

Использование диодида самария в органическом и полимерном синтезе

Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28, факс (095) 135–5085

Рассмотрены способы получения и свойства диодида самария, обобщены результаты его использования для синтеза разнообразных соединений. Приведены новые реакции с участием диодида самария и показаны перспективы его применения в полимерной химии.
Библиография — 87 ссылок.

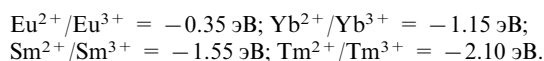
Оглавление

I. Введение	361
II. Получение и свойства солей двухвалентных лантанидов	362
III. Реакции с участием диодида самария	362

I. Введение

В последние годы наблюдается значительный прогресс в использовании уникальных свойств галогенидов двухвалентных редкоземельных металлов (Eu, Yb, Sm и др.) в синтезе самых разнообразных органических соединений.^{1–3} Сопоставление окислительно-восстановительных потенциалов солей лантанидов и различных солей переходных металлов показывает, что первые, в частности диидиды самария и иттербия, относятся к числу сильнейших восстановителей, растворимых в органических средах.

Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы лантанидов в водных растворах составляют²



Из приведенных данных видно, что наиболее высокие восстановительные свойства имеет Tm^{2+} , однако именно поэтому он значительно менее устойчив, чем Sm^{2+} и Yb^{2+} . Было показано,⁴ что растворы Eu^{2+} , Yb^{2+} , Sm^{2+} в ТГФ в отсутствие O_2 устойчивы в течение длительного времени (несколько дней⁵) в отличие от растворов Tm^{2+} . Кроме того, тулий мало распространен в природе.

С учетом этих данных становится понятным, почему соединения двухвалентных лантанидов были выделены только для европия, самария и иттербия.⁵ Вместе с тем Eu^{2+} является слишком слабым донором электронов¹ и малоактивен в органических реакциях. По той же причине относительно низкой реакционной способностью обладает Yb^{2+} , что существенно ограничивает круг реакций с его использованием, требуя для их осуществления, как правило, сравнительно жестких условий.

Из всех рассмотренных элементов самарий является наиболее предпочтительным из-за высокого окислительно-восстановительного потенциала, предопределяющего сильные восстановительные свойства.

До недавнего времени галогениды двухвалентных лантанидов получали сложными путями, требующими восстановления тригалогенидов лантанидов водородом или соответствующим металлом при очень высоких температурах (700–900°C), их термической диссоциацией в высоком вакууме и др.^{6,7}

В 1977 г. был предложен новый, сравнительно простой способ получения диидидов двухвалентных лантанидов из диодэтана и соответствующего металла,⁸ что положило начало их широкому применению в органической и полимерной химии.

Так, использование YbI_2 и особенно SmI_2 способствует протеканию многих органических реакций с высокими скоростями и высоким выходом целевого продукта даже при низких температурах (–78 ÷ 20°C), а также позволяет осуществлять реакции, которые не удавалось провести с использованием других восстановителей (иодметилирование карбонильных соединений, синтез больших лактонных циклов, селективное восстановление альдегидной группы в присутствии кетонной и т.д.⁹).

При использовании диодида самария в качестве реагента в химии высокомолекулярных соединений нами получен ряд новых функциональных полимеров, впервые установлено формирование связи Si–Si под действием SmI_2 (см.¹⁰).

В отличие от опубликованных ранее обзоров,^{11,12} здесь мы впервые рассматриваем возможность использования диодида самария в химии высокомолекулярных соединений, а также новые реакции в области органической химии.

Н.Е.Брандукова. Кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории конденсационных полимеров ИНЭОС РАН. Телефон: 135–9244. Область научных интересов: получение новых функциональных ароматических полимеров и мономеров с реакционноспособными группами.

Я.С.Выгодский. Доктор химических наук, профессор, заведующий той же лабораторией. Область научных интересов: полиамиды, полиимиды, силоксансодержащие полимеры: получение, свойства, катализ.

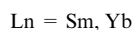
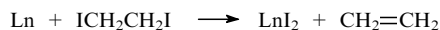
С.В.Виноградова. Доктор химических наук, главный научный сотрудник лаборатории гетероцепных полимеров ИНЭОС РАН. Область научных интересов: гетероцепные полимеры: получение, свойства, катализ.

Дата поступления 10 марта 1994 г.

II. Получение и свойства солей двухвалентных лантанидов

Диодиды лантанидов в настоящее время получают взаимодействием соответствующего металла и 1,2-диодэтана (ДИЭ) в безводном тетрагидрофуране в инертной атмосфере при комнатной температуре.⁵

Синтезированные таким образом LnI_2 , не выделяя из растворов, используют в реакциях с различными соединениями.



Интересной особенностью данного метода в отличие от других является возможность получения исключительно соединения Ln^{2+} , а не смеси солей Ln^{2+} и Ln^{3+} . Об этом свидетельствуют окраска получаемых растворов (сине-зеленая для SmI_2 и желто-зеленая для YbI_2) и результаты различных методов анализа: иодометрического титрования, комплексометрического титрования с этилендиаминтетрауксусной кислотой (EDTA), абсорбционной спектроскопии, ЯМР и др.^{13, 14}

Поскольку наиболее устойчивой степенью окисления для лантанидов является +3, соли Ln^{2+} должны вести себя как сильные восстановители. В этой связи стабильность растворов солей двухвалентных лантанидов определяется прежде всего устойчивостью используемого растворителя к высоким восстановительным потенциалам.

Как было отмечено выше, ТГФ является одним из таких стабильных растворителей, однако необходимость тщательной очистки исходного ТГФ от накапливающихся в нем при стоянии пероксидов и получения его в безводном виде вызывает определенные трудности.

Помимо ТГФ, стабильность к действию сильных восстановителей проявляют и некоторые другие апротонные растворители.¹⁵ Каменской и соавт.¹⁶ было показано, что, например, с гексаметилфосфотриамидом (ГМФА) диодиды лантанидов все же реагируют, а в таких распространенных апротонных растворителях, как диэтиловый эфир, диоксан, метилаль и 1,2-диметоксизтан взаимодействие самария с ДИЭ не протекает вообще; в пирролидоне реакция идет, но при этом получают растворы, содержащие соединения двух- и трехвалентных лантанидов.¹⁷

Изучение физико-химических свойств солей двухвалентных Nd, Sm, Yb, Eu и др. показало, что именно в ТГФ эти соединения наиболее устойчивы.¹⁸ Таким образом, на сегодняшний день наиболее подходящим растворителем при работе с солями двухвалентных лантанидов, в частности с SmI_2 , является ТГФ.

К сожалению, растворимость данных соединений в ТГФ ограничена и составляет при 20°C 0.1 моль · л⁻¹ для SmI_2 и 0.04 моль · л⁻¹ для YbI_2 (см.¹).

Улучшения растворимости SmI_2 можно достичь, используя органические комплексоны, такие как краун-эфиры и тетрафенилборат натрия.¹⁸ Так, ионы Yb^{2+} и Sm^{2+} легко образуют комплексы с краун-эфирами, на 3–4 порядка более прочные по сравнению с комплексами Yb^{3+} и Sm^{3+} , что связано с большим размером и меньшим зарядом ионов Ln^{2+} (см.^{19, 20}). Эти комплексы хорошо растворимы в большинстве органических растворителей, включая даже такие неполярные или малополярные, как бензол, гексан, галогенуглеводороды и др. (благодаря гидрофобным свойствам алифатических групп краун-эфиров).²¹

Использование краун-эфиров позволяет также значительно повысить устойчивость растворов Ln^{2+} в ряде растворителей, что объясняется экранирующим действием молекулы комплексона.¹⁸

Вместо ДИЭ для получения SmI_2 могут применяться различные диодалканы, такие как диодметан, 2,2-диод-

бутан.¹⁷ Значительно хуже реагируют другие галогеналкилы. Так, с 1,2-дибромэтаном реакция в ТГФ протекает очень медленно и приводит к плохо растворимым дибромидам самария,¹⁷ а с 1,2-дихлорэтаном реакция не идет вообще.⁹

В отличие от дихлорида и дибромиды, диодид самария хорошо растворим не только в ТГФ, но и в ГМФА, ацетонитриле, этаноле.²²

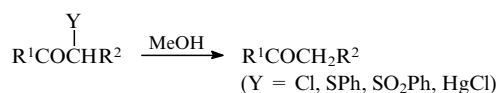
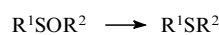
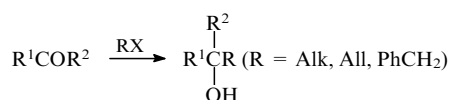
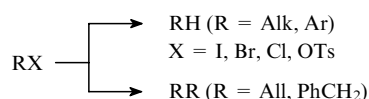
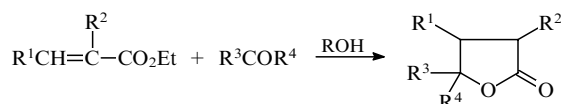
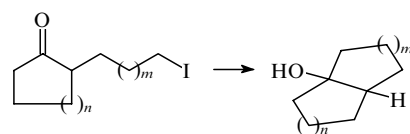
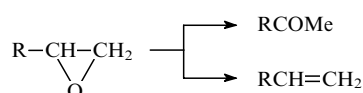
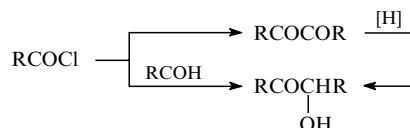
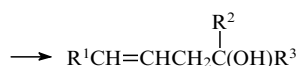
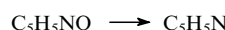
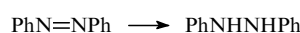
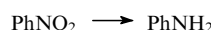
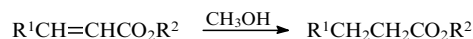
Таким образом, иодистый самарий наиболее предпочтителен из всех солей вследствие высокой реакционной способности, лучшей растворимости в органических растворителях и сравнительной легкости образования и хранения.[†]

III. Реакции с участием диодида самария

Диодид самария — сильный восстановитель, растворимый в органических растворителях, который в условиях органического синтеза ведет себя как донор электронов и поэтому является реагентом, способным промотировать реакции, протекающие путем переноса электрона.²⁴

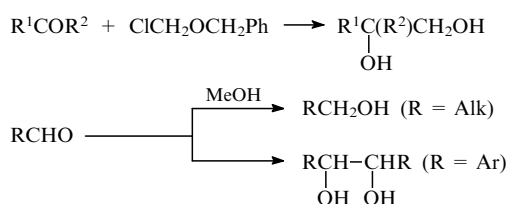
В общем виде известные к настоящему моменту реакции, успешно осуществляемые в присутствии иодистого самария, представлены на схеме 1.

Схема 1



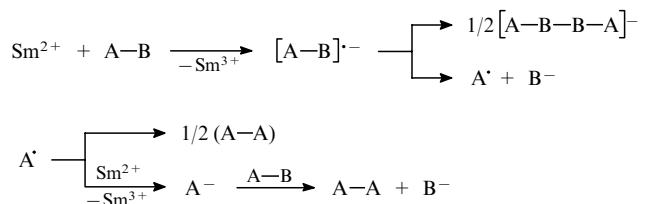
[†] SmI_2 выпускается в виде 0.1 М раствора в ТГФ фирмой «Aldrich».²³

Схема 1 (окончание)



Механизм органических реакций с участием SmI_2 в наиболее общем виде может быть представлен схемой 2.

Схема 2



Следует отметить ступенчатый, ион-радикальный механизм реакций, включающий перенос электрона от SmI_2 к органическому субстрату $A-B$ с образованием анион-радикала, который в дальнейшем димеризуется или расщепляется на анион и радикал, при этом последний может далее реагировать различным образом.

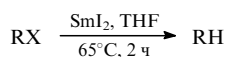
Специфическое влияние на реакцию оказывает и способность ионов Sm^{2+} и Sm^{3+} образовывать высококоординированные соединения. Это, вероятно, ускоряет перенос электрона и может влиять на направление реакций с участием свободного радикала (см. ниже).

Из схемы 2 видно, что в системе могут протекать процессы с участием активных частиц трех различных типов: свободных радикалов, анион-радикалов и карбанионов, что открывает богатые возможности для проведения разнообразных химических превращений — восстановления, конденсации, присоединения, нуклеофильного замещения. Весьма существенно, что реакции такого типа эффективно протекают в данном случае практически в нейтральной среде.

Ниже рассмотрены различные типы реакций, осуществляемые с помощью SmI_2 и их механизмы.

1. Восстановление галогенсодержащих углеводов и тозилатов

Первичные и вторичные алкилбромиды и иодиды $RH\text{al}$ при кипячении в течение нескольких часов в 0.1 М растворе SmI_2 в ТГФ образуют соответствующие алканы RH с высоким выходом (80–95%).⁵ Аналогично получают углеводороды из соответствующих тозилатов $ROT\text{s}$.⁵



$X = \text{Hal}, \text{OTs}$

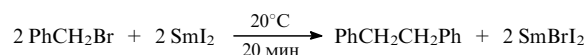
При $X = \text{OTs}$ реакция ускоряется в присутствии небольших количеств NaI . Это дает основание полагать, что тозилаты сначала превращаются в иодиды, а затем уже в алканы (небольшие количества алкилиодидов были обнаружены среди продуктов реакции даже при проведении ее в отсутствие NaI).²⁵

Инаанага с соавт.²⁶ обнаружили, что восстановительный потенциал SmI_2 скачкообразно возрастает при добавлении к тетрагидрофурановому раствору SmI_2 гексаметилфосфотриамида. Так, фенил- и винилгалогениды вступают в реакцию с SmI_2 лишь в присутствии в качестве катализатора

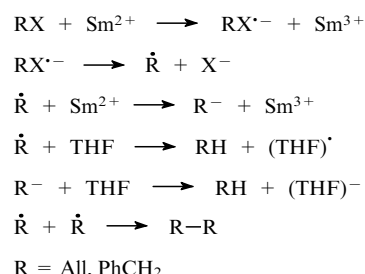
ГМФА в количестве 5%. В аналогичных условиях реагируют и третичные алкилгалогениды, причем в обоих случаях восстанавливаются даже хлориды, обычно не вступающие в подобную реакцию. Показано, что использование системы SmI_2 –ТГФ–ГМФА позволяет не только существенно расширить ряд галогенсодержащих углеводов, восстанавливаемых с помощью SmI_2 , но и снять необходимость длительной обработки кипячением. В этом случае температурный режим становится более мягким, а процесс протекает с большой скоростью и с количественным выходом продукта.²⁷

Добавка ГМФА оказалась эффективной и в ряде других реакций с участием диiodида самария²⁸ (см. ниже).

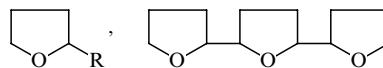
В отличие от алкилгалогенидов, бензил- или аллилгалогениды под влиянием SmI_2 не восстанавливаются, а димеризуются за несколько минут при комнатной температуре.



Для реакций галогенсодержащих углеводов с SmI_2 в ТГФ предложен следующий механизм:²⁴



Наличие в реакционной среде радикалов или карбанионов ТГФ подтверждается образованием небольших количеств различных 2-замещенных производных ТГФ, например



При этом, по-видимому, реакция $\dot{R} + SmI_2 \rightarrow R^- SmI_2^+$ не идет, так как в продуктах реакции $RSmI_2$ отсутствует, хотя, в принципе, подобные соединения известны и в органической среде вполне устойчивы.¹

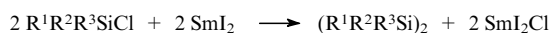
Полагают,¹ что гидрирование алкилгалогенидов протекает в координационной сфере иона самария(II), связанного с несколькими молекулами ТГФ (как и все производные лантанидов, диiodид самария имеет высокое координационное число, равное 8). Этим можно объяснить отсутствие продуктов димеризации в реакции диiodида самария с алифатическими галогенидами, тогда как бензил- или аллилгалогениды дают лишь продукты димеризации, поскольку образующиеся радикалы слишком стабильны, чтобы атаковать молекулы ТГФ, и могут диффундировать в объем раствора и там рекомбинировать с другим радикалом.

Интересно отметить, что бензил- и аллилгалогениды под действием диiodида самария в ряде случаев образуют димерные углеводороды с более высокими выходами, чем в присутствии других реагентов, например, солей Cr^{3+} (см.²⁹).

Аналогичная рекомбинация силлильных радикалов с образованием связи Si–Si впервые была обнаружена нами при изучении действия SmI_2 на органохлорсиланы.³⁰ Используемый ранее распространенный метод синтеза полисиланов из органохлорсиланов по реакции Вюрца–Фиттига с применением щелочных металлов имеет ряд недостатков: жесткие условия реакции, низкая селективность процесса, трудности регулирования молекулярно-массовых характеристик обра-

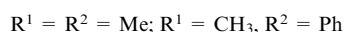
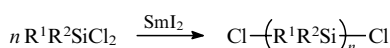
зующихся полимеров и получения функционально-замещенных полисиланов.³¹ Предложенные в последние годы методы, являются сложными, многостадийными и характеризуются низкими выходами целевых продуктов.³²

Вместе с тем полисиланы, обладающие специфическими оптическими свойствами, привлекают к себе повышенное внимание.³³ Нами разработан одностадийный метод синтеза гексаорганодисиланов из триорганозамещенных хлорсиланов и SmI_2 (см.³⁰).



Радикалы	Выход, %
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$	< 5
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{CH}_2=\text{CH}-$	75
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{Ph}$	85
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Ph}$	90

Установлено, что, как и в случае карбоаналогов, направление и скорость реакции и выход целевого продукта зависят от структуры используемого органохлорсилана (лучше димеризуются соединения с бензильными и аллильными радикалами). Показано также, что в результате реакции диорганодихлорсиланов с SmI_2 образуются олигосиланы.



Таким образом, способ восстановления, основанный на использовании SmI_2 , можно отнести к наиболее прогрессивным и эффективным методам получения углеводородов и органосиланов из органических и кремнийорганических галогенидов.

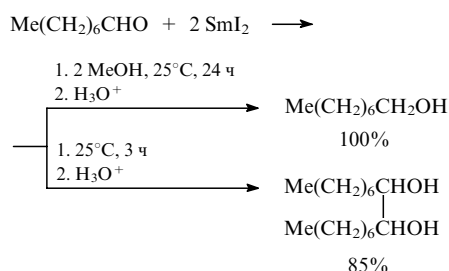
2. Реакции с карбонилсодержащими соединениями

Альдегиды и кетоны под влиянием SmI_2 восстанавливаются, причем направление реакции зависит от условий ее проведения и строения исходных соединений.

Одной из наиболее интересных особенностей SmI_2 является его способность промотировать образование связи C—C между кетонами или альдегидами и различными органическими соединениями общей формулы RX ($\text{X} = \text{Hal}, \text{OTs}, \text{OSO}_2\text{Me}, \text{OAc}$).²⁴

а. Восстановление альдегидов и кетонов

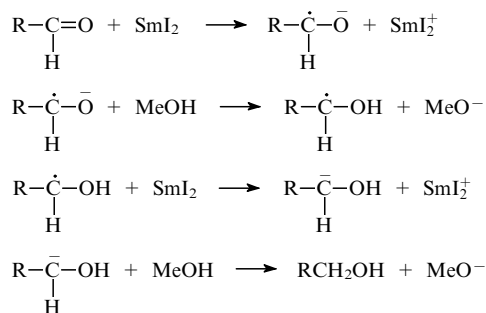
При взаимодействии алифатических альдегидов с SmI_2 в ТГФ в присутствии донора протона (например, 1%-ного MeOH) получают спирты, а в апротонных средах — пинаконы.²



Алифатические кетоны в аналогичных условиях тоже восстанавливаются, но значительно медленнее. Например, выход октанола-2 при реакции октанона-2 с SmI_2 составляет всего 12%.⁵

Сильное влияние на ход реакции оказывает природа донора протона. Так, при использовании вместо метилового спирта воды восстановление октанона-2 протекает с хорошим выходом, тогда как фенол подавляет образование кетона.⁵

На существенном различии в реакционной способности указанных соединений основано селективное восстановление альдегидной группы в присутствии кетонной, которое ранее представляло сложную проблему. Лишь недавно для этой реакции были предложены подходящие реагенты, в том числе модифицированные гидробораты и гидроалюминаты,³⁴ однако SmI_2 является наиболее селективным. Полагают,¹ что реакция протекает по следующему механизму:



Этот механизм подтверждается тем, что при использовании MeOD вместо MeOH образуется 90% RCH_2OD и 10% RCH_2OH . Образование небольшой доли протонированного, а не дейтерированного продукта, по-видимому, объясняется возможностью отщепления водорода гидроксильным радикалом от ТГФ.

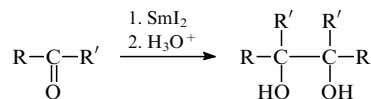
В отсутствие подходящего протонодонора (метанола) рекомбинация промежуточных анион-радикалов приводит к пинакону. Из ароматических альдегидов и кетонов образуются практически исключительно пинаконы, причем для альдегидов эта реакция идет очень быстро (всего за 30–60 с при комнатной температуре) с почти количественным выходом, тогда как с алифатическими кетонами реакция за 24 ч протекает на 80%.³⁵

Особенно привлекательна возможность получения с высоким выходом пинаконов из ароматических альдегидов, содержащих различные заместители в пара-положении (см. таблицу).

Указанный метод имеет существенные преимущества перед многими другими способами получения пинаконов вследствие достижения высоких выходов целевого продукта и исключительной быстроты.

Например, при использовании CeI_2 в ТГФ требуется 12 ч для синтеза пинакона из бензальдегида с выходом 94%;³⁶ а в

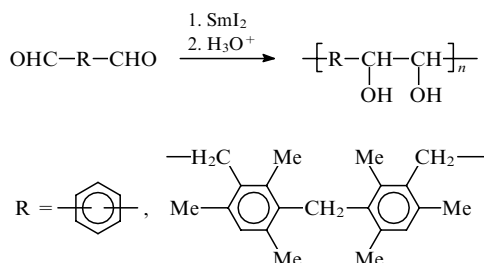
Синтез пинаконов из альдегидов и кетонов под действием SmI_2



R	R'	Время реакции, мин	Выход, %
H	Ph	0.5	95
H	<i>p</i> -CNC ₆ H ₄	0.5	95
H	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	0.5	95
H	<i>p</i> -HOCC ₆ H ₄	0.5	66
H	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	1.0	90
Me	Ph	0.5	95
Me	<i>n</i> -C ₆ H ₁₃	1440	80

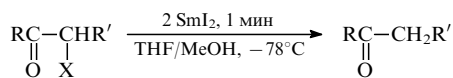
присутствии водного TiCl_3 в щелочной среде реакция с бензальдегидом протекает быстро, причем в качестве побочного продукта образуется преимущественно спирт.³⁷

При действии SmI_2 на диальдегиды нами синтезированы полипинаконы с молекулярной массой порядка $(12-15) \cdot 10^3$ (см.³⁸).



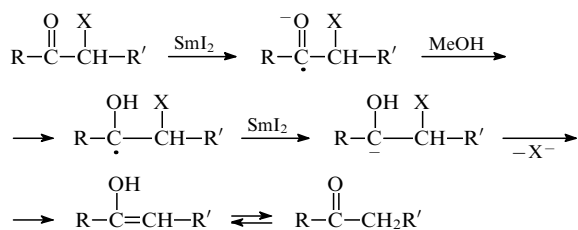
Ранее при действии на терефталевый альдегид цинкового комплекса TiCl_4 удавалось получить лишь олигомерные пинаконы с молекулярной массой, не превышающей $2 \cdot 10^3$ (см.³⁹).

Хотя восстановление кетонов протекает по механизму, аналогичному описанному для альдегидов, следует особо остановиться на α -замещенных кетонах.⁴⁰ Анализ литературных данных показывает, что у таких соединений удастся отщепить α -заместитель лишь в весьма жестких условиях при повышенной температуре.^{41,42} Использование с той же целью SmI_2 в присутствии донора протона позволяет получать незамещенные кетоны из широкого ряда α -замещенных кетонов с высокими выходами при низких температурах.



$\text{X} = \text{OAc}, \text{OSiMe}_3, \text{OTs}, \text{Cl}, \text{SPh}, \text{SO}_2\text{Ph}, \text{OCO}_2\text{CH}_2\text{Ph}, \text{HgCl}$

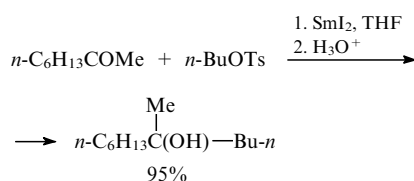
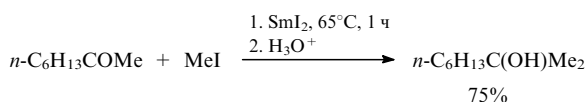
Полагают,⁴⁰ что реакция протекает через образование кетили, быстро протонирующегося метанолом. При действии второго эквивалента SmI_2 образуется карбанион, от которого затем отщепляется X . Незамещенный кетон получается в результате таутомеризации образующегося енола.



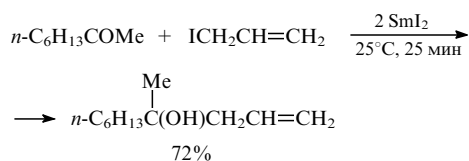
б. Реакции альдегидов и кетонов по группе CO

Одним из замечательных свойств дииодида самария является его способность промотировать образование связи $\text{C}-\text{C}$ между кетонами или альдегидами и соединениями различного типа. Показано, что под действием SmI_2 происходит восстановительное присоединение к кетонам галогенсодержащих углеводородов и тозилатов.⁵

Формально эта реакция аналогична реакциям кетонов с реактивом Гриньяра.

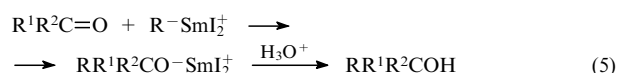
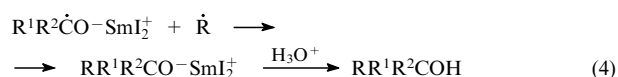
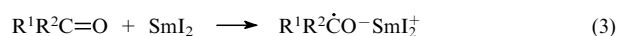
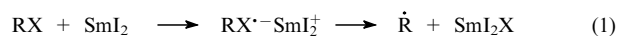


С системой SmI_2-RX взаимодействуют различные кетоны, как алициклические, так и ароматические, причем по реакционной способности они практически не отличаются от приведенного выше октанона-2. Реакционная способность галогенидов уменьшается в ряду $\text{RI} > \text{RBr} \gg \text{RCl}$. Интересно отметить, что аллил- и бензилгалогениды, обычно склонные к быстрой димеризации под действием SmI_2 , в присутствии кетона легко реагируют с ним, образуя третичные спирты.



Напротив, винилгалогениды и галогенароматические соединения в присутствии SmI_2 не реагируют с кетонами; в этих случаях наблюдается лишь пинаконизация собственно кетонов с конверсией 10–20%.⁵

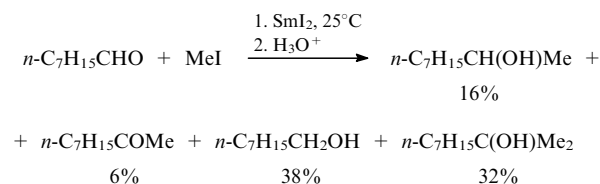
Предложен следующий механизм алкилирования кетонов, включающий образование промежуточных радикальных соединений:²⁴



Механизм превращений радикала $\dot{\text{R}}$ детально не выяснен: возможно, он быстро восстанавливается SmI_2 до R^- (реакция (2)), или рекомбинирует с кетильным радикалом, возникающим в результате переноса электрона от SmI_2 к кетону (реакция (4)). Во всяком случае, радикальный механизм объясняет присутствие в продукте реакции в небольших количествах таких соединений, как α -алкилированный ТГФ.

Реакция протекает значительно быстрее при добавлении в небольших количествах FeCl_3 (1 мас.% от SmI_2). Каталитический эффект FeCl_3 может быть обусловлен его способностью промотировать образование кетильных радикалов (что было показано для реакции Гриньяра) или превращение Sm^{2+} в Sm^{3+} (см.⁴³). Так или иначе, FeCl_3 ведет себя как соединение, облегчающее перенос электрона в реакциях с SmI_2 . Катализатором реакции является также ГМФА.⁴⁴

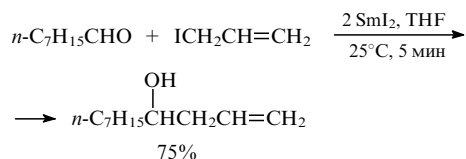
Сложнее протекает восстановление алифатических альдегидов, приводящее к смеси продуктов.⁴⁵



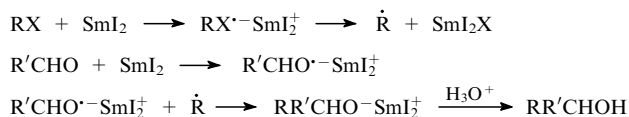
В основе наблюдаемых превращений может лежать реакция Меервейна–Понндорфа, протекающая очень быстро при участии вторичных алколюатов Sm: сначала образуется $n\text{-C}_{17}\text{H}_{15}\text{CH}(\text{Me})\text{OSmI}_2$, который затем быстро реагирует с альдегидом, образуя $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{COMe}$ и $n\text{-C}_7\text{H}_{15}\text{CH}_2\text{OSmI}_2$; третичный спирт получается из кетона и CH_3I в присутствии SmI_2 .

Недавно было показано,⁴³ что в реакции алифатических альдегидов с галогенсодержащими углеводородами существенно более эффективен дициклопентадиенилсамарий, легко и быстро получаемый обменной реакцией SmI_2 и циклопентадиенилнатрия. В отличие от SmI_2 он не катализирует побочно протекающую реакцию Меервейна–Понндорфа или Тищенко.

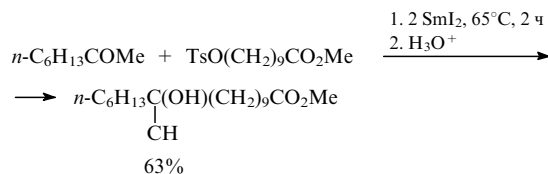
Было также найдено, что вторичные спирты образуются из альдегидов с хорошим выходом при использовании более активных бензил- или аллилгалогенидов.⁴⁵



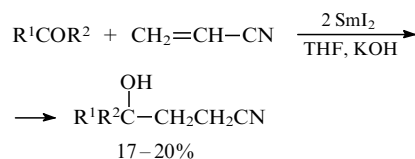
Для этой реакции предложен механизм, сходный с рассмотренным выше восстановлением кетонов.



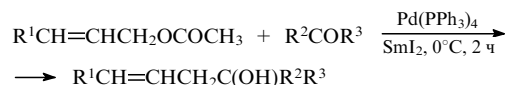
Интересно отметить, что группы CN, NO_2 , CO_2R и др. при этом не затрагиваются.³⁵



При реакции кетонов с акрилонитрилом с низким выходом получены γ -гидроксинитрилы.⁴⁷

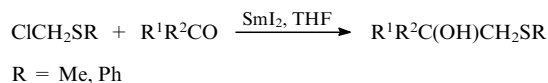


Недавно было обнаружено, что аллилацетаты под действием диодида самария также взаимодействуют с карбонильными соединениями в присутствии каталитических количеств комплекса палладия $(\text{Pd}(\text{OAc})_2 + \text{PPh}_3)$ или $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ с образованием гомоаллильных спиртов с хорошим выходом.⁴⁶



Ароматические и α,β -ненасыщенные карбонильные соединения реагируют по-иному, давая, главным образом, продукты димеризации — пинаконы.⁴⁶ Использование легкодоступных аллилацетатов в реакциях восстановления альдегидов и кетонов позволяет заменить труднодоступные, нестойкие и токсичные аллилгалогениды.

В присутствии SmI_2 альдегиды и кетоны реагируют также с хлорметилсульфидами ClCH_2SR с образованием гидроксифторидов.⁴⁸

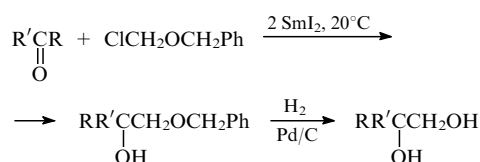


Описана также реакция сочетания карбонильных соединений $\text{R}^1\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{PhCH}_2$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; $\text{R}^1 + \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_{11}$; $\text{R}^1 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) с алкинами $\text{R}^3\text{C}\equiv\text{CX}$ ($\text{X} = \text{Ph}$, CH_2OAc , $t\text{-Bu}$). Эта реакция прототируется системой SmI_2 –ГМФА–ТГФ ($t\text{-BuOH}$, 20°C , 5 мин); в результате ее получают аллиловые спирты $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}(\text{OH})\text{CH}=\text{CHX}$.⁴⁹

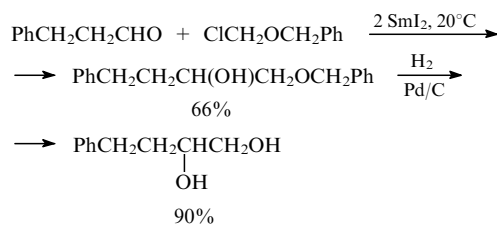
Таким образом, использование иодистого самария в реакциях восстановительного присоединения по карбонильной группе позволяет получать с хорошими выходами спирты самого разнообразного строения.

в. Гидроксиметилирование карбонильных соединений

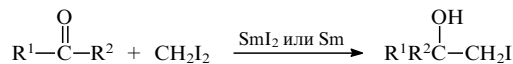
Интересную реакцию гидроксиметилирования карбонильных соединений под действием диодида самария недавно осуществили Иamoto и др.⁵⁰ Кетоны в этой реакции легко взаимодействуют с бензилхлорметилэфиром при комнатной температуре с образованием спиртов, которые при последующем гидрировании дают диолы.



Альдегиды не восстанавливаются в спирты, а превращаются в пинаконы с выходом 80–90%, однако в присутствии эквивалентных количеств диметилового или дибензильного эфира тетраэтиленгликоля, образующих комплекс с SmI_2 , удается получить спирты с выходом 50–70%.



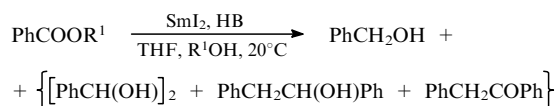
При взаимодействии карбонильных соединений с диодметаном в присутствии металлического Sm или SmI_2 промежуточным продуктом реакции является иодгидрин, дающий при гидролизе соответствующий диол.^{51, 52}



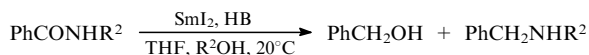
Таким образом, реакция гидрометилирования карбонильных соединений может быть эффективной при синтезе 1,2-диолов.

г. Реакции с карбоновыми кислотами и их производными

Карбоновые кислоты и их производные (эфиры, амиды, ангидриды), как правило, устойчивы к действию SmI_2 (см.⁵³). Однако недавно было показано, что в присутствии оснований и донора протона они легко восстанавливаются SmI_2 до соответствующих спиртов при комнатной температуре.⁵³

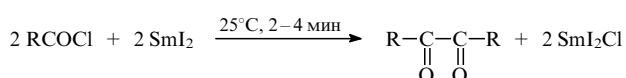


$\text{R}^1 = \text{Me, PhCO}; \text{HB} = \text{LiNH}_2, \text{LiOMe, KOH}$



$\text{R}^2 = \text{H, Ph}$

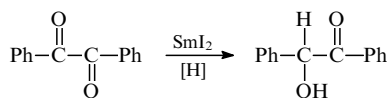
Хлорангидриды карбоновых кислот не образуют с SmI_2 ожидаемые продукты восстановления, такие как альдегиды или первичные спирты. Напротив, они очень быстро вступают в реакцию присоединения. При этом в качестве основного соединения получается α -дикетон RCOCOR с выходом от 40 ($\text{R} = \text{Alk}$) до 80% ($\text{R} = \text{Ar}$), а в качестве побочного — α -кетол $\text{RCOCH}(\text{OH})\text{R}$.⁵⁵



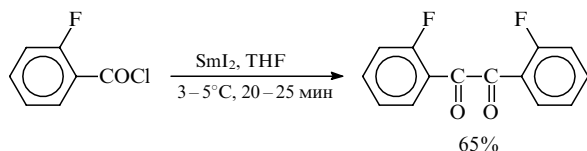
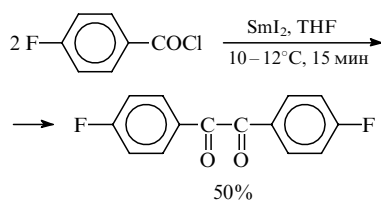
$\text{R} = \text{Ph}$ (78%), $n\text{-ClC}_6\text{H}_4$ (72%), $n\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ (69%), $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4$ (54%)

Выходы продуктов колеблются в зависимости от R .

Асимметричное восстановление бензила в бензоин протекает в присутствии оптически активных соединений, таких как хинин или хинидин. Эта реакция идет еще более эффективно в присутствии ГМФА.⁵⁴



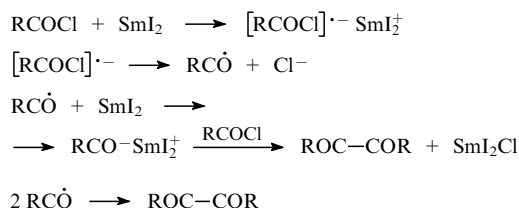
Путем конденсации в мягких условиях хлорангидридов n - и o -фторбензойных кислот под действием SmI_2 в ТГФ нами получены дифторбензилы.¹⁰



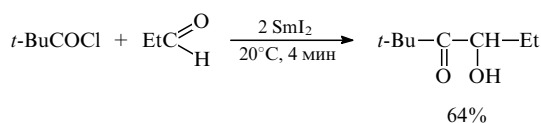
Эти продукты были затем использованы для синтеза высокомолекулярных ароматических простых эфиров реакцией нуклеофильного замещения атома фтора бисфенолятами щелочных металлов с последующим превращением α -дикетонных групп в хиноксалиновые.¹⁰

В неочищенном продукте реакции хлор- или фторангидридов с SmI_2 обнаружена также парафиноподобная примесь алканов C_{23-25} (см.⁵⁶). Они могут получаться при олигомеризации этилена, образующегося на ранней стадии при взаимодействии металлического самария с диодэтаном. Инициатором олигомеризации как на стадии получения диоксида самария, так и на стадии синтеза дикетона мог служить SmI_2 или SmI_2Cl .

Согласно имеющимся в литературе представлениям,⁵⁷ реакция конденсации хлорангидридов протекает через образование ион-радикалов, которые, расщепляясь, дают ацильные радикалы, восстанавливающиеся в ацильные анионы, реагирующие, в свою очередь, со второй молекулой хлорангидрида, давая α -дикетон (непосредственная рекомбинация ацильных радикалов несущественна).

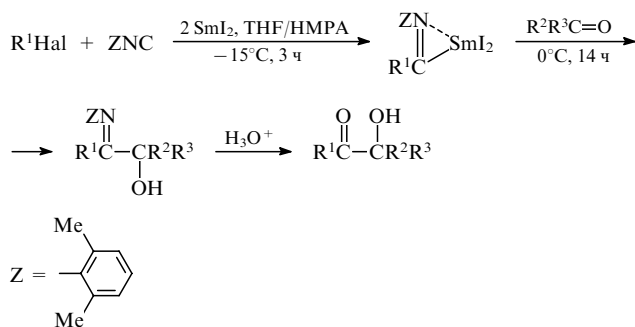


Последний процесс идет в очень незначительной степени. Предложенный механизм объясняет хороший выход (75%) α -дикетона из PhCH_2COCl . Так, известно, что ацильный радикал $\text{PhCH}_2\text{CO}^\cdot$ быстро декарбонирует ($k_c = 5.2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$) до $\text{PhCH}_2^\cdot$. Отсутствие в продуктах реакции толуола и 1,2-дифенилэтана свидетельствует в пользу того, что ацильный радикал восстанавливается в ацильный анион со скоростью, намного превышающей $5.2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$. Последний затем ацилируется хлорангидридом кислоты, давая α -дикетон. Наличие в реакции промежуточного ацильного аниона $\text{RCO}^-\text{SmI}_2^+$ подтверждается также его взаимодействием с другими электрофилами, отличными от RCOCl , например, альдегидами и кетонами, в результате которого после гидролиза получаются α -гидроксикетоны: их образование может быть объяснено на основе нуклеофильного ацилирования.⁵⁷



Прямой синтез α -дикетонных кислот из хлорангидридов карбоновых кислот под действием SmI_2 имеет несомненные преимущества перед другими способами получения этих соединений, базирующихся на многостадийных методиках, таких как окисление монокарбонильных соединений или их α -замещенных производных (например, ацилоинов, производных эндиолов, гликолей и др.) или получение из ароматических соединений и оксалилхлорида по реакции Фриделя–Крафтса.⁵⁸

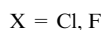
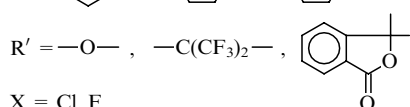
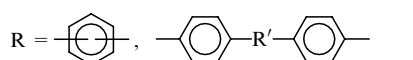
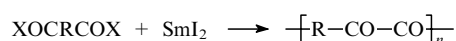
Предложена также новая стратегия синтеза α -гидроксикетонных соединений взаимодействием алкилгалогенида, изонитрила, карбонильного соединения и SmI_2 (см.⁵⁹).



Мягкие условия позволяют использовать этот метод для синтеза соединений с различными функциональными группами, включая, например, терминальные ацетиленовые и триметилсилилэфирные, а также для получения α -гидроксальдегидов.

Образование α -дикетонов при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот и SmI_2 может быть положено в основу образования соответствующих полимеров. Сведения о синтезе таких полимеров другими способами крайне скудны. В литературе описана возможность получения полигидроксикетонов и полибензоинов ацилоиновой или бензоиновой конденсацией хлорангидрида терефталевой кислоты и терефталевого ангидрида соответственно, которые окисляли до поли- α -дикетонов длительным кипячением в азотной кислоте.^{60, 61} Получены лишь нерастворимые низкомолекулярные олигомеры с выходом 50–70%.⁶²

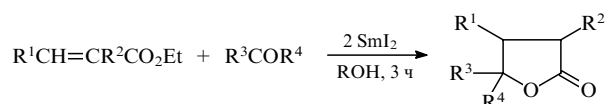
Нами впервые были синтезированы гомо- и сополимеры α -дикетонов с количественным выходом⁶³ реакцией хлорангидридов ароматических карбоновых кислот с SmI_2 в ТГФ при комнатной температуре в течение 10–15 мин. Было также найдено, что фторангидриды в этой реакции являются также активными.



Синтезированные полимеры имеют аморфную структуру, молекулярную массу порядка $25 \cdot 10^3$, температуру размягчения 250–290°C, хорошо растворимы в различных органических растворителях.

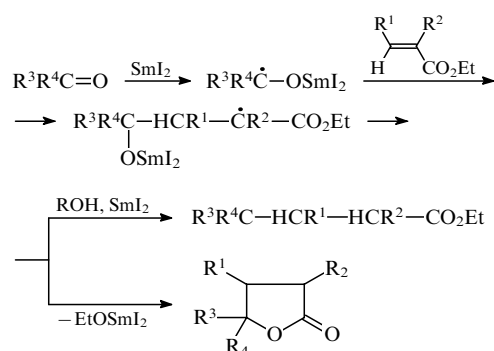
д. Реакции циклизации карбонильных соединений

Межмолекулярная циклизация. В присутствии диiodида самария и донора протона альдегиды и кетоны взаимодействуют с алкенами, содержащими электроноакцепторные заместители.⁴⁷

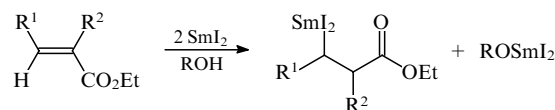


В качестве донора протона могут быть использованы метиловый, этиловый и особенно бутиловый спирты. Для подавления восстановления кетона в реакционную смесь добавляют диметиловый эфир тетраэтиленгликоля, который образует комплекс с SmI_2 (см.⁶⁴).

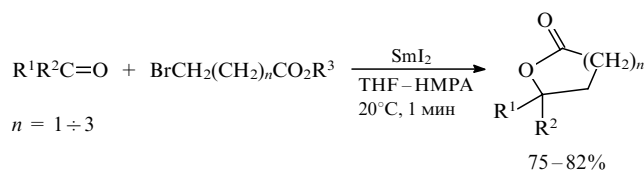
Если в рутинно используемом методе электрохимического получения γ -лактонов из активированных олефинов и кетонов или альдегидов в присутствии триметилхлорсилана активны только алифатические соединения, то при применении диiodида самария реакция распространяется и на ароматические альдегиды и кетоны.⁶⁴ Реакция, по-видимому, протекает по радикальному механизму.⁴⁷



При этом, однако, не исключен и другой механизм с образованием гомоенолята самария.



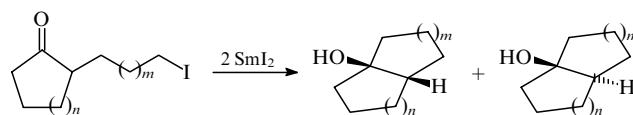
Использование в данной реакции небольших количеств ГМФА позволяет осуществлять прямой синтез γ -, δ - или ϵ -лактонов из соответствующих бромэфиров, в частности, из доступных, выпускаемых промышленностью β -бромпропионата, γ -бромбутирата или δ -бромвалерата с хорошими выходами.^{52, 65}



Таким образом, использование SmI_2 позволило разработать новый, одностадийный способ синтеза лактонов, отличающийся простотой, технологичностью и эффективностью.

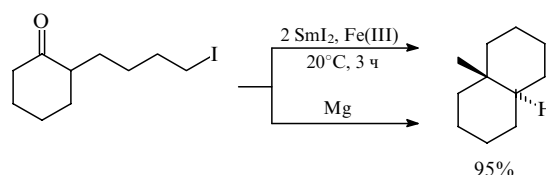
Внутримолекулярная циклизация. Моландер с сотр.^{66–68} показали, что при использовании SmI_2 в качестве реагента легко и гладко протекают реакции Барбье, а также реакция Реформатского.⁶⁹

В органическом синтезе реакция внутримолекулярной циклизации (реакция Барбье) играет важную роль. Разработан ряд методов проведения реакции данного типа.⁷⁰ К числу наиболее распространенных относится циклизация 2-(ω -иодалкил)циклоалканолов с образованием соответствующей диастереоизомерной смеси бициклических спиртов.



Регулируя длину боковой иодалкильной цепи и размер цикла исходного циклоалканона, можно получить разнообразные бициклические соединения. Однако использование в этом процессе традиционных восстановителей, в частности, щелочных⁷¹ и щелочноземельных металлов⁷² приводило к образованию бициклических спиртов лишь с 3-, 4- и 5-членными циклами.

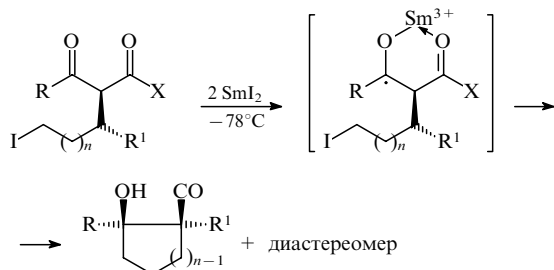
Применение SmI_2 позволяет осуществить внутримолекулярную циклизацию галогенкетонатов, сопровождающуюся образованием бициклических спиртов с 6-, а в некоторых случаях и с 7-членными циклами с высоким выходом.⁶⁶



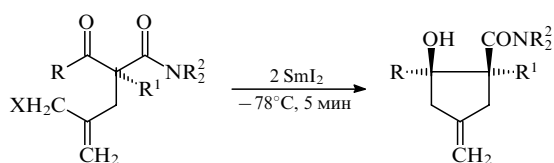
Кроме того, под действием SmI_2 протекает стереоконтролируемая циклизация 2-(ω -иодалкил)- β -кетозэфиров и 2-(ω -иодалкил)- β -кетоамидов[†] с образованием соответственно эфиров и амидов *цис*-2-гидроксициклоалканкарбоновой кислоты с 5-, 6- и даже 7-членными циклами с высоким выходом.⁶⁷

[†] При использовании активированного магния при комнатной температуре циклизация не идет и выделяется исходный реагент.⁷³

Ввиду весьма сильного сродства иона самария к атому кислорода в реакции карбонильных соединений с SmI_2 достаточно легко образуется устойчивый хелат, и процесс протекает через промежуточную стадию образования металлоцикла, содержащего самарий, при этом стереоселективность всех процессов исключительно велика.

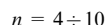
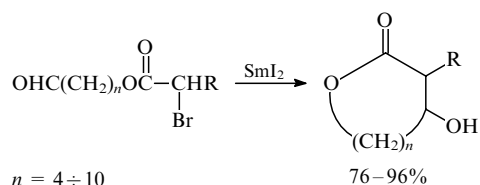


Легко циклизуются и 2-(ω-галогеналлил)-β-кетоамиды.



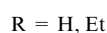
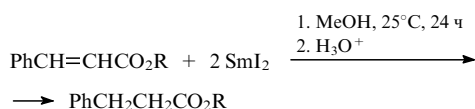
В присутствии SmI_2 реакция протекает в мягких условиях, что позволяет получить циклические системы с различными функциональными группами, которые не затрагиваются. Таким образом, SmI_2 оказался очень эффективным реагентом в проведении стереоконтролируемых внутримолекулярных реакций Барбье.

Табути с соавт.⁷⁴ установили, что использование SmI_2 оказалось в высшей степени эффективным при синтезе средних и больших лактонных циклов. В частности, 8- и 9-членные циклы, синтез которых традиционным способом был весьма затруднителен, теперь могут быть получены достаточно легко. В этом направлении работают Инагага с соавт.¹²

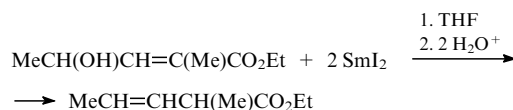


3. Восстановление ненасыщенных связей C = C

При обработке растворами SmI_2 сопряженная двойная связь в отличие от изолированной восстанавливается уже при комнатной температуре.⁵ Так, α-, β-ненасыщенные кислоты и эфиры восстанавливаются диодидом самария в ТГФ в присутствии метанола с высоким выходом.¹



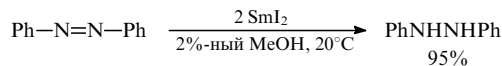
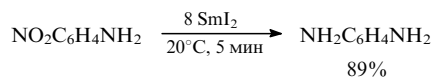
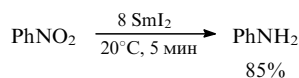
Однако для сопряженных эфиров эта реакция не является единственно возможной. Например, при действии SmI_2 на ненасыщенный эфир более сложного строения с 90%-ной конверсией протекает следующая реакция:²



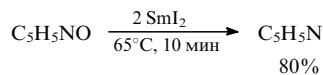
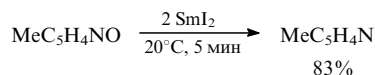
Карбонильная группа α,β-ненасыщенных кетонов и альдегидов также частично восстанавливается, поэтому возможны конкурирующие реакции восстановления групп C=O и C=C.

4. Реакции с N-содержащими соединениями

Было исследовано действие SmI_2 на различные N-содержащие функциональные группы. Ароматические и алифатические нитрилы в его присутствии не подвергаются изменению.⁷⁵ Нитроароматические и азосоединения легко восстанавливаются SmI_2 в ТГФ при комнатной температуре.⁷⁶

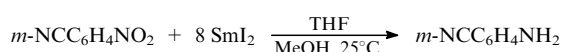


N-Окисды пиколина и пиридина превращаются в соответствующие основания.⁷⁵



Аналогичным образом восстанавливаются и окисды мышьяка.⁷⁶

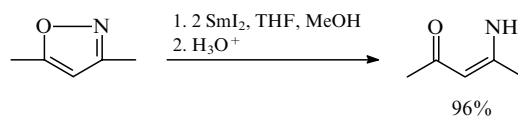
Особенно примечательным является быстрое и селективное восстановление *m*- и *n*-нитробензонитрилов до соответствующих циананилинов.



Возможно, что реакционная способность нитрогруппы в этих соединениях увеличивается из-за электроноакцепторного эффекта CN-группы.⁷⁵

Основания Шиффа, например бензальанилин, в присутствии метанола восстанавливаются диодидом самария до аминов. Оксимы образуют сложные смеси; для бензальдегидоксида были выделены изомерные амины.

Недавно было обнаружено, что связь N—O в изоксазолах селективно расщепляется под влиянием SmI_2 (см.⁷⁷).



возможность проводить разного рода замены функциональных групп, недоступных традиционным методам.

* * *

Круг органических реакций с участием SmI_2 непрерывно расширяется. Так, недавно удалось осуществить восстановление тройных связей (в сочетании с катализатором на основе переходных металлов),¹² реакции циклизации ароматических радикалов,⁸⁶ реакции димеризации с восстановлением прозводных сопряженных ненасыщенных карбоновых кислот,¹² внутримолекулярную циклизацию неактивированных ненасыщенных кетонов⁸⁷ и др.

Диодид самария используется при синтезе новых функциональных полимеров и олигомеров. Представляется интересным использование реакций с SmI_2 не только для создания новых, но и для модификации уже известных полимеров путем включения в их основные цепи реакционноспособных групп. Это открывает широкие перспективы последующих химических превращений полимеров, включая получение тепло- и термостойких линейных, разветвленных и сетчатых гетероцепных, в том числе и металлоорганических высокомолекулярных соединений.

Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 94-03-08082а (320)).

Литература

1. Н.В.Кagan, J.L.Namy. In *Handbook on the Physics and Chemistry of the Rare Earths*. (Eds K.A.Gschneider, L.Eyring). Elsevier, Amsterdam; New York, 1984. P. 525
2. Н.В.Кagan. *Fundamental and Technological Aspects of Organo-f-element Chemistry*. (Eds T.J.Marks, I.L.Fragala). Reidel, Boston, 1985. P. 49
3. J.R.Long. *Aldrichimica Acta*, **18**, 87 (1985)
4. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, Н.П.Холмогорова. *Журн. неорг. химии*, **28**, 2499 (1983)
5. P.Girard, J.L.Namy, Н.В.Кagan. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2693 (1980)
6. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, Н.П.Холмогорова, В.И.Спицын. *Докл. АН СССР*, **266**, 393 (1982)
7. G.Jantsh, N.Skalla, H.Jawurek. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **201**, 207 (1931)
8. J.L.Namy, P.Girard, Н.В.Кagan. *Nouv. J. Chim.*, **1**, 5 (1977)
9. J.E.Hynee. In *Inorganic Chemistry*, Harper and Row, New York, 1975. P. 275
10. Н.Е.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Металлоорг. химия*, **5**, 1251 (1992)
11. Н.В.Кagan, J.L.Namy. *Tetrahedron*, **42**, 6573 (1986)
12. J.Inanaga. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaihi*, **47**, 200 (1989)
13. D.F.Evans. *J. Chem. Soc.*, **191**, 2003 (1959)
14. D.F.Evans, G.V.Fazakerley, R.F.Phillips. *J. Chem. Soc., A*, 1931 (1971)
15. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, С.А.Кулюхин, С.В.Кондрашова. *Журн. неорг. химии*, **30**, 615 (1985)
16. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, Н.А.Коновалова. *Журн. неорг. химии*, **22**, 2130 (1977)
17. J.L.Namy, P.Girard, Н.В.Кagan. *Nouv. J. Chim.*, **5**, 479 (1981)
18. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, А.И.Стрекалов. *Журн. неорг. химии*, **28**, 1711 (1983)
19. П.И.Борин, А.И.Карелин. В кн. *Термодинамика окислительно-восстановительных процессов в технологии актиноидов*. Энергоатомиздат, Москва, 1977. С. 37
20. J.Massayex, J.F.Desreux, C.Delchambre, Y.Duyckaerts. *J. Inorg. Chem.*, **19**, 1893 (1980)
21. М.Хираока. В кн. *Краун-соединения*. Мир, Москва, 1984. С. 151
22. А.Н.Каменская, Н.Б.Михеев, К.Букетинская, В.И.Спицын, Б.Ежовская-Гжебятковская. *Журн. неорг. химии*, **24**, 1139 (1979)
23. Н.В.Кagan. *New J. Chem.*, **14**, 453 (1990)
24. Н.В.Кagan, J.L.Namy, P.Girard. *Tetrahedron. Suppl. 1*, 175 (1981)
25. P.Place, M.L.Roumestant, J.Gore. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 169 (1976)
26. J.Inanaga, M.Ishikawa, M.Yamaguchi. *Chem. Lett.*, 1485 (1987)
27. T.Imamoto. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaihi*, **46**, 540 (1988)
28. X.Handa, J.Inanaga, M.Yamaguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 298 (1989)
29. Y.Okude, T.Hiyama, H.Nozaqi. *Tetrahedron Lett.*, 3829 (1977)
30. B.G.Zavin, A.I.Chernyavskii, Ya.S.Vygodskii, N.E.Brandukova. In *Proceedings X International Symposium on Organo-Silicon Chemistry*. Poznan, Poland, 1993. P. 293
31. R.D.Miller, J.Michl. *Chem. Rev.*, **89**, 1359 (1989)
32. J.Chrusciel, E.Fossum, K.Matyjaszewski. *Polymer Preprints*, **34**, 221 (1993)
33. T.Sakakura, H.-J.Lautenschlager, M.Makajima, M.Tanaka. *Chem. Lett.*, 913 (1991)
34. G.H.Posner, A.W.Runquist, M.J.Chapdelaine. *J. Org. Chem.*, **42**, 1202 (1977)
35. J.L.Namy, J.Soupe, Н.В.Кagan. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 765 (1983)
36. T.Imamoto, T.Kusumoto, J.Hatanaka, M.Yokoyama. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1353 (1982)
37. A.Clerici, O.Porta. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3517 (1982)
38. Н.В.Брандукова, Я.С.Выгодский, С.В.Виноградова. *Высокомолекулярные соединения*, **36**, 10 (1994)
39. A.W.Cooke, K.B.Wagener. *Synth. Met.*, **29**, 525 (1989)
40. G.A.Molander, G.Hahn. *J. Org. Chem.*, **51**, 1135 (1986)
41. L.Paquette, J.S.Ward, R.A.Boggs, W.B.Farnham. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1101 (1975)
42. B.M.Trost, S.A.Godleski, J.Ippen. *J. Org. Chem.*, **43**, 4559 (1978)
43. E.C.Ashby, T.L.Wiesemann. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 189 (1978)
44. J.L.Namy, J.Collin, J.Zhang, Н.В.Кagan. *J. Organomet. Chem.*, **328**, 81 (1987)
45. J.Soupe, J.L.Namy, Н.В.Кagan. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 3497 (1982)
46. T.Tabuchi, J.Inanaga, M.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 1195 (1986)
47. S.Fukuzawa, A.Nakanishi, T.Fujinami, S.Sakai. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 624 (1986)
48. Y.Masayukii, K.Kazuhiro, O.Takashi, I.Yashiko, M.Akiho, K.Ikuo, O.Shunsaku. *Chem. Lett.*, 653 (1993)
49. J.Inanaga, J.Katsuki, O.Ujokawa, M.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4921 (1991)
50. T.Imamoto, T.Takeyma, M.Yokoyama. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3225 (1984)
51. K.Otsubo, K.Kawamura, J.Inanaga, M.Yamaguchi. *Chem. Lett.*, 1487 (1987)
52. G.A.Molander, B.E.LaBelle, G.Hahn. *J. Org. Chem.*, **51**, 5259 (1986)
53. Ya.Kamochi, T.Kudo. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 3511 (1991)
54. S.Takeuchi, I.Ohgo. *Chem. Lett.*, 403 (1988)
55. P.Girard, R.Couffignal, Н.В.Кagan. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3959 (1981)
56. В.В.Коршак, С.В.Виноградова, Я.С.Выгодский, Н.А.Чурочкина, Н.Е.Брандукова. *Высокомолекулярные соединения*, **29А**, 1480 (1987)
57. J.Soupe, J.L.Namy, Н.В.Кagan. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2869 (1984)
58. Е.С.Кронгауз. *Успехи химии*, **46**, 112 (1977)
59. M.Masahiro, K.Teiji, I.Hajime, I.Yoshihiko. *J. Org. Chem.*, **58**, 1458 (1993)
60. C.Nallaiah. *J. Polym. Sci.*, **22**, 3107 (1984)
61. C.Nallaiah. *J. Polym. Mat. Int. J.*, **3**, 11 (1986)
62. S.N.Kaul, J.E.Fernandez. *Macromolecules*, **20**, 2320 (1987)
63. N.E.Brandukova, Ya.S.Vygodskii, S.V.Vinogradova, H.Raubach. *Acta Polym.*, **42**, 82 (1991)
64. T.Shono, H.Ohmizu, S.Kawakami, H.Sugiyama. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 5029 (1980)
65. S.Fukuzawa, S.Sakai. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 513 (1993)
66. G.A.Molander, J.B.Etter. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3281 (1984)
67. G.A.Molander, J.B.Etter, P.W.Zinke. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 453 (1987)
68. G.A.Molander, J.B.Etter. *J. Org. Chem.*, **51**, 1778 (1986)
69. G.A.Molander, J.B.Etter. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6556 (1987)
70. M.E.Jang. *Tetrahedron*, **32**, 3 (1976)
71. H.O.House, J.J.Riehl, C.G.Pitt. *J. Org. Chem.*, **30**, 650 (1965)
72. J.K.Crandall, H.S.Magaha. *J. Org. Chem.*, **47**, 5368 (1982)

73. R.D.Rieke, P.T.-J.Li, T.P.Burns, S.T.Uhm. *J. Org. Chem.*, **46**, 4324 (1981)
74. T.Tabuchi, K.Kawamura, J.Inanaga, M.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3889 (1986)
75. J.Soupe, L.Danon, J.L.Namy, H.B.Kagan. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 227 (1983)
76. Y.Zhang, R.Lin. *Synth. Commun.*, 329 (1987)
77. N.R.Natale. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 5009 (1982)
78. J.Prandi, J.L.Namy, G.Menoret, H.B.Kagan. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 449 (1985)
79. G.A.Molander, G.Hahn. *J. Org. Chem.*, **51**, 2596 (1986)
80. T.Mukaiyama. *Org. React.*, **28**, 203 (1982)
81. L.F.Fieser. *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 4395 (1953)
82. E.L.Shapiro, M.J.Gentles. *J. Org. Chem.*, **46**, 5017 (1981)
83. R.Scheffold, E.Amble. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **19**, 629 (1980)
84. T.P.Ananthanarayan, T.Gallagher, P.Magnus. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 709 (1982)
85. T.Imamoto, T.Takeyama, H.Koto. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3243 (1986)
86. J.P.Dittami, H.Ramanathan. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 45 (1988)
87. G.A.Molander, J.A.McKie. *J. Org. Chem.*, **57**, 3132 (1992)

APPLICATIONS OF THE SAMARIUM DIODIDE IN ORGANIC AND POLYMER SYNTHESIS

N.E.Brandukova, Ya.S.Vygodskii, S.V.Vinogradova

*A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences
28, Ul. Vavilova, 117813 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5085*

The methods of synthesis and properties of the samarium diiodide are reviewed. The results of its application for synthesis of various compounds are summarised. The new reactions with samarium diiodide are given and the perspectives of its applications in polymer chemistry are shown.

Bibliography — 87 references.

Received 10th March 1994