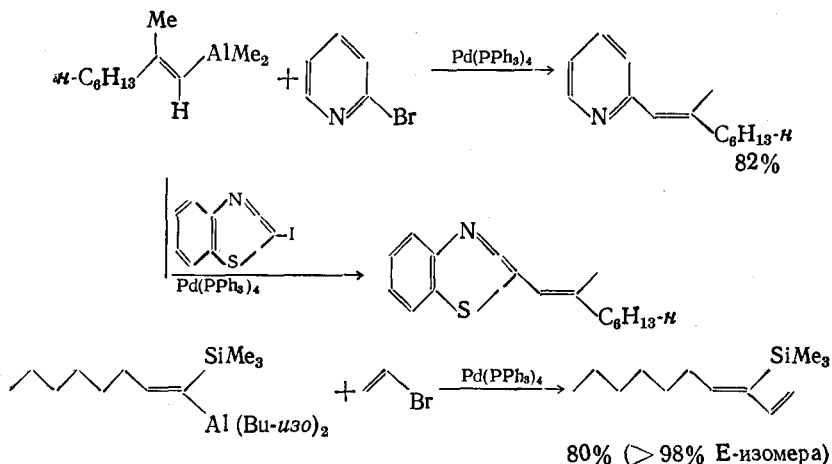
ных соединений [132—135]. В настоящее время ведется интенсивное изучение реакций алюмо- и магнийциклопентанов; ниже будут рассмотрены некоторые их каталитические превращения.

#### IV. АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ

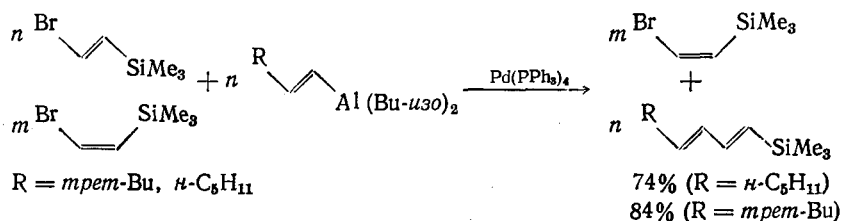
Открытая менее 20 лет назад реакция каталитического кросс-сочетания является в настоящее время одним из наиболее универсальных и перспективных методов образования углерод-углеродной связи при помощи металлоорганических соединений. Из алюминийорганических соединений наибольшее применение в этой реакции находят алкил- и винилаланы, что объясняется, в первую очередь, их доступностью (благодаря рассмотренным выше реакциям гидро- и карбометаллирования), а также способностью селективно вступать в реакцию с различными электрофилами в присутствии каталитических количеств комплексов переходных металлов, чаще всего Ni, Pd или Cu.

Блестящий метод получения сопряженных диенов и арилалкенов заданной конфигурации путем катализируемого Ni или Pd сочетания винилаланов с алкил-, арил- или бензилгалогенидами, разработанный Негиши с сотр. [136, 137], нашел применение в синтезе ряда биологически активных соединений или синтонов для их получения [138—141].

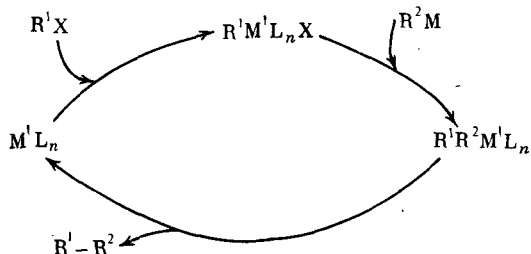




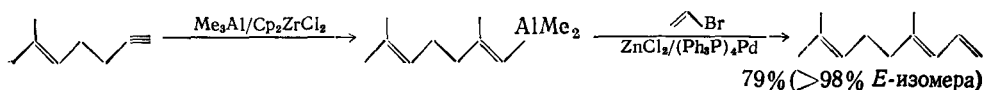
Применение Pd-катализаторов позволяет проводить реакцию с почти 100%-ной стереоспецифичностью во всех вариантах; тогда как применение Ni-содержащих катализаторов в случае синтеза сопряженных диенов приводит к некоторой потере стереоселективности. Кросс-сочетание *E*-1-алкенилаланов со стереоизомерной смесью (2-бромвинил)триметилсиланов в присутствии Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> проходит диастереоселективно (растворители ТГФ—гексан, 40°С, 16 ч), с образованием 4-алкилзамещенных 1*E*,3*E*-1-триметилсилил-1,3-диенов, стереочистота которых превышает 99% [143]



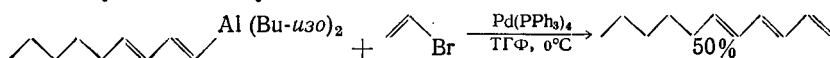
На основе специальных исследований механизма кросс-сочетания было установлено, что реакция идет через последовательные стадии окислительного присоединения комплексов нульвалентного палладия, скорость-определяющей стадии переметаллирования с участием производных двухвалентного палладия и быстрого разложения диорганопалладиевых комплексов с образованием продуктов сочетания [144]:



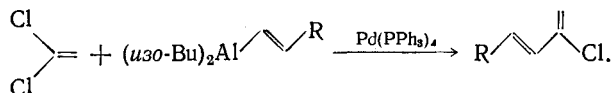
В случае пространственно-затрудненных винилаланов (в частности, полученных путем каталитического карбалюминирования с применением Zr-катализаторов) для успешного осуществления их реакции с винилгалогенидами необходимо присутствие биметаллического катализатора — «Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>/ZnCl<sub>2</sub>» [145].



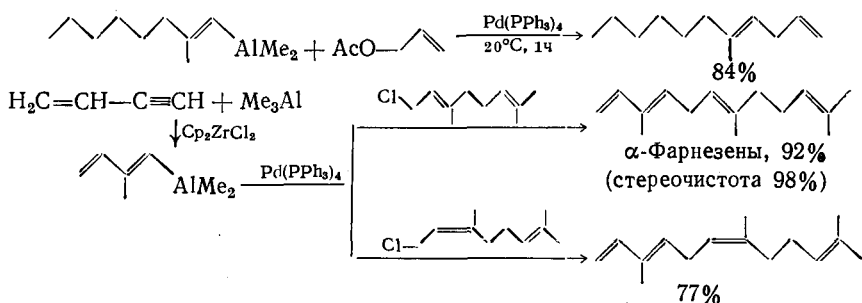
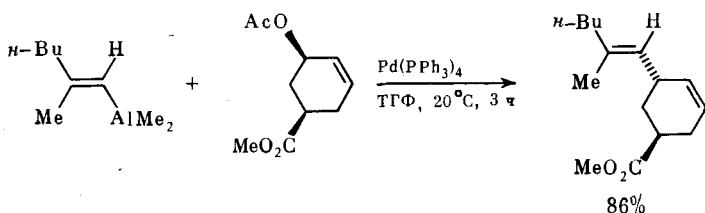
Без  $\text{ZnCl}_2$  выход не превышает 1%. Кроме винилаланов в реакцию удалось вовлечь диенилаланы [146], причем высокие выходы продуктов сочетания получены в отсутствие  $\text{ZnCl}_2$ .



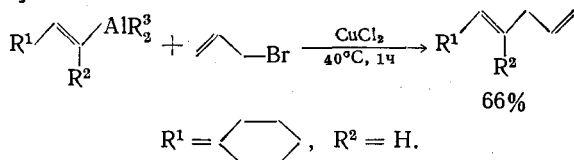
В случае 1,1-дигалогеноолефинов возможна селективная реакция по одному гетероатому [147]:



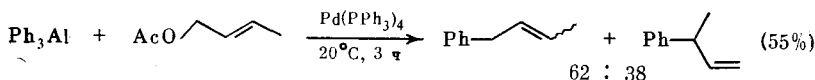
Алкилгалогениды и аллилацетаты также дают отличные выходы продуктов сочетания с винилаланами в присутствии Pd-содержащих катализаторов [148, 149].



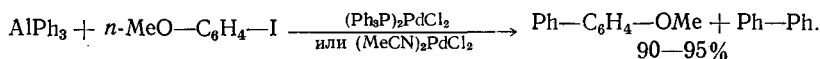
Реакция аллилгалогенидов с винилаланами катализируется также солями меди [150].



Для арилаланов известны примеры их кросс-сочетания с аллильными и арильными электрофилами, катализируемого комплексами палладия. Взаимодействие  $\text{Ph}_3\text{Al}$  с кротилацетатом сопровождается аллильной перегруппировкой [151]:

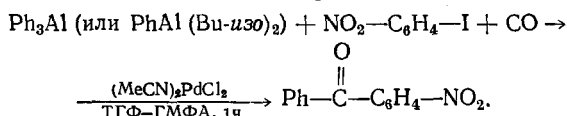


Более селективно протекает сочетание арилаланов с арилгалогенидами [152, 153]. Реакция имеет препаративное значение как метод синтеза замещенных бифенилов ( $\text{DMSCO}$ ,  $55^\circ\text{C}$ , 1 ч).

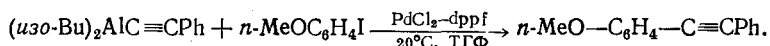


При проведении этой же реакции в присутствии оксида углерода были получены замещенные ароматические кетоны с выходами, близкими в

отдельных случаях к количественным [154]:

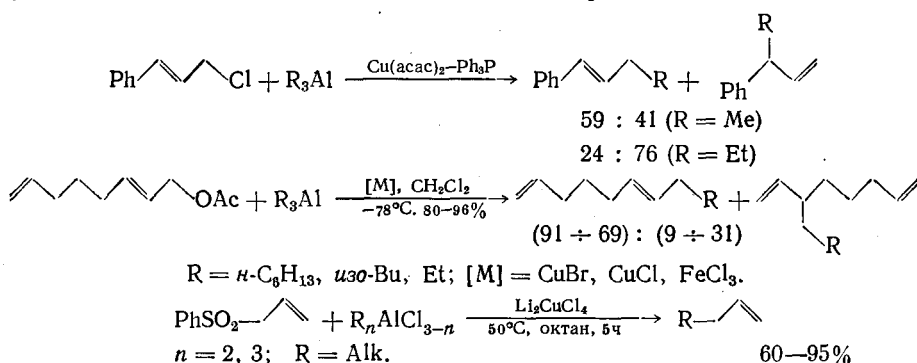


Кросс-сочетание алкинилаланов обычно протекает неселективно вследствие образования большого количества продуктов гомосочетания.



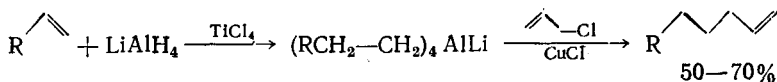
Максимальный выход (42%) был достигнут на катализаторе, содержащем дифенилфосфиноферроцен (dppf) [153].

Реакция алкилаланов и тетраалкилаланатов лития с аллильными электрофилами в принципе может быть осуществлена в отсутствие катализатора, однако селективность и выход продуктов сочетания в результате такой реакции невысоки. Применение Cu-содержащих катализаторов позволяет повысить конверсию исходных продуктов и в ряде случаев оказать влияние на селективность процесса [155—159].

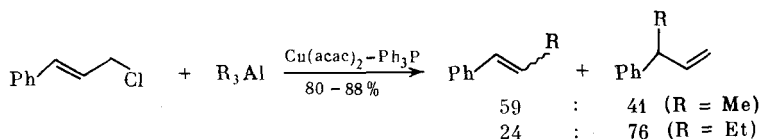


Лучшие результаты были получены при использовании в качестве катализаторов CuBr и FeCl<sub>3</sub>, в случае применения Pd-содержащих катализаторов селективность хуже. В то же время Pd-содержащие катализаторы были успешно использованы для проведения кросс-сочетания алкилаланов с некоторыми галогеннуклеозидами (8-бромаденозином и 5-бромумидинами) [160].

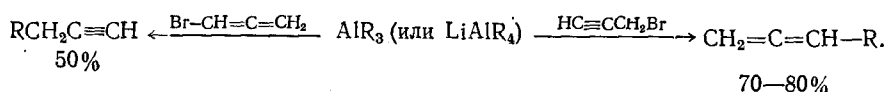
Тетраалкилаланаты лития реагируют с аллилгалогенидами аналогичным образом в присутствии солей одно- и двухвалентной меди (CuCl, CuBr, CuI, CuCN, CuCl<sub>2</sub>, Cu(OAc)<sub>2</sub>). В отличие от триалкилаланов, участвующих в реакции только одной алкильной группой, в тетраалкилаланатах используются все четыре связи [34]



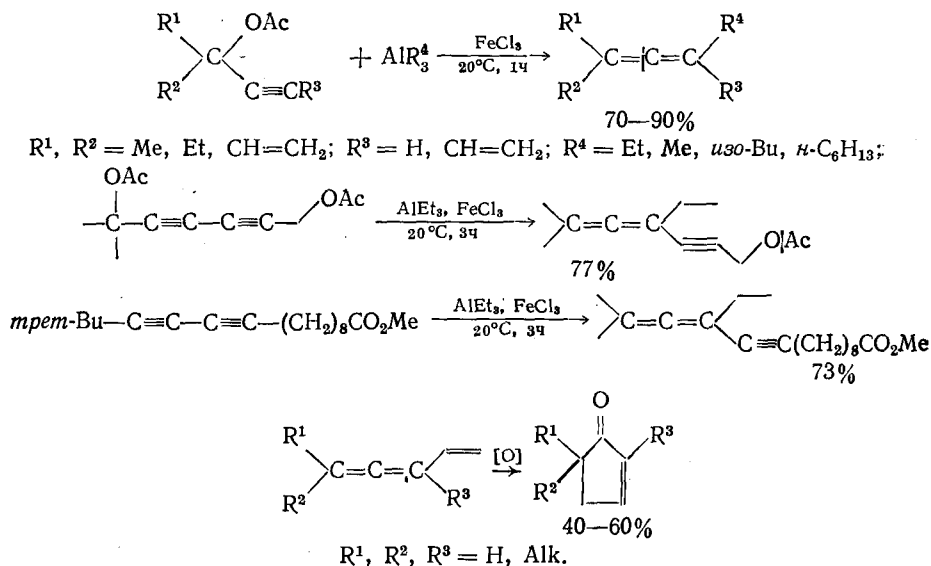
В случае замещенных аллилгалогенидов реакция идет, как правило, неселективно, сопровождаясь аллильной перегруппировкой [161, 162]:



В то же время пропаргил- и алленилгалогениды при взаимодействии с алкилаланами и алкилаланатами в присутствии CuCl при 0°С в течение 5 ч дают преимущественно продукты перегруппировки, что позволило разработать оригинальные препаративные методы синтеза первич-

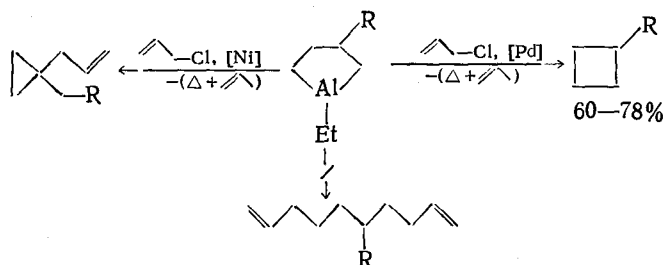


Реакция замещенных пропаргилацетатов с триалкилаланами и алкенилдиалкилаланами гладко проходит в присутствии  $\text{FeCl}_3$  (в данном случае более активного катализатора, чем соли  $\text{Pd}$  или  $\text{Cu}$ ) и является удобным методом синтеза замещенных алленов, включая винил-, диаллены и алленины, содержащие функциональную группу. В реакцию могут быть вовлечены АОС различной структуры. Образующиеся винилаллены представляют практический интерес как синтоны для синтеза ряда природных продуктов с циклопентановым фрагментом [167—171].



Обращает на себя внимание тот факт, что реакция идет предпочтительно по пропаргильному электрофильному центру даже при наличии аллильного (когда  $\text{R}^1 = -\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

Необычно проходит реакция с аллилгалогенидами алюмоциклопентанов, образование которых по реакции циклометаллирования рассматривалось в предыдущей главе [12, 113]. Так, при взаимодействии замещенных алюмоциклопентанов с хлористым аллилом в присутствии комплексов палладия образуются монозамещенные циклобутаны [172], а в присутствии  $\text{Ni}$ -содержащих катализаторов при участии тех же реагентов — аллилциклопропаны [173].



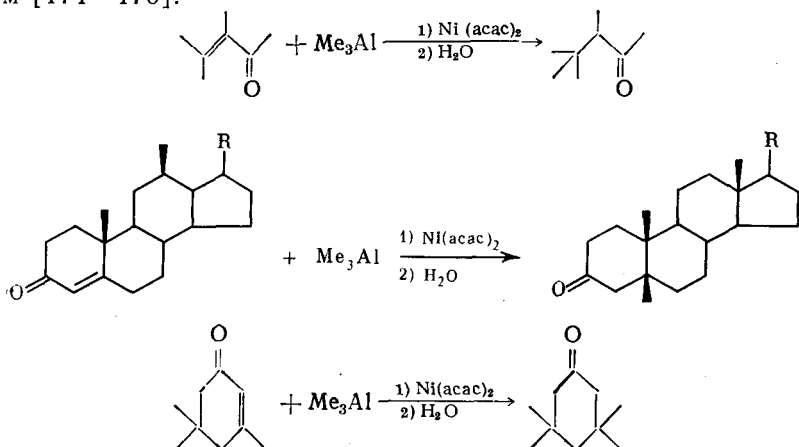
$\text{R} = \text{Alk.}$

Реакция сопровождается выделением смеси пропилена и циклопропана.

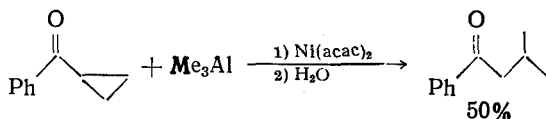
# V. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ АОС С КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

## 1. Сопряженное присоединение

Известно, что реакции восстановления и алкилирования енонов могут проходить по схеме как 1,2-, так и 1,4-присоединения. Для алюминийорганических реагентов известны оба типа реакций. Присутствие  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  помогает осуществить селективное 1,4-присоединение  $\text{Me}_3\text{Al}$  к енонам [174—176].

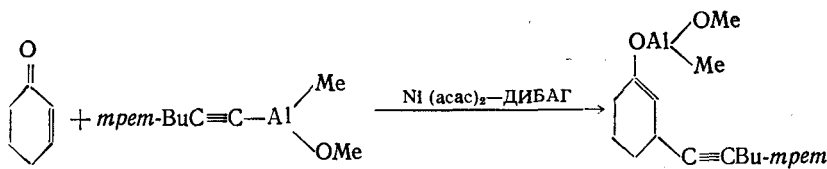
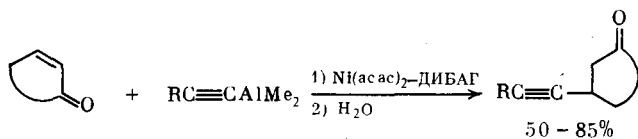


Циклопропилкетоны в этих условиях реагируют аналогично енонам [175]:

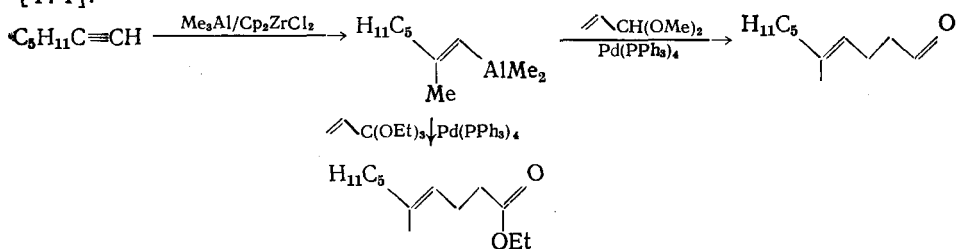


Все рассмотренные реакции обычно осложняются образованием высокомолекулярных продуктов альдольной конденсации.

Диалкилалкинилаланы реагируют с  $\alpha, \beta$ -енонами только по алкильной группе [177, 178]. Для получения высоких выходов целевых продуктов катализатор должен быть предварительно восстановлен ДИБАГ



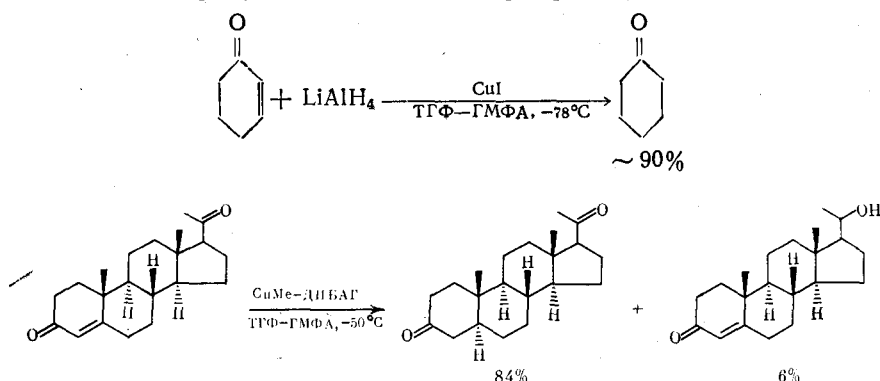
Аналогичная реакция винилаланов с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными ацетальдами и орто-эфирами протекает в присутствии Pd-содержащих катализаторов [174].



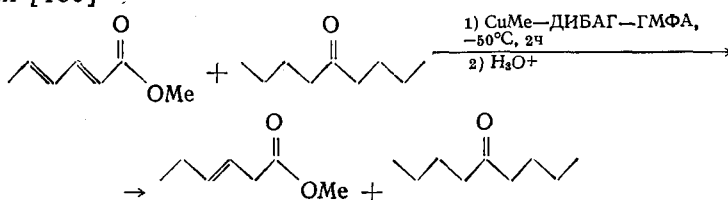


## 2. Сопряженное восстановление енонов

Сопряженное восстановление  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных карбонильных соединений ДИБАГ [179] или  $\text{LiAlH}_4$  [180] катализируется соединениями  $\text{Cu(I)}$  и идет в присутствии гексаметилфосфамида (ГМФА)



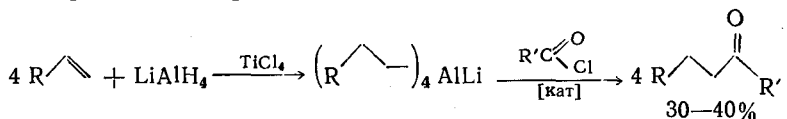
В случае диенонов селективное 1,6-восстановление имеет место даже в присутствии эквивалентного количества насыщенного карбонильного соединения [180]



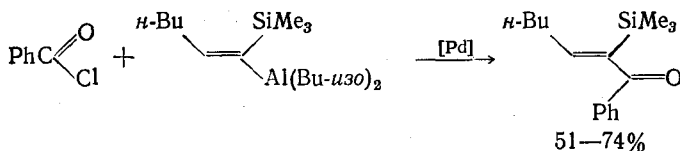
Триизобутилалюминий реагирует с  $\alpha, \beta$ -ненасыщенными кетонами по аналогичной схеме, но уже в присутствии комплексов никеля [181].

## 3. Синтез кетонов

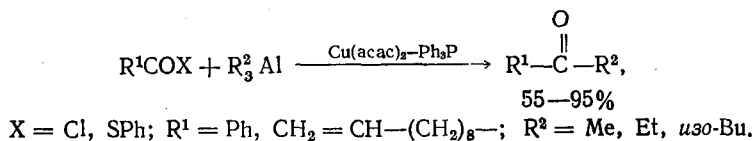
Взаимодействие АОС с ацилхлоридами в присутствии солей переходных металлов может использоваться как эффективный метод синтеза кетонов [35, 182, 183]



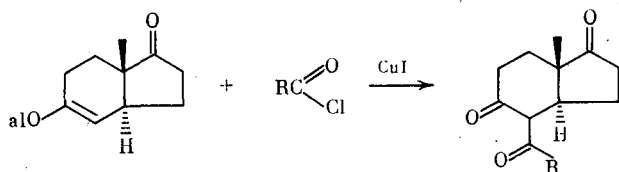
Лучшими катализаторами для селективного синтеза кетонов из АОС, содержащих алкенильные или алкинильные фрагменты, оказались комплексы палладия:  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  и  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2-2\text{PPh}_3]$ , тогда как  $\text{Ru}$ -,  $\text{Rh}$ - и  $\text{Ni}$ -содержащие комплексы были не эффективны [183].



Триалкилаланы дают лучшие выходы кетонов, чем тетраалкилаланаты [182], и реагируют не только с ацилхлоридами, но и с эфирами тиокарбоновых кислот:

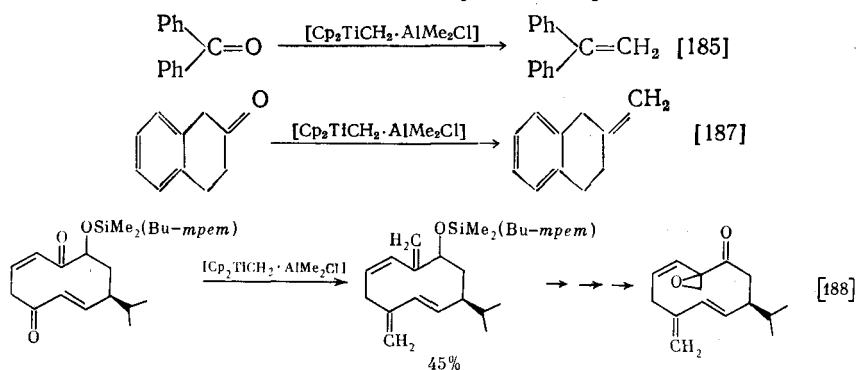


Соли одновалентной меди катализируют также образование 1,3-дикетонов из хлорангидридов кислот и енолятов алюминия [184]:

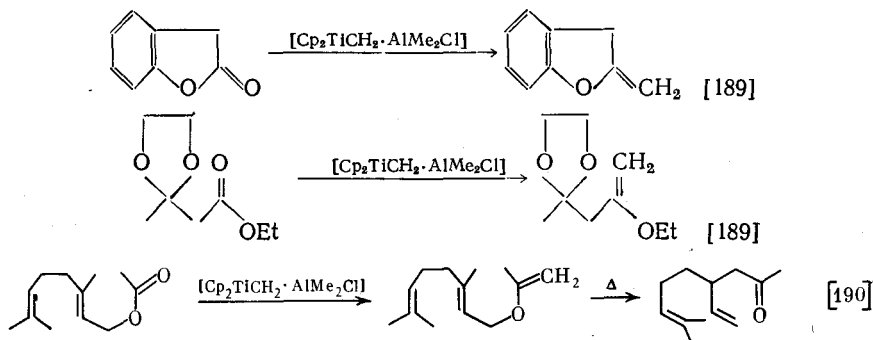


#### 4. Метиленирование карбонильных соединений

Реагент Теббе  $[\text{Cp}_2\text{TiCH}_2 \cdot \text{AlMe}_2\text{Cl}]$ , получаемый *in situ* действием  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  на  $\text{Me}_3\text{Al}$  [185, 186], находит применение для метиленирования ряда карбонильных соединений. Он может составить конкуренцию стандартному реагенту Виттига, особенно в случае легко енолизируемых кетонов, нестойких в сильно щелочных условиях реакции Виттига.

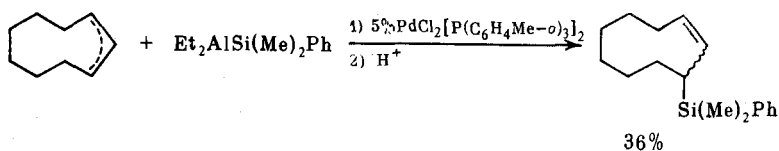


Сложные эфиры и лактоны легко превращаются в соответствующие енолэфиры, способные к дальнейшим превращениям [189, 190]:

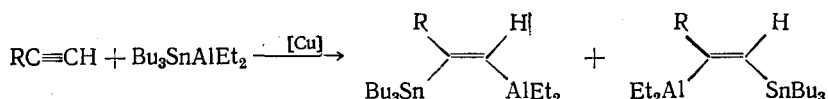


#### VI. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ПО СВЯЗИ АЛЮМИНИЙ—ГЕТЕРОАТОМ

В этом разделе будут рассмотрены несколько интересных реакций, аналогичных обсуждаемым выше процессам карбометаллирования и кросс-сочетания, но протекающих не по связи  $\text{Al}-\text{C}$  (даже при наличии таковой в исходном АОС), а по связи  $\text{Al}$ —гетероатом, что позволяет вводить в органические молекулы ряд гетероатомных заместителей. Так, силилалюминирование (диметилфенил)силилдиэтилаланом в присутствии Pd-содержащего катализатора алленовой системы в 1,2-нонациклодиене селективно дает 3-диметилфенилсилил-1-циклононен [191]:

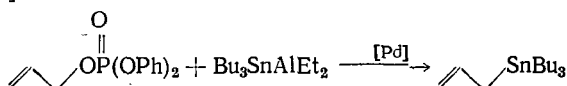


При взаимодействии монозамещенных ацетиленов с диалкилстаннилла-  
аланами в присутствии комплексов одновалентной меди ( $\text{CuCN}$ ,  $\text{CuI}$ )  
или нульвалентного палладия происходит не карбо-, а станиллалюми-  
нирование  $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи [192—195]:

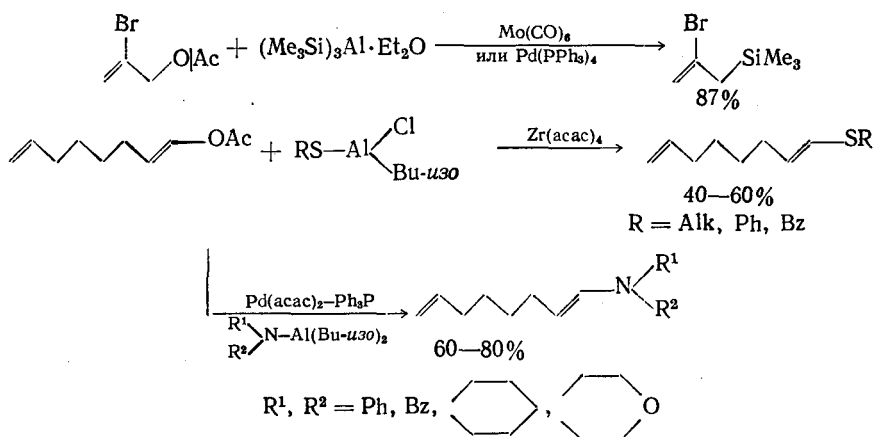


Реакция отличается высокой регио- и стереоселективностью (80—92%).  
В данную реакцию, в отличие от реакции карбаламинирования, могут  
вступать ацетилены, содержащие тетрагидропиранокси-,  $\text{OH}$ -,  $\text{OAc}$ - и  
«OBz-группы.

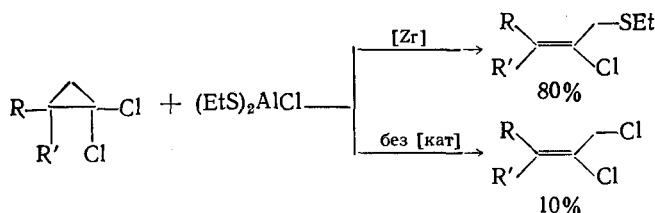
Аналогично, при взаимодействии (трибутилстаннил)диэтилалана с  
аллилфосфатами происходит кросс-сочетание с образованием аллил-  
станнанов [196]:



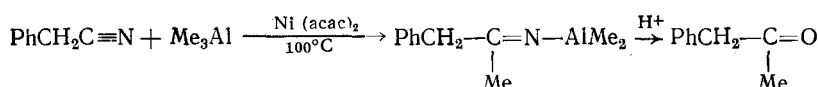
Подобные реакции могут протекать также с разрывом  $\text{Al}-\text{Si}$ - [197],  
 $\text{Al}-\text{N}$ - и  $\text{Al}-\text{S}$ -связей [198, 199].



Наконец, при взаимодействии *гем*-дихлорциклопропанов с ди(этилтио)-  
алюминийхлоридом в присутствии Zr-содержащих катализаторов были  
получены с высоким выходом аллилсульфиды, т. е. хлорциклопропан  
сыграл здесь роль эквивалента аллилгалогенида [200].



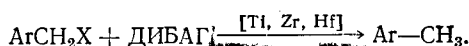
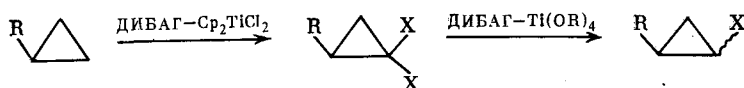
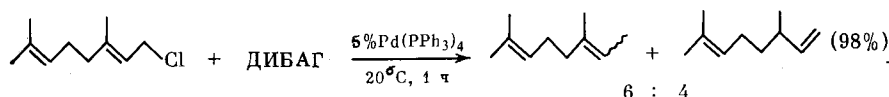
Реакция присоединения  $\text{Me}_3\text{Al}$  к  $\text{C}\equiv\text{N}$ -связи алкил-, арил- и бензо-  
нитрилов аналогична карбаламинированию ацетиленов.



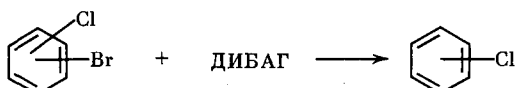
Реакция в присутствии Ni-содержащих комплексов [201] идет более се-  
лективно и в более мягких условиях, чем в отсутствие катализатора.

## VII. ПРОЧИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

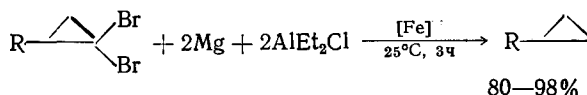
В присутствии комплексов Pd [202], а также Ti, Zr, Hf [202—207] ДИБАГ эффективно дегалогенирует в мягких условиях различные классы галогензамещенных углеводородов: аллил- [202], алкил- [204], арил- [204] и циклопропилгалогенидов [203—207]



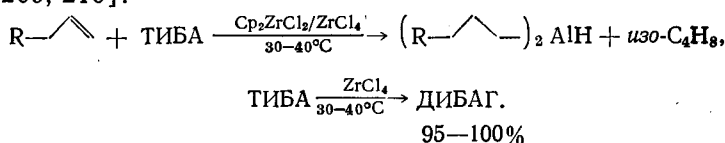
В случае бром-, хлорсодержащих аренов возможно избирательное дегалогенирование с сохранением связи C—Cl [204].



Полное дегалогенирование дибромциклопропанов смесью  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  + порошок Mg эффективно катализируется  $\text{FeCl}_3$  [208].



Синтез ДИБАГ и некоторых высших диалкилалюминийгидридов был осуществлен в мягких условиях при помощи Zr-содержащих катализаторов [209, 210]:



Высшие алкилалюминийхлориды были получены методом каталитической теломеризации этилена диэтил- и сесквиэтилалюминийхлоридами также в присутствии Zr-содержащих катализаторов [211].

### ЛИТЕРАТУРА

1. Толстиков Г. А., Юрьев В. П. //Алюминийорганический синтез. М.: Наука, 1979. С. 5.
2. Asinger F., Fell B., Janssen R. //Chem. Ber. 1964. B. 97. S. 215.
3. Asinger F., Fell B., Warwell S. //Forschungsler. Lande Nordrhein-Westfallen. 1977; C. A. 1978. V. 88. P. 5936.
4. Ashby E. C., Noding S. A. //J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 4364.
5. Ashby E. C., Linn J. J., Goel A. B. //Ibid. 1978. V. 43. P. 2567.
6. Ashby E. C., Noding S. A. //Ibid. 1980. V. 45. P. 1035.
7. Chalon P. A. //The Chemistry of the Metal-Carbon Bond/Ed. F. R. Hartley. N. Y.: Wiley, 1987. P. 416.
8. Eish J., Foxton M. //J. Organometal. Chem. 1968. V. 12. P. 33.
9. Вострикова О. С., Гимаева А. Р. //Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 44.
10. Вострикова О. С., Гимаева А. Р., Джемилев У. М., Толстиков Г. А. //Металоорган. химия. 1990. (В печати).
11. Положительное решение по заявке № 4719988/04 от 29.05.89.
12. Negishi E. //Pure and Appl. Chem. 1981. V. 53. P. 2333.
13. Negishi E., Yoshida T. //J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 4985.
14. Ashby E. C., Coar R. A. //Inorg. Chem. 1971. V. 10. P. 893.
15. Ashby E. C., Noding S. A. //Tetrahedron Lett. 1977. V. 18. P. 4579.
16. Ashby E. C., Noding S. A. //J. Organometal. Chem. 1979. V. 177. P. 117.
17. Ashby E. C., Linn J. J. //J. Org. Chem. 1978. V. 43. P. 2567.

18. Chum P. W., Wilson S. E.//Tetrahedron Lett. 1976. P. 15.
19. Lee H. S.//Bull. Korean Chem. Soc. 1987. V. 8. P. 484; C. A. 1988. V. 109. 148967 r.
20. Zietz J. R., Robinson G. C., Lindsay K. L.//Comprehensive Organometallic Chemistry/Ed. G. Wilkinson. Oxford: Pergamon Press, 1982. V. 7. P. 384.
21. Sato F., Sato S., Sato M.//J. Organometal. Chem. 1976. V. 122. P. C25.
22. Sato F., Sato S., Kodama H., Sato M.//Ibid. 1977. V. 142. P. 71.
23. Sato F., Ishikawa H., Takahshi Y. et al.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 3745.
24. Вострикова О. С., Шишилов Н. М., Саврасов В. В. и др.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 45.
25. Sato F.//Fundamental Research in Homogeneous Catalysis/Eds J. Ishii, M. Tsutsui. N. Y.: Plenum Press, 1977. P. 81.
26. Le Marechal J. F., Ephritikhine M., Folcher G.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 309. P. C1.
27. Sato F., Tomura J., Ishikawa H., Sato M.//Chem. Lett. 1980. P. 99, 103.
28. Shoer L. J., Gell K. J., Schwartz J.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 136. P. 19.
29. Tsuji J., Mandai T.//Chem. Lett. 1977. P. 975.
30. Tsuji J., Yamagawa T., Mandai T.//Tetrahedron Lett. 1978. P. 565.
31. Sato F., Sato S., Sato M.//Chem. Lett. 1978. P. 833.
32. Sato F., Sato S., Sato M.//J. Organometal. Chem. 1977. V. 131. P. C26.
33. Boireau G., Korenova A., Deberly A., Abenham D.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 4181.
34. Sato F., Kodama H., Sato M.//J. Organometal. Chem. 1978. V. 157. P. C30.
35. Sato F., Kodama H., Tomuro Y., Sato M.//Chem. Lett. 1979. P. 623.
36. Sato F., Oikawa T., Sato M.//Ibid. 1979. P. 167.
37. Isagawa K., Ohige K., Tatsumi K., Otsuji Y.//Ibid. 1978. P. 1155.
38. Sato F., Mori Y., Sato M.//Ibid. 1978. P. 833.
39. Sato F., Kodama H., Sato M.//Ibid. 1978. P. 789.
40. Isagawa K., Tatsumi K., Otsuji Y.//Ibid. 1977. P. 1117.
41. Sato F., Mori Y., Sato M.//Tetrahedron Lett. 1979. V. 20. P. 1405.
42. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1089.
43. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. С. 2134.
44. Толстиков Г. А., Джемилев У. М., Вострикова О. С., Толстиков А. Г.//Там же. 1982. С. 669.
45. Джемилев У. М., Золотарев А. П., Ибрагимов А. Г., Толстиков Г. А.//IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Казань, 1988. Ч. 1. С. 110.
46. Кучин А. В., Нурушев Р. А., Халилов Л. М., Толстиков Г. А.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1763.
47. Negishi E., Yoshida T.//Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 1501.
48. Джемилев У. М., Вострикова О. С., Ибрагимов А. Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 476.
49. Гавриленко В. В., Колесов В. С., Захаркин Л. И.//Там же. 1985. С. 681.
50. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С. и др.//Там же. 1987. С. 1089.
51. Dzhemilev U. M., Vostrikova O. S., Ibragimov A. G.//Fundamental Research in Homogeneous Catalysis/Ed. A. E. Shilov, N. Y. Gordon and Breach, 1986. V. 2. P. 297.
52. Кучин А. В., Нурушев Р. А., Уманская Л. И., Толстиков Г. А.//Журн. общ. химии. 1987. Т. 57. С. 1334.
53. Fischer K., Jones K., Mollbach P., Wilke G.//Z. Naturforsch. B. 1984. B. 39. S. 1011.
54. Giacomelli G., Bertello L., Gardicci L.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 883.
55. Eisch J. J., Sexmith S. R., Fischer K.//J. Organometal. Chem. 1990. V. 382. P. 273.
56. Giacomelli G., Caporusso A., Lardicci L.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 231.
57. Caporusso A., Giacomelli G., Lardicci L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1980. P. 1990.
58. Caporusso A., Giacomelli G., Lardicci L.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 914.
59. Caporusso A., Giacomelli G., Lardicci L.//Ibid. 1979. V. 44. P. 1496.
60. Андреева Н. И., Кучин А. В., Толстиков Г. А.//Журн. общ. химии. 1985. Т. 55.
61. Кучин А. В., Толстиков Г. А., Андреева Н. И.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 397.
62. Shlavelli M. D., Plunkett J. J., Thompson D. W.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 807.
63. Ewing J. C., Ferguson G. S., Moore D. W. et al.//Ibid. 1985. V. 50. P. 2124.
64. Zitzelberger T. J., Shlavelli H. D., Thomson D. W.//Ibid. 1983. V. 48. P. 4781.
65. Smedley L. C., Tweedy H. E., Coleman R. A., Thompson D. W.//Ibid. 1977. V. 42. P. 4147.
66. Brown D. C., Nichols S. A., Gilpin A. B., Thompson D. W.//Ibid. 1979. V. 44. P. 3457.
67. Youngblood A. V., Nichols S. A., Coleman R. A., Thompson D. W.//J. Organomet. Chem. 1978. V. 146. P. 221.
68. Van Horn D. E., Valenti L. F., Idcarage M. J., Negishi E.//Ibid. 1978. V. 156. P. C20.
69. Eish J. J., Monfre R. J., Komar D. A.//Ibid. 1978. V. 159. P. C13.
70. Snider B. B., Karras M.//Ibid. 1979. V. 179. P. C37.
71. Shurchill M. R., De Boer B. G., Shapley J. R., Keister J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 2357.
72. Huggins J. M., Bergmann R. G.//Ibid. 1979. V. 101. P. 4410.
73. Van Horn D. E., Negishi E.//Ibid. 1978. V. 100. P. 2252.
74. Negishi E.//Accounts Chem. Res. 1987. V. 20. P. 65.

75. Negishi E., Takahashi T.//Aldrichim. acta. 1985. V. 18. P. 31.
76. Dzhemilev U. M., Vostrikova O. S., Tolstikov G. A.//J. Organometal. Chem. 1986. V. 304. P. 17.
77. Negishi E., Takahashi T.//Synthesis. 1988. P. 1.
78. Negishi E., Van Horn D. E., Yoshida T.//J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 6639.
79. Okukado N., Negishi E.//Tetrahedron Lett. 1978. V. 19. P. 2375.
80. Kobayashi M., Valente L. F., Negishi E. et al.//Synthesis. 1980. P. 1034.
81. Rand C. L., Van Horn D. E., Moore H. W., Negishi E.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 4093.
82. Kusumoto T., Nishida K., Nigama T.//Chem. Lett. 1985. P. 1409.
83. Negishi E. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 6344.
84. Boardman L. D., Bagheri V., Sawada H., Negishi E.//Ibid. 1984. V. 106. P. 6105.
85. Negishi E., Boardman L., Sawada H. et al.//Ibid. 1988. V. 110. P. 5383.
86. Yoshida T.//Chem. Lett. 1982. P. 293.
87. Negishi E., Miller A.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 5863.
88. Negishi E. et al.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 4080.
89. Miller A., Negishi E.//Israel J. Chem. 1984. V. 24. P. 76.
90. Roush W. R., Spada A. P.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 3693.
91. Fung S., Siddall J. B.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 6580.
92. Williams D. S., Barner B. A., Nishitani K., Phillips J. G.//Ibid. 1982. V. 104. P. 4708.
93. Roush W. R., Blizzard T. A.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 758.
94. Whitesides J. K., Fisher M., Jardine P. D.//Ibid. 1983. V. 48. P. 1556.
95. Roush W. R., Blizzard T. A.//Ibid. 1984. V. 49. P. 1772.
96. Roush W. R., Blizzard T. A.//Ibid. 1984. V. 49. P. 4332.
97. Mori K., Sakakibaru M., Okada K.//Tetrahedron. 1984. V. 40. P. 1767.
98. Cookson R. C., Liverton N. I.//J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I. 1985. P. 1589.
99. Paterson S., Gardner M., Banks B. I.//Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 5283.
100. Roush W. R., Spada A. P.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 34. P. 3693.
101. Backer R. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 1237.
102. Kocienski P. I. et al.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1987. P. 2189.
103. Thweedy H. R., Hahn P. E., Smeedly L. C. et al.//J. Mol. Catal. 1978. V. 3. P. 239.
104. Shiawelli M. D., Plunkett J. J., Thompson D. W.//J. Org. Chem. 1981. V. 46. P. 807.
105. Tebbe F. N., Parshall F. N., Reddy G. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3611.
106. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 207.
107. А. с. 1051054 (СССР). 1984; Б. И. 1983. № 40. С. 89.
108. Barber J. J., Willis C., Whitesides G.//J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 3603.
109. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2626.
110. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Вострикова О. С. и др.//Там же. 1981. С. 361.
111. Dziejewski U. M., Vostrikova O. S.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 285. P. 43.
112. Ибрагимов А. Г., Золотарев А. П.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1980. С. 43.
113. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 207.
114. Chappel S. D., Cole-Hamilton D. J.//Polyhedron. 1982. V. 1. P. 739.
115. Коллет Дж., Хиэгедас Л., Нортон Дж., Финке Р.//Металлоорганическая химия переходных металлов. М.: Мир, 1989. Ч. 1. С. 475.
116. Вострикова О. С., Султанов Р. М.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 43.
117. Султанов Р. М., Гаймалдинов Р. Г., Муслухов Р. Р.//Там же. С. 40.
118. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. (В печати).
119. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Золотарев А. П. и др.//Там же. (В печати.)
120. Ибрагимов А. Г., Морозов А. Б.//Там же. С. 42.
121. Ибрагимов А. Г., Золотарев А. П.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе». Тез. докл. Уфа, 1989. С. 41.
122. Положительное решение по заявке 4603080/31—04(155546). 1989.
123. Положительное решение по заявке 4603276/31—04(15537). 1989.
124. Положительное решение по заявке 4603247(31—04(155546)). 1989.
125. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1985. С. 1430.
126. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Золотарев А. П. и др.//Там же. (В печати.)
127. Джемилев У. М. и др.//Там же. 1989. С. 1644.
128. Положительное решение по заявке 4653673/37—04(1027311). 1989.
129. Положительное решение по заявке 4653674/31—04(1027309). 1989.
130. Положительное решение по заявке 4653675/31—04(027308). 1989.
131. Положительное решение по заявке 4653676/31—04(027307). 1989.
132. Положительное решение по заявке 4655672/31—04(027312). 1989.
133. Одинокоев В. Н., Ишмуратов Г. Ю., Харисов Р. Я. и др.//IV Всесоюз. Симпоз. по хемореценции насекомых: Реф. Вильнюс, 1988. С. 39.
134. Одинокоев В. Н. и др.//Химия природ. соединений. 1989. С. 272.
135. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Одинокоев В. Н., Толстиков Г. А.//Советско-индийский симпозиум по химии природных соединений: Тез. докл. Рига, 1989.
136. Baba S., Negishi E.//J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. P. 6729.
137. Negishi E., Baba S.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 596.
138. Negishi E., Luo F.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1560.
139. Negishi E., Matsushita H., Okukado N.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 2715.
140. Al-Hassan M. J.//Synthesis. 1987. P. 816.
141. Al-Hassan M. J.//J. Organometal. Chem. 1987. V. 321. P. 119.
142. Al-Hassan M. J.//Synth. Commun. 1987. V. 17. P. 1413.

143. Andreini B. P., Carpita A., Rossi R. et al.//Tetrahedron. 1989. V. 45. P. 5621.
144. Negishi E., Takahashi T., Baba S. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1987. V. 109. P. 2393.
145. Negishi E., Okukado M., King A. O. et al.//Ibid. 1978. V. 100. P. 2254.
146. Andreini B. P., Benetti M., Carpiti A., Rossi R.//Tetrahedron. 1987. V. 43. P. 4597.
147. Ratovelomanana V. et al.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1649.
148. Matsushita H., Negishi E.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1982. P. 160.
149. Matsushita H., Negishi E.//J. Amer. Chem. Soc. 1981. V. 103. P. 2882.
150. Lynd R. A., Zweifel G.//Synthesis. 1974. P. 658.
151. Negishi E., Chatterjee S., Matsushita H.//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 3737.
152. Бумагин Н. А. и др.//Журн. орг. химии. 1987. Т. 23. С. 1345.
153. Бумагин Н. А., Пономарев А. Б., Белецкая И. П.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1353.
154. Butagin N. A. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 4819.
155. Толстиков Г. А. и др.//Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. С. 2195.
156. Takai K., Oshima K., Nozaki H.//Bull. Chem. Soc. Japan. 1981. V. 54. P. 1281.
157. Толстиков Г. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 1146.
158. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Минскер Д. Л.//Там же. 1984. С. 675.
159. Tolstikov G. A. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 292. P. 133.
160. Hirata K., Kanbe Y., Kitade Y., Maki Y.//Nucleic Acids Symp. Ser. 1988. V. 20. P. 31; C. A. 1990. V. 110. 242251.
161. Pat. 8036420 (Japan).//C. A. 1980. V. 93. 13027v.
162. Takai K., Oshima K., Nozaki K.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. P. 1281.
163. Sato F., Oguro K., Sato M.//Chem. Lett. 1978. P. 805.
164. Sato F., Hiroyuki K., Sato M.//Ibid. 1978. P. 789.
165. Pat. 836421 (Japan).//C. A. 1980. V. 93. 113920y.
166. Pat. 8036422 (Japan).//C. A. 1980. V. 93. 113928x.
167. Толстиков Г. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1438.
168. Толстиков Г. А., Романова Т. Ю., Кучин А. В.//Там же. 1983. С. 629.
169. Tolstikov G. A. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 285. P. 71.
170. Толстиков Г. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1331.
171. Романова Т. Ю. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Уфа: ИХ БФАН СССР, 1987.
172. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. С. 2152.
173. Джемилев У. М. и др.//Там же. 1990. (В печати).
174. Bagnell L., Jeffery E. A., Meisters A., Mole T.//Austr. J. Chem. 1975. V. 28. P. 801.
175. Bagnell L., Meisters A., Mole T.//Ibid. 1975. V. 28. P. 817.
176. Ashby E. C., Heinson G.//J. Org. Chem. 1974. V. 39. P. 3297.
177. Schwartz J., Carr D. B., Hansen R. T., Dayrit F. M.//Ibid. 1980. V. 45. P. 3059.
178. Hansen R. T., Carr D. B., Schwartz J.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 2244.
179. Ysuda T. et al.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980. P. 1013.
180. Tsuda T., Hayashi T., Satomi H. et al.//J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 537.
181. Caporusso A. M., Giacomelli G., Lardicci K.//Ibid. 1982. V. 47. P. 4640.
182. Takai K., Oshima K., Nozaki H.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1981. V. 54. P. 1281.
183. Wakamatsu K., Okuda Y., Oshima K., Nozaki H.//Ibid. 1985. V. 58. P. 2425.
184. Danilewski A. R., Kiegel J.//Lieb. Ann. 1988. S. 593.
185. Tebbe F. N., Parshall G. W., Reddy G. S.//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 3611.
186. Tebbe F. N., Harlow R. L.//Ibid. 1980. V. 102. P. 3270.
187. Clawson L., Buchwald S. L., Grubbs R. H.//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 5733.
188. Hauptman H., Muhlbauer G., Sass H.//Ibid. 1986. V. 27. P. 6189.
189. Pine S. H. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1980. V. 102. P. 3270.
190. Chou T.-S., Huang S. B.//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 2043.
191. Morizawa Y., Oda H., Oshima K., Nozaki H.//Ibid. 1984. V. 25. P. 1163.
192. Hibino I., Matsubara S., Morizawa Y. et al.//Ibid. 1984. V. 25. P. 2151.
193. Matsubara S. et al.//J. Organometal. Chem. 1985. V. 285. P. 163.
194. Sharma S., Oehlschlager A.//Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. P. 6161.
195. Sharma S., Oehlschlager A.//J. Org. Chem. 1989. V. 54. P. 5064.
196. Matsubara S. et al.//Bull. Chem. Soc. Jap. 1985. V. 58. P. 1196.
197. Trost B. M., Yoshida Y., Lautens M.//J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4494.
198. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2645.
199. Джемилев У. М., Ибрагимов А. Г., Морозов А. Б. и др.//Там же. 1990. (В печати).
200. Джемилев У. М., Гайсин Р. Л., Турчин А. А.//Там же. 1988. С. 493.
201. Bagnell L., Jeffery E. A., Meisters A., Mole T.//Austr. J. Chem. 1974. V. 27. P. 2577.
202. Matsushita H., Negishi E.//J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 4161.
203. Гайсин Р. Л., Турчин А. А.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 51.
204. Джемилев У. М., Гайсин Р. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2332.
205. Джемилев У. М., Гайсин Р. Л., Турчин А. А.//IV Всесоюз. конф. по металлоорганической химии: Тез. докл. Казань, 1988. Ч. 2. С. 39.
206. Джемилев У. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 5. С. 1030.
207. Гайсин Р. Л., Турчин А. А.//Всесоюз. конф. «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе»: Тез. докл. Уфа, 1989. С. 57.
208. Положительное решение по заявке 4423143/23—04/072343 (1989).
209. А. с. 1097628 (СССР), 1984; Б. И. 1984. № 22. С. 77.
210. А. с. 1085981 (СССР), 1984; Б. И. 1984. № 14. С. 79.
211. Руссиян Л. Н. и др.//Металлоорганическая химия. 1989. Т. 2. С. 323.