

Олефинирование карбонильных соединений. Новейшие и классические методы

В.Н.Коротченко, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова, А.В.Шастин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черногловка Московской области, факс (096)514–3244

Обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза алкенов путем oleфинирования карбонильных соединений. Наибольшее внимание уделено использованию для этой цели переходных металлов и элементоорганических соединений. В обзоре приводятся сведения, касающиеся как классических, так и новых методов, малоизвестных широкому кругу химиков.

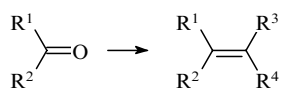
Библиография — 276 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1039
II. Присоединение илидов или карбанионов, стабилизированных гетероатомами в α -положении	1040
III. Конденсация карбонильных соединений с СН-кислотами	1057
IV. Реагенты на основе переходных и непереходных металлов	1060
V. Другие методы oleфинирования	1067
VI. Заключение	1071

I. Введение

Oлефинирование карбонильных соединений, т.е. превращение карбонильной группы в двойную углерод-углеродную связь, является одной из важнейших стратегий региоселективного синтеза замещенных алкенов.^{1–3}



В частности, многие полные синтезы сложных молекул, в том числе природных, включают стадию образования двойной связи C=C именно таким путем.⁴ Oleфинирование

представляет собой построение алкена из двух различных компонентов — карбонильного соединения и oleфинирующего реагента, что позволяет достаточно широко варьировать природу заместителей при двойной связи.

Существует большое число обзоров и монографий, посвященных отдельным классическим методам oleфинирования, однако работы, в которых было бы проведено комплексное рассмотрение методов oleфинирования, практически отсутствуют. Только в *Comprehensive Organic Synthesis* (включает литературу по 1999 г.) наиболее широко применяемые методы oleфинирования рассмотрены систематически,² однако это издание практически недоступно отечественному читателю. В справочнике *Comprehensive Organic Transformations* также имеется большая неkomментируемая подборка реакций oleфинирования.⁵ В книге *Preparation of Alkenes*,¹ вышедшей в 1996 г., кратко описаны основные методы oleфинирования, такие как реакции Виттига, Петерсона, Жюлиа, Джонсона, Мак-Мурри, альдольно-кетоновая конденсация, а также восстановительное сочетание полигалогеналканов с карбонильными соединениями в присутствии соединений хрома. Кроме того, в этой книге приведены стандартные методики синтезов. Имеются обзоры, посвященные методам синтеза отдельных типов непредельных соединений. Так, в обзоре⁶, опубликованном в 1983 г., рассматривается использование различных методов oleфинирования для получения стильбенов. В обзоре⁷ описаны реакции Мак-Мурри и Бартона–Келлога и их применение для синтеза пространственно затрудненных алкенов. Обзор⁸ посвящен реакциям присоединения СН-кислот к альдегидам в условиях межфазного катализа, которые в ряде случаев приводят к oleфинам. В 2001 г. опубликован обзор⁹, посвященный синтезу сопряженных диенов, в одной из глав которого рассматривалось применение oleфинирования в синтезе диенов.

В.Н.Коротченко. Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры химии нефти и органического катализа Химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–2276, e-mail: vassili_k@mail.ru

В.Г.Ненайденко. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (095)939–2276, e-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Е.С.Баленкова. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–2276, e-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

Область научных интересов авторов: органический синтез, металлокомплексный катализ, электрофильное присоединение и замещение, химия фторсодержащих и гетероциклических соединений.

А.В.Шастин. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИПХФ РАН. E-mail: shastin@icp.ac.ru

Область научных интересов: органический синтез, металлокомплексный катализ, химия каркасных, галогенсодержащих и гетероциклических соединений, химия карбенов.

Огромный прогресс в данной области органического синтеза связан прежде всего с использованием различных переходных металлов и реагентов на их основе, а также элементоорганических соединений; однако в уже имеющихся обзорах и монографиях многие новые методы олефинирования практически не упоминаются. Кроме того, постоянно разрабатываются новые модификации, реагенты и катализаторы классических реакций, что расширяет область их применения и позволяет осуществлять соответствующие превращения с более высокими выходами, большей селективностью и в более мягких условиях.

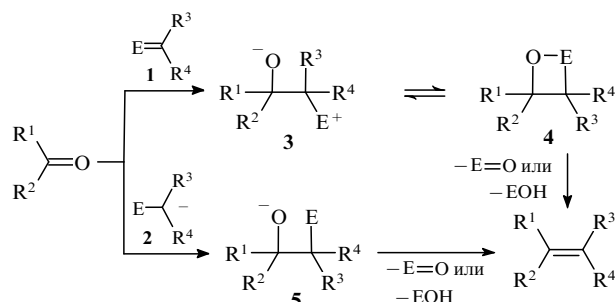
Настоящий обзор посвящен сравнительному анализу методов олефинирования карбонильных соединений и включает литературу, вышедшую до конца 2003 г.

Карбонильный атом углерода имеет частичный положительный заряд, поэтому, как правило, общие методы олефинирования основаны на присоединении к карбонильной группе различных С-нуклеофилов, как синтезированных заранее, так и получаемых *in situ*. В данном обзоре методы превращения карбонильной группы в связь С=С классифицированы по типам нуклеофильных частиц, атакующих карбонильный атом углерода. Все методы олефинирования разделены на четыре группы: присоединение к карбонильной группе илидов или карбанионов, стабилизированных гетероатомами в α -положении (раздел II); конденсация карбонильных соединений с различными СН-кислотами (раздел III); олефинирование с использованием реагентов на основе металлов (раздел IV). Из обсуждения по возможности исключены реакции, не приводящие непосредственно к алкенам, такие как реакция Гриньяра. Методы, не относящиеся к первым трем группам, рассмотрены в разделе V.

При описании реакций олефинирования мы уделили внимание как препаративным аспектам, так и механизм реакций. В настоящем обзоре представлены в основном новейшие модификации реакций олефинирования, традиционные методы достаточно подробно рассмотрены в обзорах^{10–35}. Общеизвестные данные приводились лишь в тех случаях, когда они были совершенно необходимы.

II. Присоединение илидов или карбанионов, стабилизированных гетероатомами в α -положении

Данный раздел посвящен методам олефинирования, основанным на присоединении к карбонильной группе илидов типа **1** или карбанионов типа **2**, стабилизированных элементами IIIA–VIIA групп Периодической системы или функциональными группами, содержащими гетероатомы. Взаимодействие илидов **1** с карбонильными соединениями приводит к интермедиатам **3**, имеющим бетаиновую структуру, или к циклическим интермедиатам **4**. В результате присоединения карбанионов **2** к карбонильной группе образуются алкоксиды соответствующих β -гидроксиэлементоорганических соединений **5**.

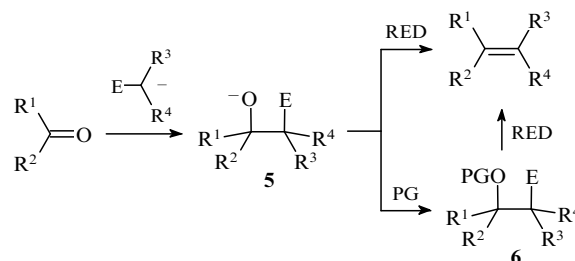


E — гетероатом или функциональная группа.

В зависимости от природы гетероатома дальнейшее превращение интермедиатов в целевые алкены может протекать

двумя путями. Следует отметить, что в приведенных выше реакциях, как правило, происходит потеря элементоорганического фрагмента, что указывает на его вспомогательную роль. В случае элементов менее электроотрицательных, чем углерод (табл. 1), обладающих высоким сродством к кислороду, происходит элиминирование из промежуточных соединений соответствующих кислородсодержащих продуктов — элементоорганических оксидов и гидроксидов. Таким образом, олефинирующий реагент является одновременно и восстановителем.

В случае элементов, обладающих электроотрицательностью, близкой к углероду или большей (Cl, Br), для превращения промежуточно образующихся алкоксидов типа **5** в алкены требуется применение дополнительных восстановителей. В данном случае реакции образования и восстановления промежуточных соединений **5** обычно проводят последовательно. Часто бывает необходимо предварительно защитить гидроксигруппу силилированием или ацилированием, в этом случае восстановлению подвергают защищенные соединения **6**.



RED — восстановитель, PG — защитная группа.

Особый случай представляет реакция карбонильных соединений с изоцианидами (раздел II.3.a). В этом случае в качестве восстановителя выступает атом углерода изоциа-

Таблица 1. Электроотрицательность и энергия простой связи E—O элементов IIIA–VIIA групп Периодической системы.

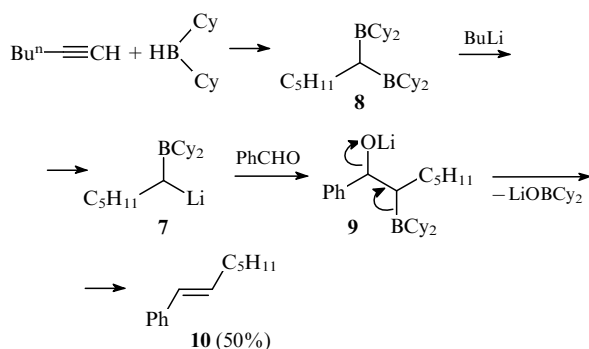
Элемент	Группа	Электроотрицательность (см. ^a)	Энергия связи E—O, ккал·моль ⁻¹ (см. ^b)	Тип реакции
B	IIIA	2.01	124.3 (125.0)	Присоединение с последующим элиминированием
C	IVA	2.50	85.6	То же
Si	IVA	1.74	111.4 (108.0)	»
Ge	IVA	2.02	92.0 (86.8)	»
Sn	IVA	1.72	(85.5)	»
Pb	IVA	1.55	(95.1)	»
P	VA	2.06	86.0 (97.3)	»
N	VA	3.07	51.1	См. ^c
As	VA	2.20	77.9 (114.0)	Присоединение с последующим элиминированием
Sb	VA	1.82	(75.0)	То же
Bi	VA	1.67	92.0 (81.0)	»
Te	VIA	2.01	(64.1)	»
S	VIA	2.44	(63.3)	Использование дополнительного восстановителя
Se	VIA	2.48	(82.0)	То же
Cl	VIIA	2.83	49.2 (49.2)	»
Br	VIIA	2.74	(55.9)	»

^a Данные работы³⁶; ^b данные работ^{37,38}, в скобках приведены данные работы³⁶; ^c подробнее см. раздел II.3.a.

нида, хотя соответствующий карбанион стабилизирован азотсодержащей функциональной группой.

1. Реагенты на основе элементов IIIA группы

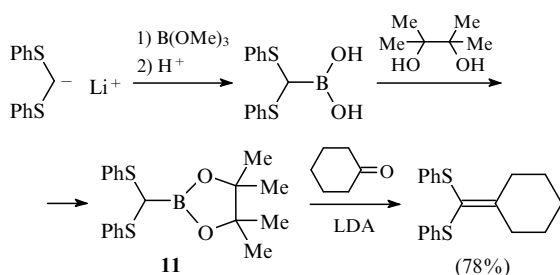
Ряд олефинирующих реагентов, позволяющих синтезировать алкены, разработан на основе борорганических соединений.^{1,2,10,39} Так, *гем*-литийборорганический реагент **7**, получаемый *in situ* при металлизации *гем*-диборана **8**, присоединяется к бензальдегиду, алифатическим кетонам и диарилкетонам с образованием интермедиата типа соединения **9**.⁴⁰



Cy — cyclo-C₆H₁₁.

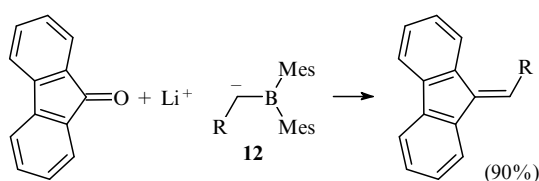
Последующее β-элиминирование диалкилборината приводит к образованию алкенов с выходами от 20 до 50%, причем в случае бензальдегида преимущественно образуется *транс*-изомер алкена **10**. Движущей силой элиминирования является высокое сродство бора к кислороду (см. табл. 1). Таким образом, борорганический реагент **7** является одновременно и восстановителем. Существенным недостатком данного метода является необходимость предварительного приготовления *гем*-диборилалкана **8**.

Использование циклического бороната **11** в качестве олефинирующего реагента позволяет превращать альдегиды и кетоны в дитиоацетали гомологичных кетенов.⁴¹



LDA — литийдиизопропиламид.

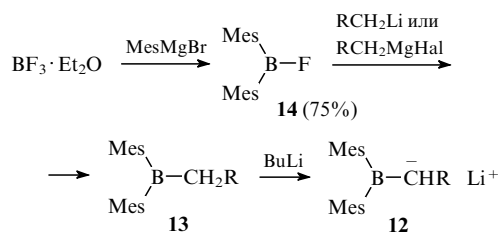
Присоединение карбанионов типа **12**, стабилизированных расположенным в α-положении атомом бора, к ароматическим карбонильным соединениям приводит к алкенам с хорошими выходами.^{42,43}



R = Me.

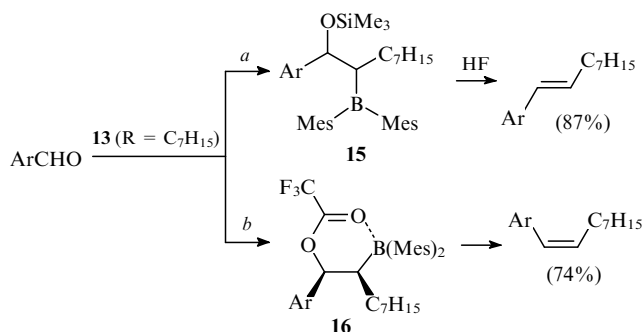
Карбанионы **12** получают из димезитилалкилборанов **13**, которые в свою очередь синтезируют из эфира трифторида бора путем последовательного присоединения к нему двух эквивалентов мезитилмагнийбромида и последующей

обработки соединения **14** реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями.⁴⁴



R = H, Alk.

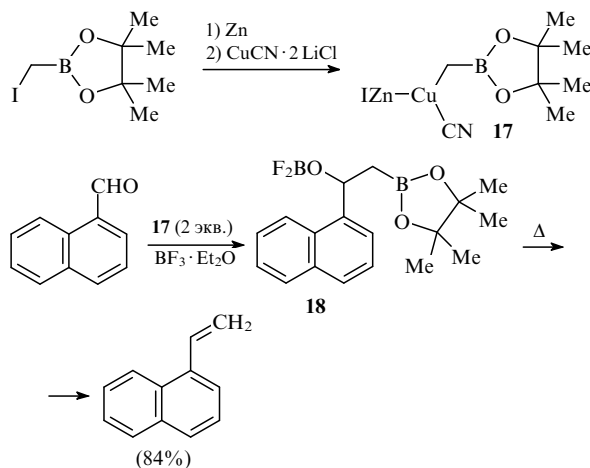
В случае ароматических альдегидов существует возможность стереохимического контроля образования алкенов путем модифицирования условий реакции. Силилирование промежуточного спирта с последующей обработкой силильного производного **15** фтористоводородной кислотой приводит к *E*-изомерам алкенов с высокими выходами и хорошей стереоселективностью.

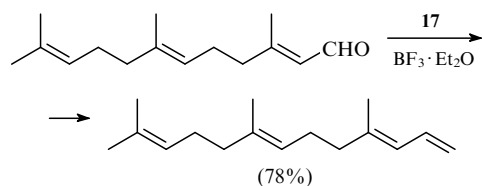


Ar = 4-MeOC₆H₄; a — BuLi, Me₃SiCl; b — BuLi, (CF₃CO)₂O.

Обработка промежуточного спирта трифторуксусным ангидридом позволяет получать *Z*-изомеры алкенов; исключение составляют ароматические альдегиды, содержащие электроноакцепторную группу в *пара*-положении.⁴² Вероятно, стереохимия реакции определяется координацией ацильного атома кислорода с атомом бора в интермедиате **16**.

Было показано, что в качестве удобного метилирующего реагента может быть использован α-борзамещенный органоцианокупрат цинка **17**,⁴⁵ который реагирует с широким кругом электрофилов, в том числе с карбонильными соединениями. При его взаимодействии с альдегидами в присутствии кислот Льюиса и последующем кипячении интермедиата **18** образуются терминальные алкены. Область применения реагента **17** включает алифатические, ароматические и α,β-непредельные альдегиды.

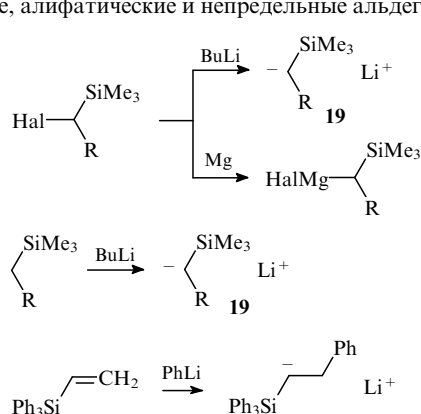




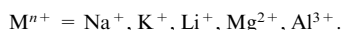
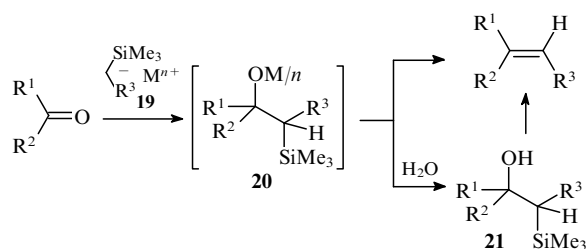
2. Реагенты на основе элементов IVA группы

а. Реагенты на основе кремния: олефинирование по Петерсону и родственные методы

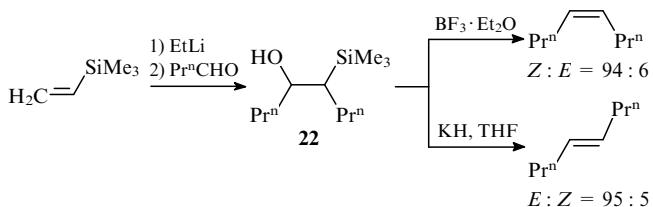
Реакция карбонильных соединений с карбанионами, стабилизированными α -триорганилсилильной группой, с последующим элиминированием промежуточно образующегося силанола является общим методом олефинирования по Петерсону.^{1,2,11–15} С момента открытия в 1968 г.⁴⁶ данная реакция нашла применение в синтезе самых различных алкенов (наряду с методологиями Виттига и Жюлиа). В качестве олефинирующих реагентов в ней используют α -силилкарбанионы RCHSiMe_3 **19**, получаемые из α -галогенсиланов по реакции Гриньяра или их металлизированием, депротонированием силанов сильными основаниями, а также присоединением металлоорганических соединений к винилсиланам. Депротонирование силанов облегчается наличием других электроноакцепторных групп в реагенте. В качестве карбонильной компоненты могут быть использованы ароматические, алифатические и непредельные альдегиды и кетоны.



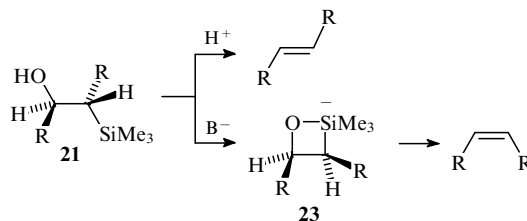
Присоединение α -силилкарбаниона **19** к карбонильной группе приводит к алкоксидному интермедиату **20**, который далее отщепляет силанол, превращаясь в алкен. Движущей силой реакции является образование прочной связи Si—O (см. табл. 1). Если интермедиат **20** обладает ионной природой (когда противоионом является Na^+ или K^+ , либо заместитель R^3 — анион-стабилизирующая группа), происходит спонтанное элиминирование силанола с образованием алкена.^{46,47} В случае, когда интермедиат **20** имеет ковалентную природу (противоин — Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), соответствующие β -гидроксилановы **21** могут быть выделены.



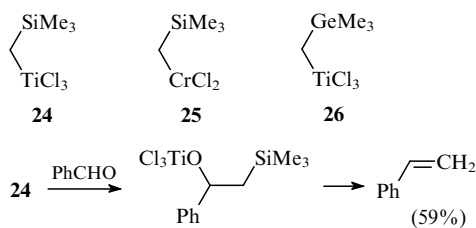
Элиминирование силанола из β -гидроксиланов в присутствии кислот или оснований протекает по различным механизмам и приводит к противоположным изомерам алкенов.^{13,14,48} Так, при действии эфира трифторида бора на β -гидроксилан **22** основным продуктом реакции является *E*-изомер окт-4-ена, тогда как в присутствии КН преимущественно образуется *Z*-изомер.⁴⁸



Наблюдаемая стереоселективность реакции Петерсона объясняется тем, что в кислой среде элиминирование гидроксид- и триалкилсилильной групп происходит из наиболее термодинамически выгодной *анти*-перипланарной конформации О-протонированной формы β -гидроксилана **21**. В присутствии оснований алкены противоположной геометрии получаются путем *син*-элиминирования силанола из промежуточного силосетана **23**. Возможность контроля геометрии продуктов реакции является одним из основных преимуществ олефинирования по Петерсону, однако для достижения стереоселективности необходимо контролировать стереохимию образования β -гидроксиланов **21**. В противном случае придется разделять диастереомеры.

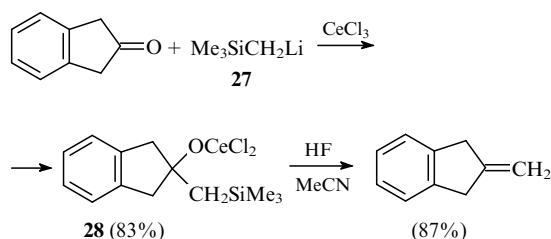


Как правило, в качестве олефинирующих реагентов применяют литиевые или магниевые соли кремнийсодержащих соединений, однако разработано несколько современных модификаций олефинирования по Петерсону с использованием производных переходных металлов. В одной из модификаций в качестве метилинирующих реагентов применяют металлоорганические соединения **24**, **25**, **26**, получаемые *in situ* из галогенидов переходных металлов (TiCl_4 , CrCl_3) и металлизированного силана $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ или германа $\text{Me}_3\text{GeCH}_2\text{MgCl}$.⁴⁹ Таким образом, модифицированный реагент фактически представляет собой α -триметилсилил-(гермил)карбанион, имеющий в качестве противоиона переходный металл. Данное семейство реагентов использовано для превращения ряда алифатических и ароматических альдегидов в терминальные алкены с высокими выходами. Кетоны в подобную реакцию не вступают.

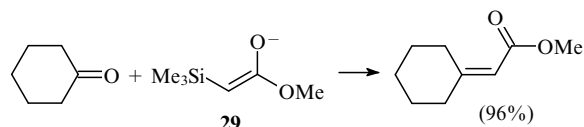


По-видимому, аналогичным образом протекает реакция Петерсона с использованием системы (триметилсилил)метиллитий (**27**) — хлорид церия(III).^{50,51} Данная система позволяет метилинировать широкий круг альдегидов и кетонов, в том числе легко енолизирующихся, так как основность церий-органических реагентов значительно ниже, чем основность

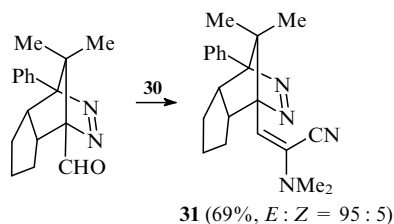
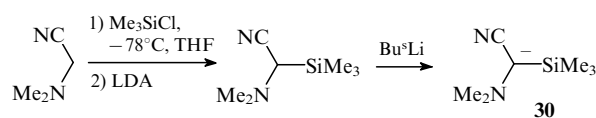
литиевого производного. Элиминирование силанола из промежуточного соединения **28** проводят действием HF или KF; выходы терминальных алкенов обычно высокие (80–90%).



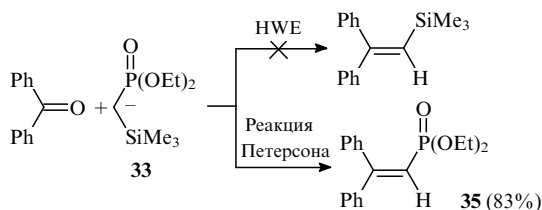
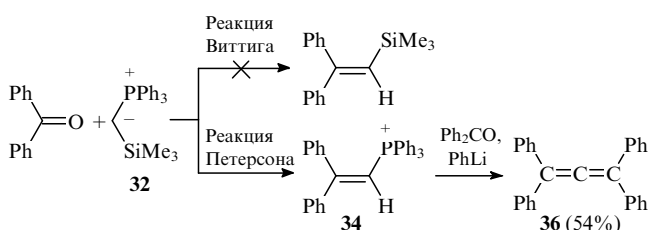
На основе реакции Петерсона разработаны также методы получения различных функционализированных алкенов. Так, для синтеза α,β -непредельных сложных эфиров был использован стабилизированный реагент Петерсона — α -силиленолят сложного эфира **29**.⁵² Последний удобно готовить депротонированием соответствующих эфиров α -силкарбиновых кислот сильными основаниями типа диизопропиламида лития.



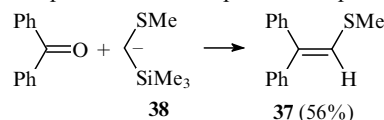
Полифункциональный анион **30**, стабилизированный триметилсилильной и цианогруппами, позволяет синтезировать каптодативные алкены типа соединения **31**, содержащие одновременно как донорный (диметиламиногруппу), так и акцепторный заместители (цианогруппу).⁵³ Для алифатических альдегидов реакция протекает с высокой стереоселективностью (преимущественно образуются *E*-изомеры алкенов), тогда как в случае ароматических альдегидов, а также кетонов стереоселективность снижается.



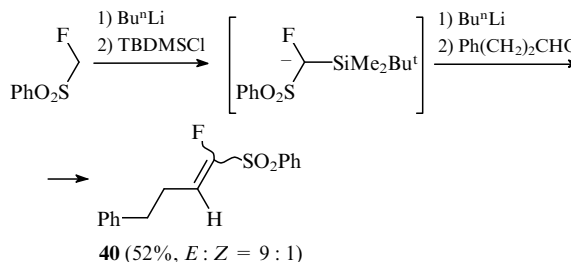
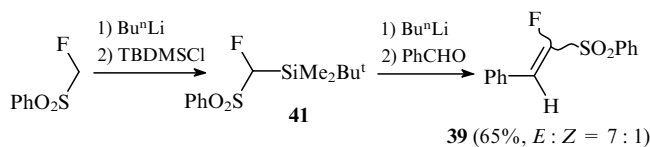
Сопоставление реакций Петерсона и Виттига, а также реакций Петерсона и Хорнера–Вадсворта–Эммонса (Horner–Wadsworth–Emmons, HWE) проведено при испытании олефинирующих реагентов **32** и **33**, стабилизированных одновременно атомами кремния и фосфора. Было найдено, что взаимодействие с бензофеноном приводит к образованию только фосфорсодержащих алкенов **34**, **35**.^{12, 54, 55} Таким образом, кремниевые группы имеют большую склонность к элиминированию, чем фосфорные. Винилтрифенилфосфиневая соль **34**, в частности, может быть использована в синтезе алленов типа соединения **36**.



Для синтеза тиовиниловых эфиров **37** применили смешанный реагент **38**, представляющий собой карбанион, стабилизированный одновременно серой и кремнием.⁵⁵

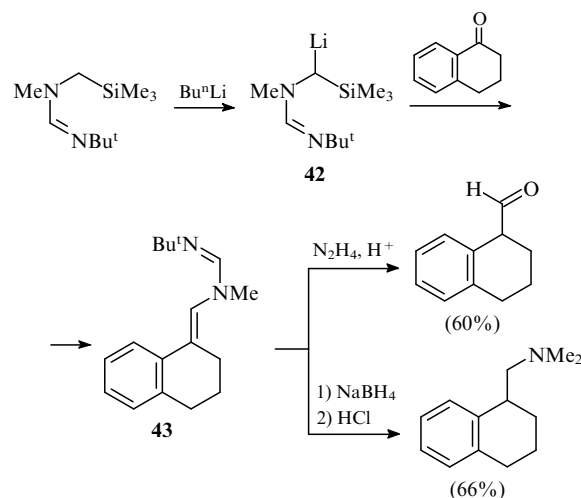


Осуществлен стереоселективный синтез непредельных фторсодержащих сульфонов **39**, **40** с использованием кремнийорганического реагента **41**.⁵⁶ Разработаны методики олефинирования как с помощью синтезированного заранее реагента **41**, так и получаемого *in situ*.

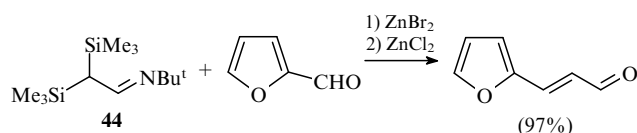


TBDMS — $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{Si}$.

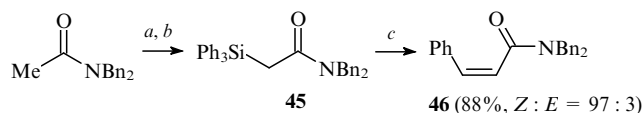
Для гомологизации карбонильных соединений была использована литиевая соль формамида **42**, содержащая триметилсилильную группу.^{57, 58} Взаимодействие соли **42** с карбонильными соединениями приводит к енаминам **43**, которые далее могут быть восстановлены до предельных аминов или превращены в соответствующие альдегиды.



Использование дисилильного производного **44** в реакции олефинирования позволяет синтезировать α,β -непредельные альдегиды.⁵⁹ Реакция с альдегидами протекает с образованием *E*-изомеров.

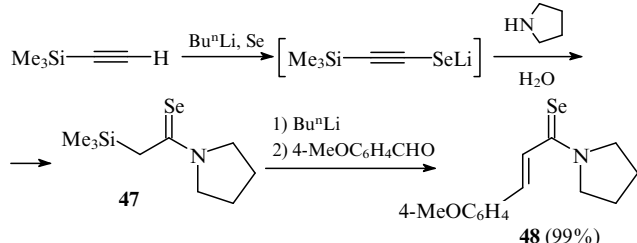


В качестве олефинирующих реагентов могут выступать трифенилсилилацетамиды **45**. При взаимодействии с альдегидами образуются преимущественно *Z*-изомеры соответствующих α,β -непредельных амидов **46**.⁶⁰

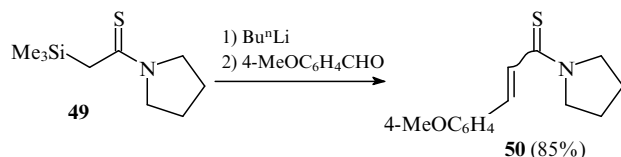


a — LDA ; *b* — Ph_3SiCl ; *c* — PhCHO , KHMDS , THF, -78°C ; KHMDS — гексаметилдисилазанид калия.

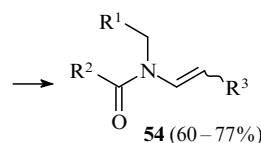
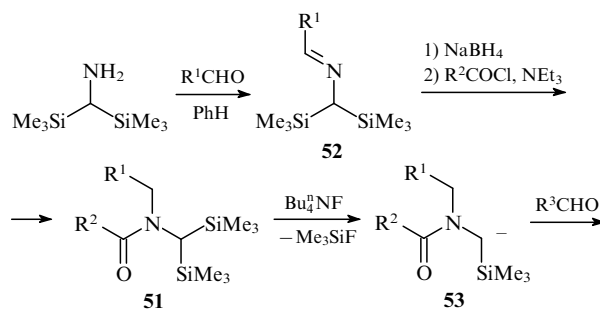
Реагент **47**, синтезируемый из триметилсилилацетилена, был использован для получения селеноамидов замещенных коричных кислот **48**.⁶¹ Реакция селеноамида **47** с ароматическими альдегидами в присутствии Bu^nLi приводит к *E*-изомерам непредельных селеноамидов **48**; в большинстве случаев выход продуктов реакции близок к количественному.



При взаимодействии альдегидов с α -силитиоацетамидом **49** образуется непредельный тиоамид **50** в виде смеси изомеров в соотношении 1 : 1.⁶¹

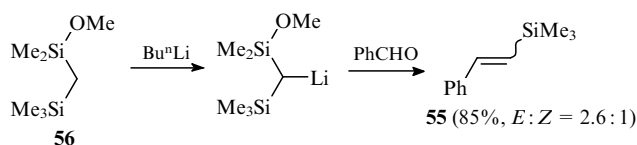


Описано олефинирование с использованием *gem*-дисилильных реагентов **51**, получаемых из иминов **52**.⁶² Реакция протекает в присутствии фторида тетрабутиламмония. В качестве карбонильного компонента исследованы замещенные бензальдегиды, а также пивалевый и 2-метилкоричный альдегиды. Олефинирующим реагентом, по-видимому, является карбанион **53**, образующийся при отщеплении одной из триметилсилильных групп под действием фторид-иона. Соответствующие енамиды **54** получают с хорошими выходами, однако реакция протекает с низкой стереоселективностью.



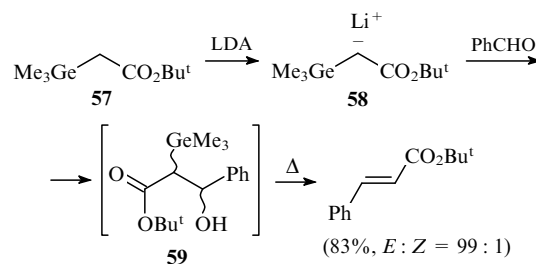
$\text{R}^1 = \text{Ar}$; $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Для превращения карбонильных соединений в винилсиланы **55** был использован *gem*-дисилилметан **56**, содержащий при одном из атомов кремния метоксигруппу.⁶³ Депротонирование соединения **56** и присоединение карбаниона к карбонильной группе приводит к кремнийзамещенным алкенам. Элиминируется исключительно метоксисилильная группа, что связано с координацией лития по атому кислорода в промежуточном соединении.



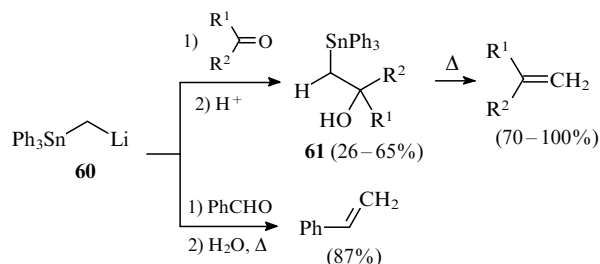
6. Реагенты на основе германия

Известен аналог реакции Петерсона с использованием (триметилгермил)ацетатов **57**.⁶⁴ Генерируемые при их депротонировании карбанионы **58**, стабилизированные атомом германия, присоединяются к альдегидам и кетонам. Промежуточно образующиеся диастереомерные β -гидроксигерманы **59** далее претерпевают элиминирование германола (термическое или под действием кислот), приводящее к *E*-изомерам α,β -непредельных сложных эфиров. Реакция протекает с высокой стереоселективностью, причем как *трео*-, так и *эритро*-изомеры **59** превращаются в *E*-изомеры непредельных соединений.

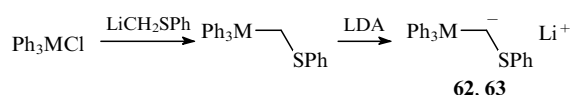


в. Реагенты на основе олова и свинца

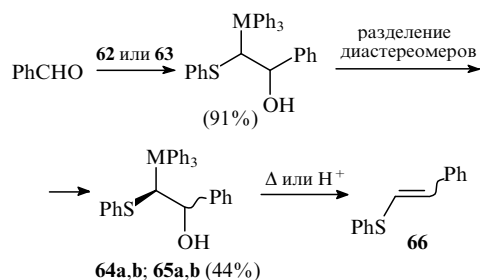
На основе олово- и свинецорганических соединений также разработан ряд олефинирующих реагентов.^{65–76} Металлирование трифенилстаннилметилиодида приводит к трифенилстаннилметиллиту **60**, который способен присоединяться к альдегидам и кетонам с образованием 2-трифенилстаннилэтанолов **61**.⁶⁵ В результате последующего термического элиминирования Ph_3SnOH получают терминальные алкены. Данную реакцию можно проводить как с выделением промежуточных соединений **61**, так и в одном реакторе. Суммарный выход алкенов, как правило, невысок (18–62%), однако при проведении реакции без промежуточного выделения станилэтанолов **61** выход удастся существенно повысить.


$$R^1 = \text{Alk, Ar}; R^2 = \text{H, Alk.}$$

В качестве олефинирующих реагентов использованы анионы **62**, **63**, стабилизированные одновременно триметил-станныльной (**62**) или триметилплумбильной (**63**) и фенил-тиогруппами^{66, 67}

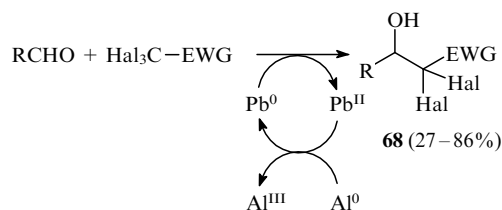
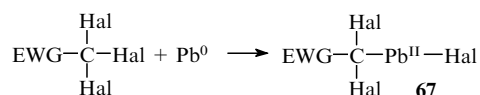

$$M = \text{Sn (62), Pb (63).}$$

Реагенты **62**, **63** взаимодействуют с бензальдегидом с образованием диастереомерных пар фенилтио(трифенил-
станнил)этанолов **64a,b** и фенилтио(трифенилплломбил)э-
танолов **65a,b**. Разделение диастереомеров и последующее
термическое элиминирование или обработка кислотами при-
водят к *E*- или *Z*-изомерам β-(фенилтио)стирола **66**.



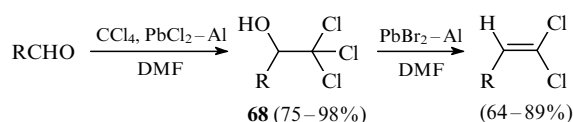
М	Спирт	Конфигурация 66 (выход, %)	
		Δ	H ⁺
Sn	<i>threo</i> - 64a	<i>E</i> (93)	<i>Z</i> (100)
	<i>erythro</i> - 64b	<i>Z</i> (100)	<i>E</i> (95)
Pb	<i>threo</i> - 65a	<i>E</i> (87)	<i>E</i> + <i>Z</i> (67)
	<i>erythro</i> - 65b	<i>E</i> + <i>Z</i> (98)	<i>E</i> (83)

Предложен способ превращения ароматических и алифатических альдегидов в замещенные алкены путем восстановительного присоединения полигалогенсодержащих соединений, таких как тетрахлор- или тетрабромметан, бромтрихлорметан, трихлорацетамид и трихлорацетонитрил, к альдегидам в присутствии биметаллической системы $Pb-Al$.⁶⁸ В качестве восстановителя используют алюминировую фольгу, а галогенид свинца выступает в качестве катализатора. Авторы работы⁶⁸ предполагают, что механизм реакции включает образование свинецорганического соединения **67** при окислительном присоединении Pb^0 к молекуле полигалогеналкана; последующее взаимодействие интермедиата **67** с карбонильной группой приводит к гидроксипроизводным **68**.



Hal = Cl, Br; EWG = Cl, Br, CN, CONH₂.

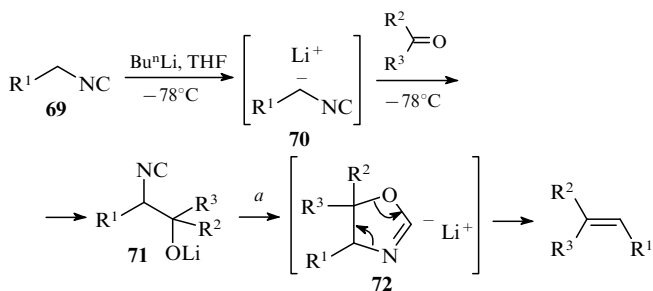
На примере спиртов **68**, полученных на основе CCl_4 , исследовано восстановительное 1,2-элиминирование вицинальных атома хлора и гидроксигруппы, приводящее к алкенам. В качестве восстановителя эффективной оказалась система $\text{PbBr}_2 - \text{Al}$.⁶⁸



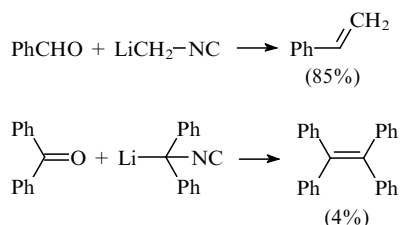
3. Реагенты на основе элементов VA группы

а. Карбанионы, стабилизированные изоцианидной группой

Изоцианидная группа способна стабилизировать карбанионы в α -положении.⁶⁹ Генерируемые из изоцианидов **69** карбанионы **70** могут присоединяться к карбонильной группе альдегидов и кетонов с образованием аддуктов **71**. Последующее отщепление цианата лития, протекающее через образование карбаниона оксазолина **72**, приводит к олефинам.


$$a \text{ — } -78 \rightarrow -20^{\circ}\text{C}.$$

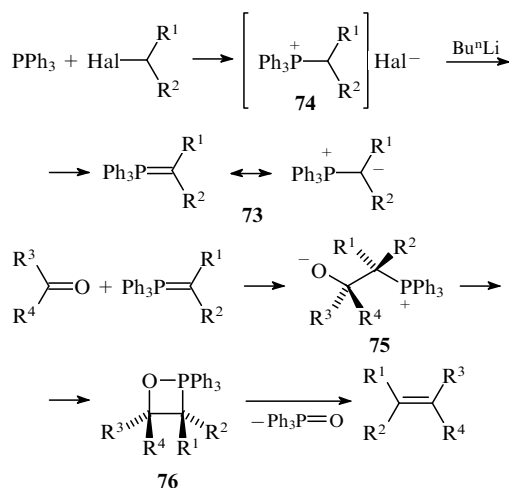
Как правило, реакция протекает с невысокими выходами, причем она достаточно чувствительна к стерическим препятствиям и в металлизированном изоцианиде, и в карбонильном соединении. Так, тетрафенилэтилен образуется с значительно более низким выходом, чем стирол.



6. Реакция Виттига

Родственная группа методов основана на реакции Виттига с илами фосфора и ее модификациях с использованием фосфонат-анионов (модификация Хорнера – Вадсворта – Эммонса) или фосфиноксидов (метод Хорнера).² Движущей силой в этих реакциях является образование связей Р–О, сопровождающееся значительным выигрышем энергии (см. табл. 1). Эта методология в настоящее время является наиболее общим и эффективным подходом к синтезу олефинов.

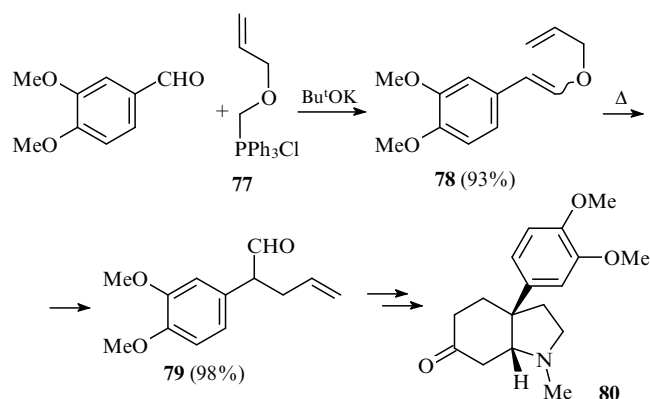
С момента открытия в 1953 г. реакция Виттига стала предметом интенсивного изучения; ее синтетические приложения, механизм олефинирования и влияние различных факторов на направление и стереохимию реакции хорошо изучены и обсуждены в ряде обзоров и монографий.^{2, 16–21} Кроме того, описания реакции Виттига и ее приложений вошли в учебники по органической химии, поэтому нет необходимости подробно на ней останавливаться. На основе данной реакции синтезировано большое количество непредельных соединений, в том числе природных.⁷⁰ Имеются также многочисленные работы, посвященные теоретическому изучению механизма этой реакции.^{71, 72} Реакция Виттига носит общий характер, она применима к альдегидам и кетонам, содержащим различные функциональные заместители, такие как нитро-, гидроксид-, алкокси-, амино-, алкоксикарбонильная группы, а также галоген. Наличие двойных и тройных связей, сопряженных с карбонильной группой, также не мешает проведению реакции. В качестве олефинирующих реагентов в реакции Виттига выступают илidy фосфора (фосфораны) **73**, которые обычно получают действием сильных оснований на соли фосфония **74**; последние, как правило, синтезируют из фосфинов и алкилгалогенидов.



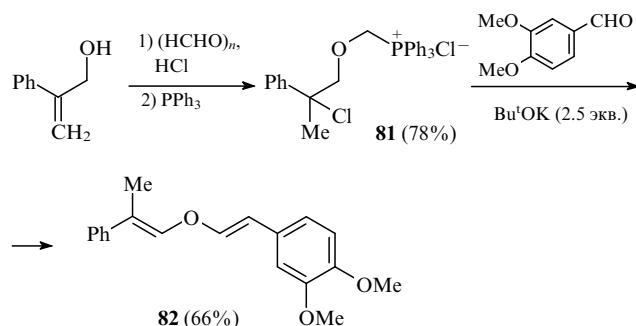
Альтернативный метод синтеза илidy включает взаимодействие фосфинов с карбенами, генерируемыми *in situ* при каталитическом разложении диазоалканов (так называемые бессолевы илidy фосфора (раздел V.3)). Простые илidy ($R^1, R^2 = H$ или Alk) высокореакционноспособны и взаимодействуют с малоактивными карбонильными субстратами, такими как кетоны и сложные эфиры, тогда как наличие электроноакцепторных групп, таких как COR, CN, CO₂R, CHO, в α -положении илidy делает их более стабильными, но менее реакционноспособными. Было установлено, что реакция Виттига проходит через стадии образования бетаина **75**, циклизации его в оксафосфетан **76** и последующего элиминирования трифенилфосфиноксида.

Следует отметить стереохимический результат реакции Виттига. Так называемые «нестабилизованные» фосфораны при взаимодействии с альдегидами образуют в основном (*Z*)-1,2-дизамещенные алкены, и этот метод является одной из принципиальных стратегий синтеза таких соединений. Стабилизированные фосфораны типа $Ph_3P=CH(EWG)$, напротив, дают с альдегидами *E*-изомеры. Эти закономерности детально обсуждены в обзорной литературе.

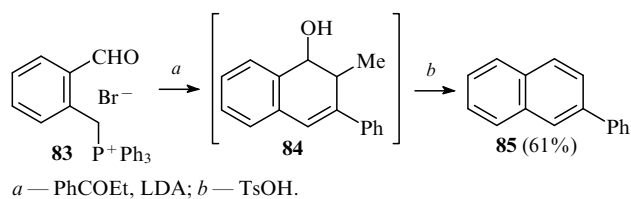
В данном разделе рассмотрены новейшие приложения реакции Виттига. При использовании олефинирующего реагента **77**, содержащего аллилоксигруппу, продуктом реакции олефинирования вератрового альдегида является аллилвиниловый эфир **78**.⁷³ В результате последующей перегруппировки Кляйзена образуется альдегид **79**, который далее был превращен в алкалоид месембрин (**80**).



Фосфониевая соль **81** использована для синтеза несимметричных дивиниловых эфиров **82**.⁷⁴ Применение избытка основания в реакции Виттига позволяет получить целевые продукты с высокими выходами.

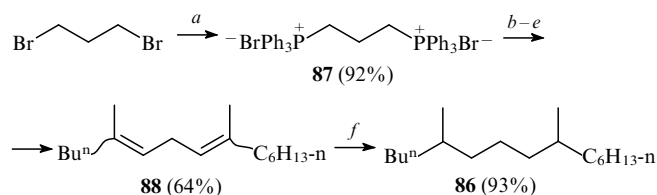


Перспективным является применение реакции Виттига в синтезе различных циклических систем. Так, при взаимодействии илidy **83**, содержащего альдегидную группу, с енолятом пропиофенона происходит анелирование с образованием спирта **84**, который далее дегидратируется, давая замещенный нафталин **85**.⁷⁵ В качестве карбонильного компонента в этой реакции были использованы различные ароматические и алифатические альдегиды и кетоны.



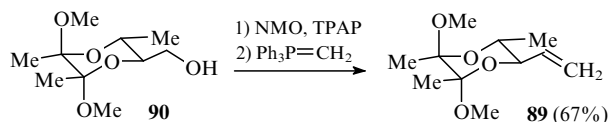
a — PhCOEt, LDA; *b* — TsOH.

Двойную реакцию Виттига применили в синтезе феромона **86** (5,9-диметилпентадекана).⁷⁶ Бисфосфониевая соль **87** была последовательно введена в реакцию с октаном-2 и гексаном-2, причем обе реакции проводили в одном реакторе. В результате последующего гидрирования диена **88** получен феромон **86** в виде рацемической смеси диастереомеров.



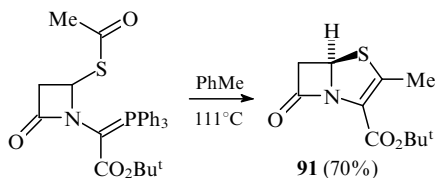
a — PPh₃ (2.1 экв.), DMF; *b* — BuⁿLi (1.1 экв.); *c* — CCCCCCCC=O; *d* — BuⁿLi (1.1 экв.); *e* — CCCCCCCC=O; *f* — H₂, Pd/C.

Одной из новейших модификаций реакции Виттига является получение альдегидов непосредственно в реакционной смеси при окислении первичных спиртов *N*-оксидом *N*-метилморфолина в присутствии каталитических количеств перрутната тетрапропиламмония.⁷⁷ Этот подход был применен в синтезе терминального алкена **89** из спирта **90**.

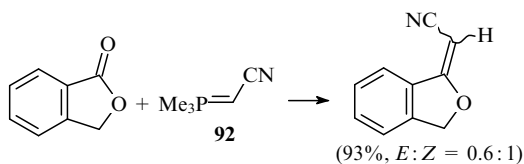


NMO — *N*-метилморфолин-*N*-оксид;
TPAP — перрутнат тетрапропиламмония.

Субстратами в реакции Виттига могут служить не только альдегиды и кетоны, но в ряде случаев и сложные эфиры, сложные эфиры тиолов, ангидриды карбоновых кислот, амиды и имиды.¹⁶ Так, внутримолекулярная реакция Виттига была применена Вудвардом в синтезе производного пенициллина **91**.^{16, 78}



Цианометилентриметилфосфоран **92** использован для получения непредельных нитрилов из эфиров, лактонов и имидов.⁷⁹



Несмотря на универсальность реакция Виттига имеет существенный недостаток — необходимость использования стехиометрических количеств фосфинов. Отделение продуктов реакции от фосфиноксидов усложняет экспериментальную процедуру. Недостатками реакции Виттига являются также невысокая стереоселективность в случае использования аллильных и бензильных илидов и низкая реакционная способность α,β -непредельных и стерически затрудненных кетонов.⁸⁰

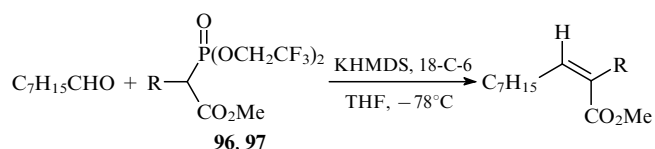
в. Реакция Хорнера–Вадсворта–Эммонса

В синтезе замещенных алкенов широко используется реакция Хорнера–Вадсворта–Эммонса (HWE), известная также как фосфонатная модификация реакции Виттига.^{1, 2, 16, 18, 22} В качестве нуклеофила в этом случае выступают фосфонат-анионы **93**, образующиеся при депротонировании фосфонатов **94** сильными основаниями, такими как гидрид натрия и *tert*-бутоксид калия. Анионы типа **93** являются более нуклеофильными, чем фосфорные илidy, поэтому метод Хорнера–Вадсворта–Эммонса эффективен для получения алкенов из стерически затрудненных кетонов, которые не олефинируются в условиях классической реакции Виттига.¹⁸ Вторым продуктом, образующимся в этой реакции, является диалкилфосфат **95**, который хорошо растворим в воде, что значительно облегчает выделение целевых алкенов. Однако серьезным ограничением данного метода является необходимость наличия анион-стабилизирующей группы в α -поло-

жении фосфонатного реагента, что делает область приложения данной реакции более узкой, чем классической реакции Виттига. Чаще всего стабилизирующей группой является карбоксильная, однако арильная или алкенильная группы и даже галогены стабилизируют фосфонат-анион в достаточной степени.

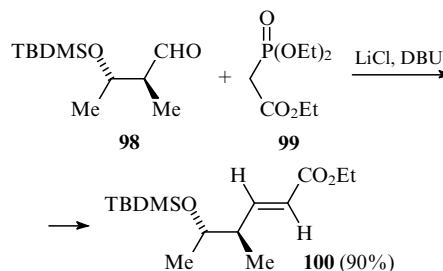


Механизм реакции Хорнера–Вадсворта–Эммонса аналогичен механизму реакции Виттига и включает образование циклических оксафосфетанов. Варьируя условия олефинирования альдегидов и реагенты, можно получать как *E*-, так и *Z*-алкены с хорошей стереоселективностью. В условиях кинетического контроля — при низкой температуре, в малополярных растворителях (ТГФ, CH_2Cl_2), при использовании для депротонирования фосфонатов сильных оснований, содержащих атом калия (KHMDS, KO^tBu), при добавлении краун-эфиров — преимущественно образуются *Z*-изомеры алкенов.⁸¹ Использование бис(трифторэтил)фосфонатов **96**, **97** также способствует образованию алкенов, имеющих *Z*-конфигурацию.



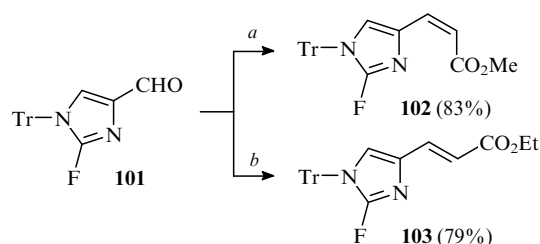
R = H (90%, *Z*:*E* = 12:1); R = Me (88%, *Z*:*E* = 46:1).

Проведение реакции при 20°C в полярных растворителях, применение в качестве оснований аминов в присутствии галогенидов лития, использование фосфонатов с объемными заместителями являются оптимальными условиями для синтеза термодинамически более стабильных *E*-изомеров алкенов.⁸² Так, олефинирование альдегида **98** диэтилфосфонатом **99** приводит к *E*-изомеру α,β -непредельного сложного эфира **100**. При обработке кетонов фосфонат-анионами в условиях реакции Хорнера–Вадсворта–Эммонса также можно получать как *E*-, так и *Z*-алкены, хотя с меньшей стереоселективностью, чем в случае альдегидов.



DBU — 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен.

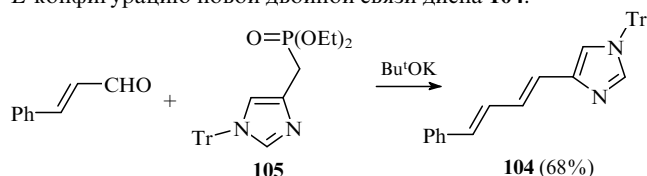
Таким образом, варьирование условий реакции и строения фосфонатного фрагмента позволяет эффективно управлять стереохимией олефинирования.⁸³ Так, олефинирование имидазолкарбальдегида **101** бис(трифторэтил)фосфонатом **96** приводит к непредельному эфиру **102**, имеющему *Z*-конфигурацию, тогда как использование диэтилфосфоната **99** дает *E*-изомер эфира **103**.



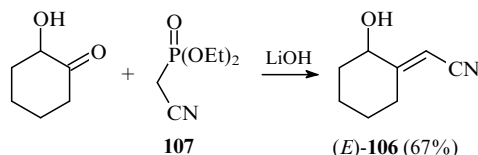
a — $(\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ (**96**), KHMDS, 18-C-6 (1.5 экв.);

b — $(\text{Et}_2\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$ (**99**), KHMDS, 18-C-6 (5 экв.); Tr = Ph₃C.

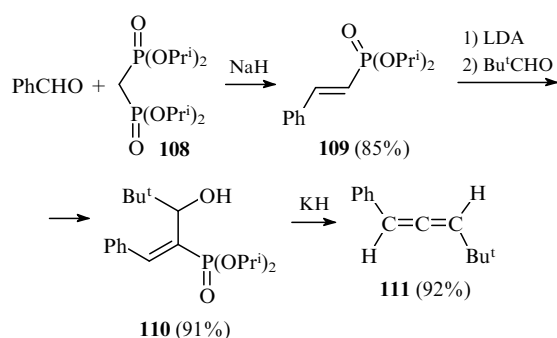
Для синтеза диенилимидазолов **104** был предложен реагент **105**, содержащий имидазольное ядро.⁸⁴ Образование алкенов протекает стереоспецифично и дает исключительно *E*-конфигурацию новой двойной связи диена **104**.



Удобной модификацией реакции Хорнера–Вадсворта–Эммонса является использование карбоната калия⁸⁵ или гидроксид лития для ее промотирования.⁸⁶ Так, добавление LiOH приводит к повышению стереоселективности и предотвращает побочные процессы в синтезе непредельных сложных эфиров и нитрилов.⁸⁶ Этот прием использован в стереоспецифичном синтезе непредельных нитрилов **106**, когда в качестве олефинирующего реагента применили диэтилфосфоацетонитрил (**107**). Высокая стереоселективность реакции в данном случае обусловлена координацией лития в переходном состоянии с гидроксигруппой, расположенной в α -положении субстрата.

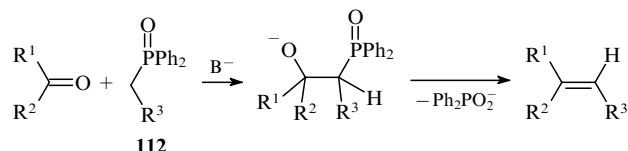


Реакция бензальдегида с метилendi(фосфонатом) **108** применена в синтезе алленов из карбонильных соединений.⁸⁷ При взаимодействии реагента **108** с альдегидами получены соответствующие алкенилфосфонаты **109**. Их последующая обработка LDA и присоединение второго карбонильного соединения приводят к гидроксиалкенилфосфонатам **110**, которые могут быть превращены в аллены **111** при взаимодействии с гидридом калия.

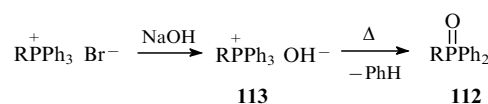


г. Реакция Хорнера–Виттига

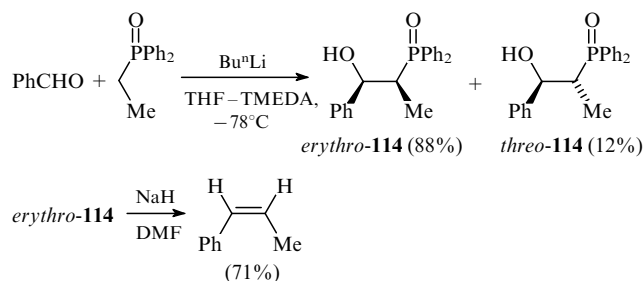
Хорнер предложил использовать для получения алкенов реакцию фосфиноксидов **112** с альдегидами в присутствии *tert*-бутоксид калия или амида натрия.^{2, 18, 88} Олефинирующим реагентом в данном случае является анион фосфиноксида, генерируемый при депротонировании соединения **112**. Его присоединение к карбонильной группе дает β -гидроксифосфиноксид, который далее претерпевает *син*-элиминирование аниона Ph_2PO_2^- .



Соответствующие фосфиноксиды **112** могут быть получены при термическом разложении гидроксидов алкилтрифенилфосфония **113**.¹⁸

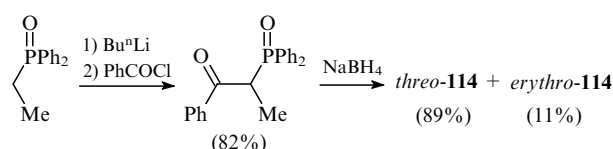


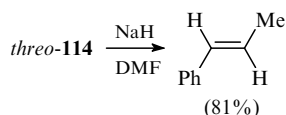
При использовании в реакции Хорнера–Виттига натриевых или калиевых оснований элиминирование Ph_2PO_2^- из β -гидроксифосфиноксидов происходит *in situ*, тогда как в случае литиевых оснований β -гидроксифосфиноксиды могут быть выделены.⁸⁹ При последующей обработке другими основаниями (NaN, KOH, KOBu) β -гидроксифосфиноксиды подвергаются *син*-элиминированию с образованием алкенов. В результате *эритро*-аддукты дают *Z*-изомеры алкенов, а *трео*-аддукты — соответствующие *E*-изомеры. Такие превращения описаны для аддуктов **114**.⁸⁹



TMEDA — *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамин.

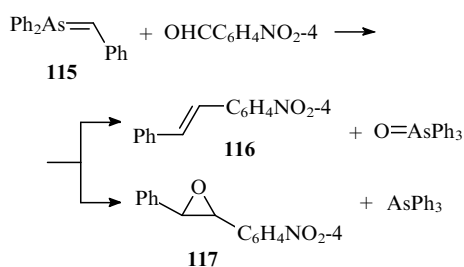
На соотношение диастереомеров β -гидроксифосфиноксидов **114** можно влиять, варьируя природу растворителя, основания и температуру реакции.⁸⁹ В малополярных растворителях (ТГФ, эфир), при низкой температуре (-78°C) с использованием системы Bu^nLi –TMEDA происходит преимущественное образование *эритро*-диастереомеров. При повышении температуры, а также в полярных растворителях, как правило, получаются смеси изомерных β -гидроксифосфиноксидов. Обогащенные *трео*-стереомером β -гидроксифосфиноксиды образуются при восстановлении соответствующих β -кетофосфиноксидов боргидридом натрия.⁹⁰



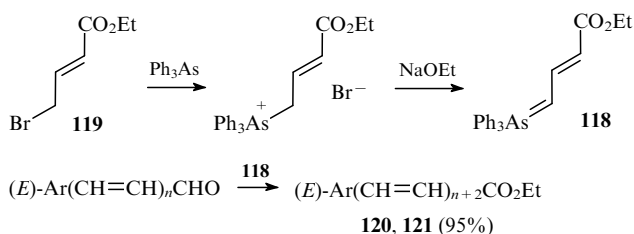


д. Реагенты на основе мышьяка

Карбанионы, стабилизированные мышьяком и сурьмой, в реакциях олефинирования применяются реже, чем фосфорные аналоги. Илиды мышьяка и сурьмы, содержащие электроноакцепторные группы, более реакционноспособны, чем соответствующие фосфораны. На основе их реакций с альдегидами созданы эффективные методы синтеза некоторых замещенных алкенов, которые трудно или невозможно получить по реакции Виттига. Свойства и применение илидов мышьяка (арсоранов) отражены в обзоре⁹¹. Соответствующие илиды образуются при алкилировании трифениларсина с последующим депротонированием получающихся арсониевых солей. Как правило, олефинирование с использованием илидов мышьяка протекает стереоспецифично. Илиды мышьяка при взаимодействии с карбонильными соединениями способны образовывать не только алкены, но и эпоксиды (такое направление реакции более характерно для илидов серы). По-видимому, это связано с меньшим сродством мышьяка к кислороду по сравнению с фосфором (см. табл. 1). Так, при взаимодействии арсорана **115** с 4-нитробензальдегидом образуется смесь стилибена **116** и эпоксида **117**.

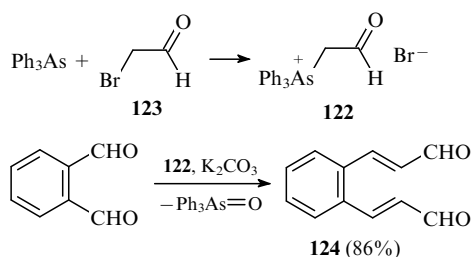


Стабилизированные электроноакцепторными группами илиды проявляют большую склонность к олефинированию, тогда как более реакционноспособные илиды реагируют преимущественно с образованием эпоксидов.⁹¹ Так, илид **118**, полученный из этилового эфира 4-бромкотоновой кислоты **119**, используется для стереоселективного синтеза 2,4-алкадиеноатов **120** и 2,4,6-триеноатов **121**.⁹²

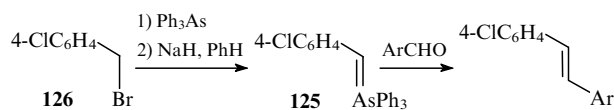


Ar = 4-ClC₆H₄, n = 0 (**120**); Ar = Ph, n = 1 (**121**).

Илид мышьяка **122** (продукт взаимодействия трифениларсина и бромальдегида **123**) в присутствии карбоната калия взаимодействует с фталевым альдегидом с образованием с высоким выходом α,β-непредельного альдегида **124** (природу карбонильной компоненты можно варьировать в широких пределах). Реакция протекает стереоселективно, соотношение E- и Z-изомеров алкенов составляет не менее 97:3.⁹³

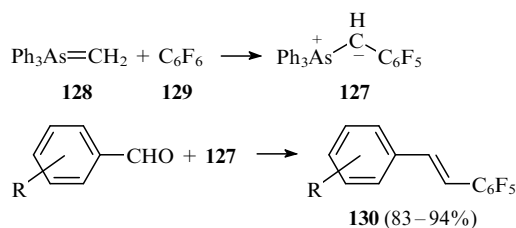


Для стереоселективного синтеза *транс*-изомеров несимметричных стилибенов был использован илид мышьяка **125**, генерируемый из 4-хлорбензилбромида **126**.⁹⁴ В реакцию введен широкий круг ароматических альдегидов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители в ароматическом ядре. Выходы составляют 40–80%, во всех случаях получены соответствующие *транс*-стилибены.



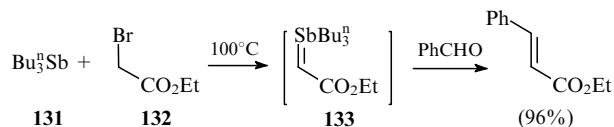
Ar = Ph, 3-NO₂C₆H₄, 4-NO₂C₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄, 3,4-(MeO)₂C₆H₃, 3,4-(MeO)₂-6-BrC₆H₂, 2-фурил.

(Пентафторфенилметил)трифениларсоран **127**, полученный *in situ* при взаимодействии метилентрифениларсорана **128** с гексафторбензолом **129**, позволяет стереоспецифично синтезировать несимметричные E-стилибены **130** с перфторфенильным заместителем.⁹⁵



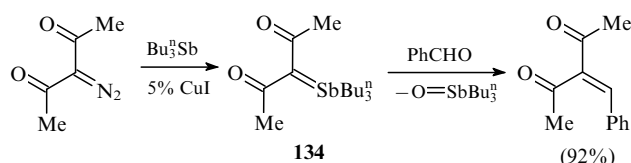
е. Реагенты на основе сурьмы

Использование в качестве олефинирующего реагента системы трибутилстибин–этилбромacetат дает возможность осуществлять превращение ряда ароматических и алифатических альдегидов и кетонов в эфиры α,β-непредельных кислот.⁹⁶ Существенным достоинством этого метода является то, что реакцию можно проводить в отсутствие сильных оснований. В роли олефинирующего реагента выступает смесь стибина **131** и этилбромacetата (**132**). К сожалению, авторы работы⁹⁶ не приводят механизм реакции, но высказывают предположение, что он аналогичен механизму реакции Виттига и включает образование илида сурьмы **133**.

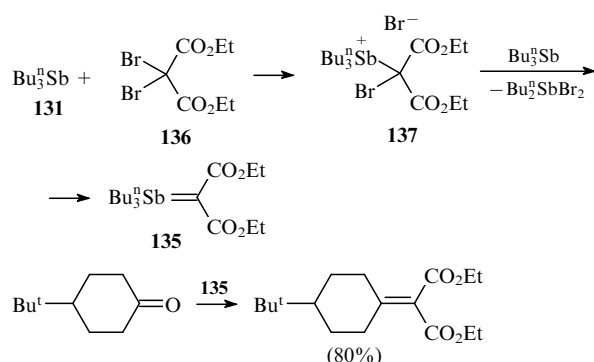


Взаимодействие илидов сурьмы **134**, полученных при катализируемом иодидом меди(I) распаде α-диазо-β-дикарбонильных соединений, с ароматическими и алифатическими альдегидами и кетонами приводит к α,β-непредельным сложным эфирам и кетонам. Таким образом, по своим результа-

там эта реакция является аналогом реакции Кнёвенагеля. Выходы, как правило, близки к количественным. Авторами⁹⁷ было исследовано влияние степени окисления меди и природы противоиона катализатора на выход целевых продуктов и показано, что оптимальными катализаторами являются галогениды меди(I).⁹⁷ Необходимо использовать эквимольные количества трифенилстибина, вторым продуктом является трифенилстибиноксид. Существенным достоинством метода является то, что для генерирования илида не требуется применения сильных оснований. Использование в данной реакции соединений других элементов группы VA (Ph_3As , Ph_3Bi) менее эффективно, а в случае трифенилфосфина целевой продукт вообще не образуется. Эти результаты отличаются от имеющихся в литературе данных по олефинированию карбонильных соединений диазоалканами в присутствии трифенилфосфина при катализе такими металлами, как родий, рутений (см. раздел V.3).



Альтернативный подход к приготовлению илидов сурьмы **135** состоит во взаимодействии трибутилстибина **131** с *гем*-диброммалонатами **136**.⁹⁸ Образующиеся четвертичные соли сурьмы **137** при взаимодействии со вторым эквивалентом стибина превращаются в стибораны **135**. Последние выступают в качестве олефинирующих реагентов, которые можно вводить в реакцию с алифатическими кетонами.

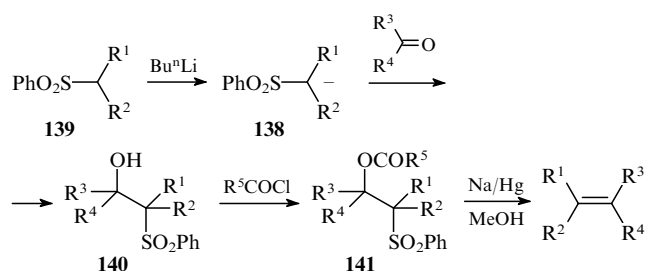


4. Реагенты на основе элементов VIA группы

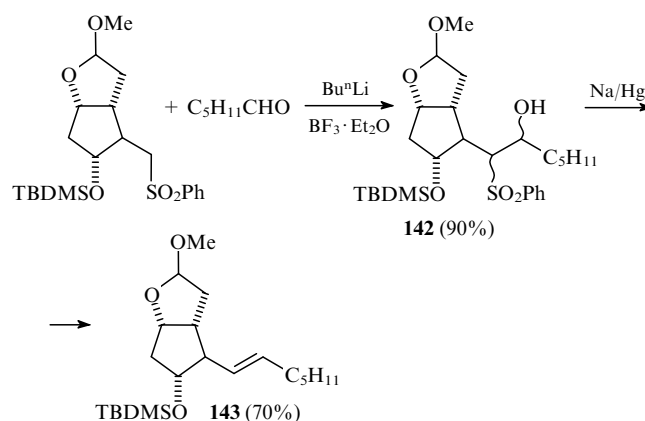
Реакции олефинирования, рассмотренные в данном разделе, включают в себя присоединение к карбонильной группе карбанионов, стабилизированных расположенной в α -положении сульфо- или сульфоксиминогруппой, а также селеном и теллуром.

а. Реакция Жюлиа

Реакция Жюлиа (в англоязычной литературе также называется реакцией Жюлиа – Литго) заключается в генерировании карбанионов **138** при депротонировании сульфонов **139** сильными основаниями.^{1, 2, 99–101} Последующее присоединение аниона **138** к карбонильной группе дает смесь диастереомерных β -гидроксисульфонов **140**. Реакция ускоряется в присутствии кислот Льюиса, таких как эфират трехфтористого бора,¹⁰² бромид магния.¹⁰³ Далее гидроксигруппу β -гидроксисульфонов **140** превращают в хорошую уходящую группу (ацетат, бензоат, *n*-толуолсульфонат), а последующее восстановление α -ацилсульфонов **141** амальгамой натрия в метаноле приводит к алкенам.²³



Иногда стадию модификации гидроксильной группы пропускают и восстановительному элиминированию подвергают β -гидроксисульфоны **140**.¹⁰² Так, восстановление аддукта **142** амальгамой натрия приводит к алкену **143** с высоким выходом.

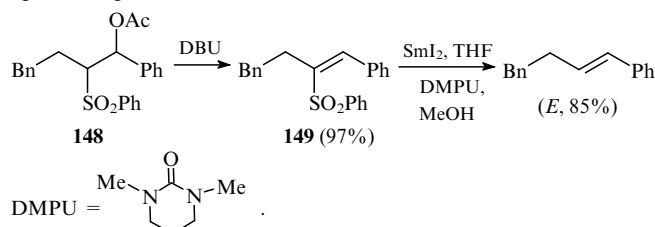


Восстановительное элиминирование протекает с высокой стереоселективностью: 1,2-дизамещенные алкены образуются исключительно в виде *E*-изомеров.² Было показано, что геометрия конечного алкена не зависит от стереохимии промежуточного β -гидроксисульфона, диастереомерные *эритро*- и *трео*-ацетоксисульфоны **144** превращаются в один и тот же *транс*-алкен,¹⁰⁴ что является одним из важнейших достоинств реакции Жюлиа. Высокая *E*-селективность объясняется тем, что образующийся на стадии восстановительного элиминирования промежуточный анион **145** успевает приобрести наиболее термодинамически выгодную *транс*-конфигурацию до отщепления ацетат-иона.

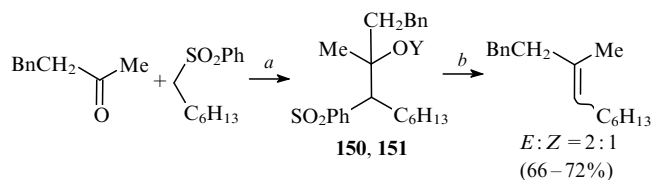


Предложен и альтернативный механизм восстановительного элиминирования, включающий первоначальное образование винилсульфонов **146** и последующее их восстановление до винильных радикалов **147** и далее до алкенов.¹⁰⁵

Токсичную амальгаму натрия можно заменить другими восстановителями, такими как магний или иодид самария (генерируемый *in situ* из самария и иода).^{2, 105} В последнем случае β -ацетоксисульфон **148** превращают в винилсульфон **149**, а затем его восстанавливают иодидом самария. Такое восстановление обычно протекает с высокими выходами (69–95%) и высокой стереоселективностью, приводя к 1,2-дизамещенным алкенам, однако необходимость использования 9 эквивалентов иодида самария делает этот способ крайне дорогостоящим.



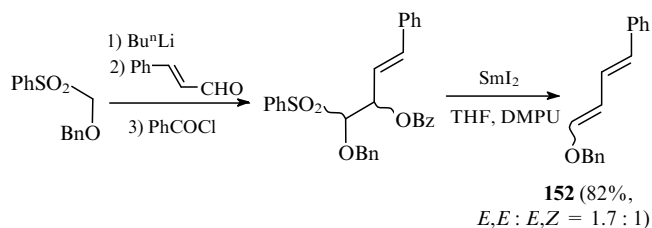
Методология Жюлиа — хороший инструмент для синтеза алкенов, но ее основным недостатком является многостадийность. Кроме того, в случае синтеза три- и тетразамещенных алкенов реакция протекает с невысокими выходами. Для получения тризамещенных алкенов предпочтительно использование дизамещенных сульфонов и альдегидов, а не монозамещенных сульфонов и кетонов.¹ Это связано с обратимостью реакции аниона сульфона с кетоном.^{106, 107} Проведение реакции по модифицированной методике, включающей ацилирование или силилирование β -гидроксисульфонов и восстановление интермедиатов **150**, **151** иодидом самария в одном реакторе позволяет вводить в реакцию кетоны.^{106, 107} Однако стереоселективность образования тризамещенных олефинов невысока: как правило, соотношение *E*- и *Z*-изомеров $\sim 2:1$.



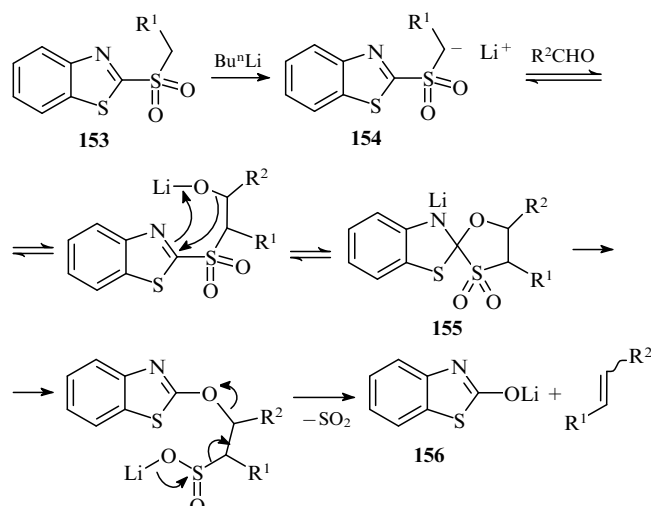
150: Y = Me₃Si (69%); **151**: Y = Bz (85%);

a — 1) BuⁿLi, 2) Me₃SiCl или PhCOCl; *b* — SmI₂, THF, HMPA; HMPA — гексаметилфосфорамид.

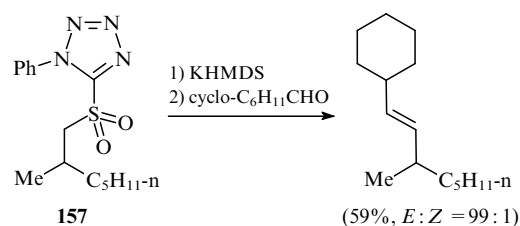
Этот подход применили в синтезе диена **152**, содержащего бензилоксигруппу при концевом атоме диеновой системы.¹⁰⁷ Диены типа соединения **152** являются перспективными субстратами в реакции Дильса – Альдера.



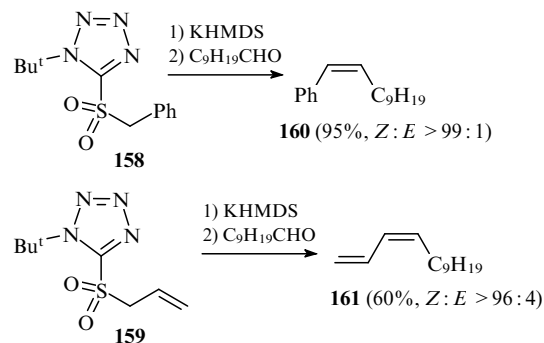
Разработана модификация реакции Жюлиа с использованием в качестве олефинирующих реагентов 2-бензотиазолилсульфонов **153**, получившая название реакции Жюлиа – Кочинского. Образующийся при присоединении анионов **154** к альдегидам аддукт **155** претерпевает элиминирование SO₂, приводящее к *транс*-изомерам 1,2-дизамещенных алкенов и литиевой соли 1,3-бензотиазол-2-она **156** в качестве побочного продукта.¹⁰⁸ Использование гетероарилсульфонов позволяет избежать стадии восстановительного элиминирования.



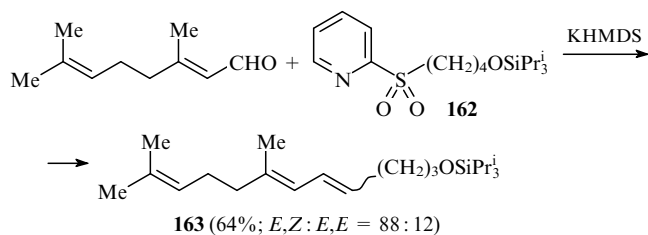
В более поздней работе¹⁰⁹ Кочинский предложил использовать сульфоны **157**, содержащие фенилтетразольную систему. Было показано, что эти сульфоны являются более стабильными; стереоселективность реакции и выходы алкенов выше, чем в случае реагентов, содержащих бензотиазольный заместитель.¹⁰⁹



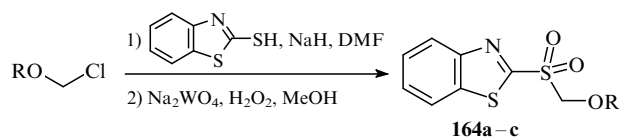
Аналогичные реагенты **158**, **159** содержат 1-*трет*-бутил-1*H*-тетразол-5-ильную систему, а образовавшийся из них карбанион дополнительно стабилизирован фенильной или винильной группой.¹¹⁰ Показано, что при использовании данных реагентов выходы 1,2-дизамещенных алкенов выше, чем в случае реагента **157**; образование алкенов **160**, **161** протекает с высокой *Z*-стереоселективностью.



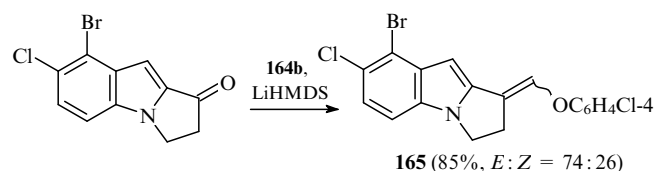
Конденсация 2-пиридилсульфона **162** с α,β -непредельными альдегидами протекает с преимущественным образованием *E,Z*-изомеров диенов. Соединение **163** получено с выходом 64%.¹¹¹



β -Алкоксисульфоны **164a–c** могут быть использованы для синтеза эфиров енолов из альдегидов и кетонов по реакции Жюлиа-Кочинского.¹¹² Образование эфиров **165** протекает с низкой стереоселективностью, однако с хорошими выходами.

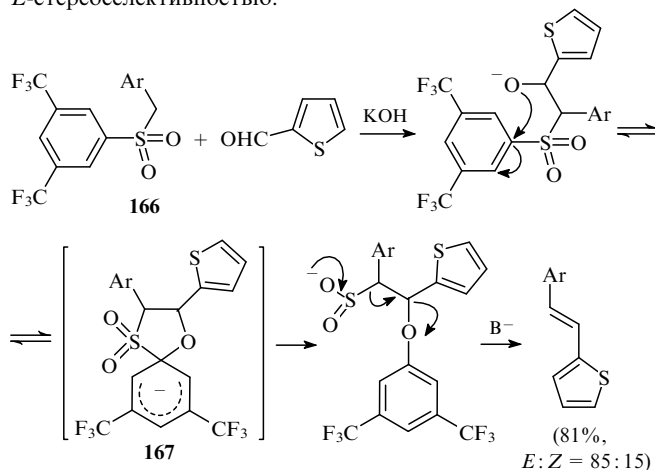


R = Bn (**a**, 68%); 4-ClC₆H₄ (**b**, 80%); MeOCH₂CH₂ (**c**, 75%).



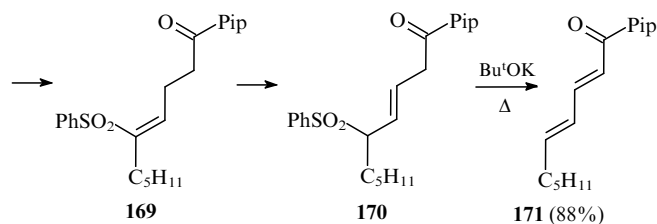
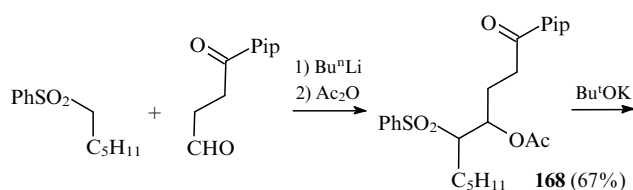
LiHMDS — гексаметилдисилазанид лития.

Еще в одной модификации реакции Жюлиа – Кочинского применили сульфен **166**, содержащий электронодефицитный ареновый фрагмент.¹¹³ Присоединение генерируемого из соединения **166** карбаниона к альдегидам и последующее β -элиминирование 3,5-бис(трифторметил)феноксида из аддукта **167** под действием оснований сопровождаются выделением SO₂ и приводят к алкенам с высокими выходами и *E*-стереоселективностью.



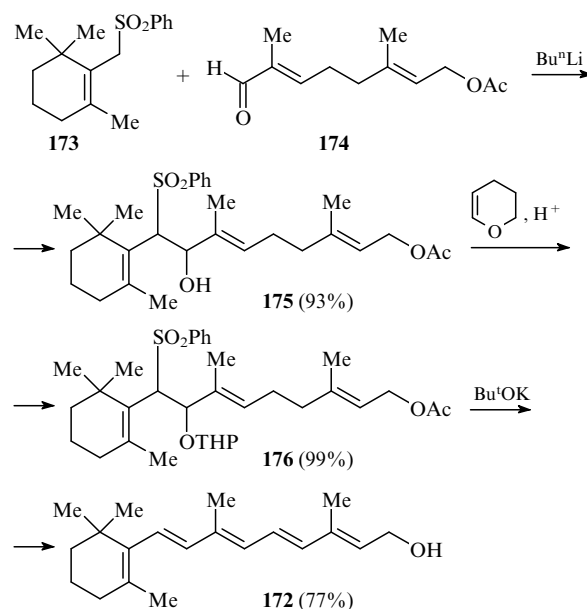
Ar = 3,5-(MeO)₂C₆H₃.

Реакция Жюлиа может быть использована для синтеза сопряженных полиенов из карбонильных соединений. Для этого соединение **168**, полученное из фенилгексилсульфона и соответствующего альдегида, обрабатывали сильным основанием, таким как *tert*-бутоксид калия.¹¹⁴ На первой стадии происходит элиминирование ацетоксигруппы и образуется винилсульфон **169**, который перегруппировывается в аллилсульфон **170**. Последний претерпевает 1,4-элиминирование, давая полиен **171** (как правило, *E,E*-конфигурации).^{115, 116} Промежуточно образующийся винилсульфон **169** можно выделить при использовании эквимольных количеств основания. Для последующего отщепления сульфена требуется четырехкратный избыток *tert*-бутоксид калия и нагревание.



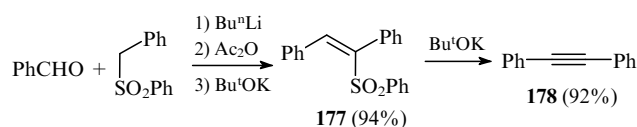
Pip — пиперидин-1-ил.

Предложенную Жюлиа методологию применяли в синтезе многих природных соединений, в частности мускона и некоторых ретиноидов.^{2, 101, 117} Так, в синтезе ретинола **172** использовано присоединение β -циклогеранилсульфона **173** к альдегиду **174**. Полученный β -гидроксисульфен **175** защитили тетрагидропиранильной группой, и продукт реакции **176** обработали *tert*-бутоксидом калия. Последовательное элиминирование защищенной гидроксигруппы и сульфена, сопровождающееся перегруппировкой кратных связей, приводит к целевому соединению **172**, имеющему *trans*-конфигурацию всех двойных связей.

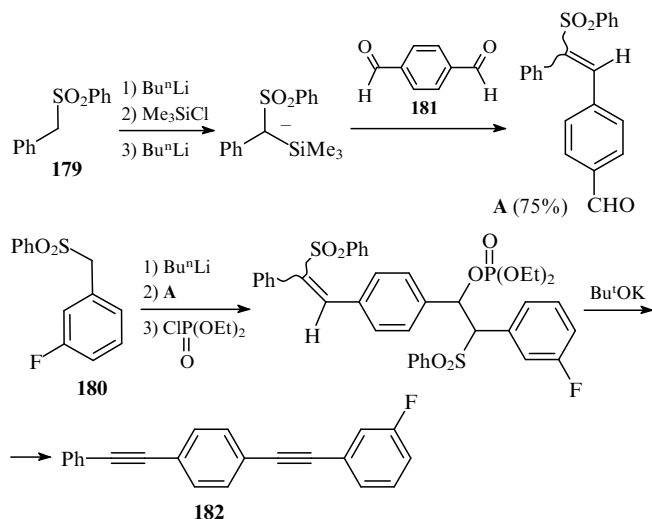


THP — тетрагидропиран-2-ил.

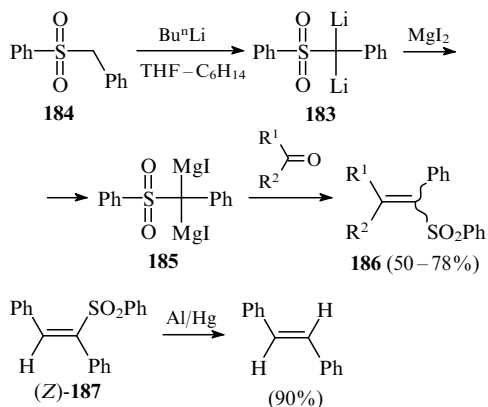
Если сдвиг двойных связей в винилсульфонах, например в соединении **177**, невозможен, последующее элиминирование приводит к ацетилену **178**.¹¹⁵



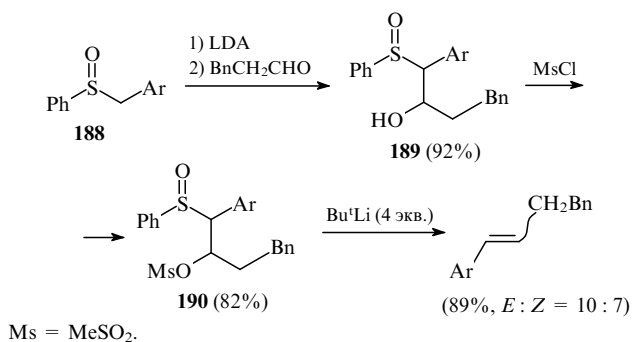
Присоединение сульфенов к диальдегидам позволяет синтезировать несимметричные полиацетилены.¹¹⁸ Так, последовательное присоединение двух различных сульфенов **179**, **180** к карбонильным группам диальдегида **181** и элиминирование сульфеновых групп дают диацетилен **182** с разными заместителями.



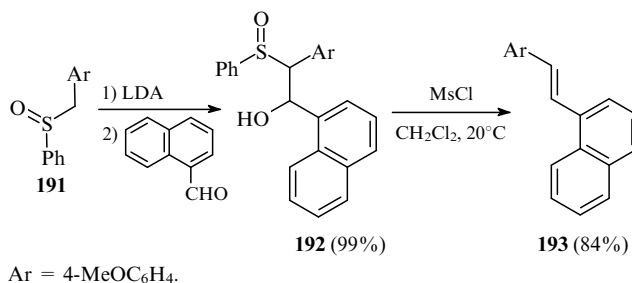
α,α -Дилитиевое производное бензилфенилсульфона **183**, легко получающееся при двойном металлизировании бензилфенилсульфона **184**, может быть *in situ* превращено в диметаллорганическое соединение **185** путем литий-магниевого обмена при обработке иодидом магния. Диметаллированный сульфид **185** является удобным олефинирующим реагентом, который при взаимодействии с алифатическими, ароматическими и ненасыщенными альдегидами или кетонами дает α,β -непредельные сульфиды **186** с хорошими выходами.¹¹⁹ Удаление сульфидной группы осуществляют с помощью амальгамы алюминия или системы $\text{LiAlH}_4 - \text{CuCl}_2$.¹²⁰ К сожалению, в большинстве случаев реакция протекает нестереоселективно, образуется смесь *E*- и *Z*-изомеров сульфидов, из которых соответственно получается смесь алкенов. Десульфидирование проходит с хорошими выходами (40–90%). Так, из *Z*-сульфона **187** образуется *транс*-стильбен с выходом 90%.¹²⁰



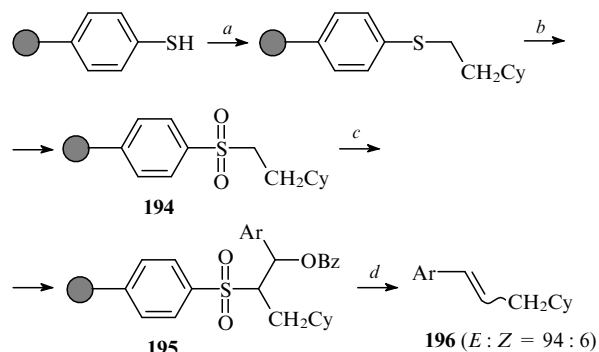
Разработана также сульфоксидная модификация олефинирования по Жюлиа.^{121, 122} В случае сульфоксидов **188** кислотность α -атомов водорода понижена по сравнению с сульфидом, что делает соответствующие карбанионы более активными и позволяет использовать в качестве карбонильной компоненты реакции даже кетоны. Мезилирование промежуточно образующихся β -гидроксисульфоксидов **189** и восстановление интермедиатов **190** реактивами Гриньяра или *трет*-бутиллитием приводит к алкенам. В случае алифатического субстрата — 3-фенилпропаналя — стереоселективность реакции со всеми изученными фенил(арилметил)-сульфоксидом оказалась низкой.



Однако при переходе к ароматическим альдегидам несимметричные стильбены по этой реакции образуются исключительно в виде *транс*-изомеров.¹²² Например, при присоединении сульфоксидов **191** к 1-нафталальдегиду и мезилировании β -гидроксисульфоксидов **192** происходит самопроизвольное элиминирование, и сразу образуется *транс*-алкен **193**.



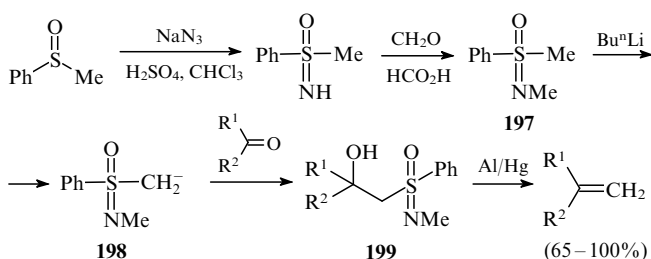
Описана¹²³ современная модификация реакции Жюлиа, в которой синтез проводят на твердой фазе. Полимер, содержащий пришитые тиофенольные фрагменты, превращают в олефинирующий реагент **194** путем последовательного алкилирования и окисления атома серы. Последующее депротонирование и присоединение анисового альдегида, бензоилирование полученного β -гидроксисульфидов и восстановление соединения **195** иодидом самария приводят к алкену **196** с выходом 27% (в расчете на исходный тиофенол). Стереоселективность реакции зависит от типа ацилирующего реагента (Ac_2O или PhCOCl), а также от растворителя, в котором проводилось восстановительное элиминирование.



a — 1) Bu^tOK (12 экв.), 2) $\text{CyCH}_2\text{CH}_2\text{OTs}$ (2 экв.), $\text{THF} - \text{DMSO}$ (2 : 1), 20°C; *b* — *m*-CPBA (4 экв.), CH_2Cl_2 , 20°C; *c* — 1) Bu^nLi , 2) ArCHO , 3) PhCOCl ; *d* — SmI_2 (7 экв.), THF , DMPU , 20°C; $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$; *m*-CPBA — *m*-хлорпербензойная кислота; ● — полимерный носитель.

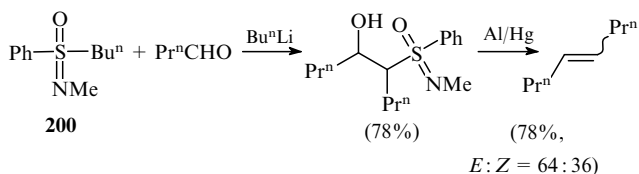
6. Реакция Джонсона

В 1973 г. Джонсон предложил использовать для метилирования карбонильных соединений сульфоксимины **197**.^{124, 125} Было показано, что карбанион **198**, полученный при депротонировании имина **197** *n*-бутиллитием, является сильным *C*-нуклеофилом. Его присоединение к карбонильной группе кетонов приводит к β -гидроксисульфоксимины **199**, который далее восстанавливают амальгамой алюминия до соответствующего терминального алкена. Исходный сульфоксимины **197** может быть легко получен из фенолметилсульфоксида.¹²⁴ Обе стадии реакции можно проводить в одном реакторе без выделения промежуточного соединения **199**.¹²⁴ Метод Джонсона оказался эффективен для синтеза терминальных алкенов как из кетонов, так и из альдегидов. Карбанион **198** более нуклеофил, чем метилтрифенилфосфоран, и с его помощью синтезируют алкены, которые не могут быть получены по реакции Виттига.^{2, 126}

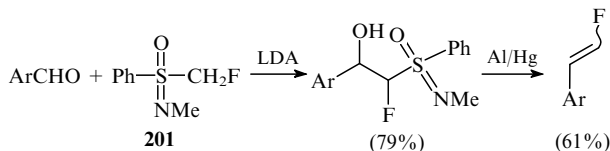


$\text{R}^1 = \text{Alk, Ar; R}^2 = \text{H, Alk.}$

Использование высших гомологов сульфоксиминов, например соединения **200**, в реакции с альдегидами и кетонами позволяет синтезировать нетерминальные алкены, однако в этом случае реакция протекает с невысокой стереоселективностью.¹²⁵

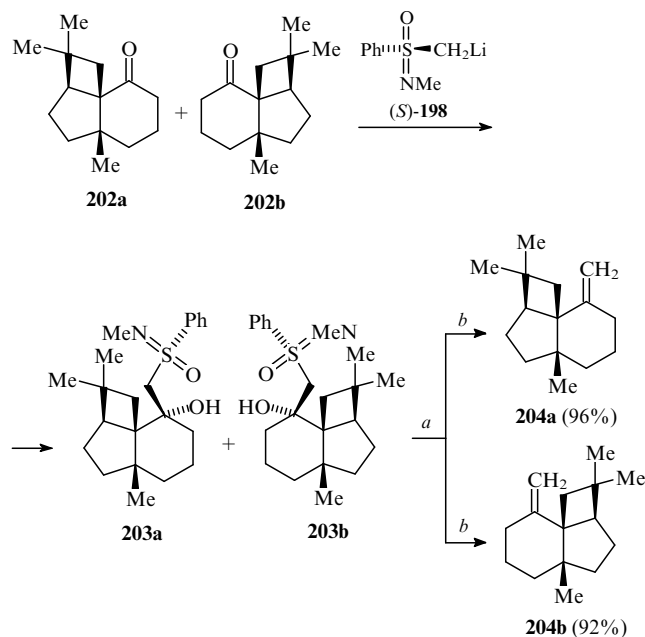


В качестве удобного фторметилирующего реагента был предложен α -фторметилсульфоксимины **201**.¹²⁷ С использованием этого реагента синтезирован ряд винилфторидов из ароматических и алифатических альдегидов и кетонов. Реакция протекает нестереоселективно: образуется смесь изомеров алкенов в соотношении 1:1.



$\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$.

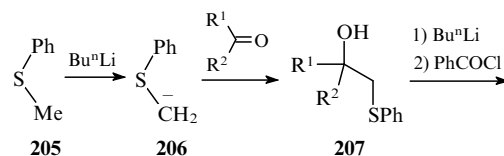
Следует отметить, что реагент Джонсона — сульфоксимины **197** — содержит асимметрический атом серы. Джонсон осуществил взаимодействие индивидуального (*S*)-энантиомера карбаниона **198** с рацемической смесью кетона **202** (**202a**, **202b**). Хроматографическое разделение промежуточно образующихся диастереомерных β -гидроксисульфоксиминов **203a**, **203b** и последующее восстановительное элиминирование сульфоксимины позволили получить энантиомеры алкена **204a**, **204b** в оптически чистом виде.¹²⁸



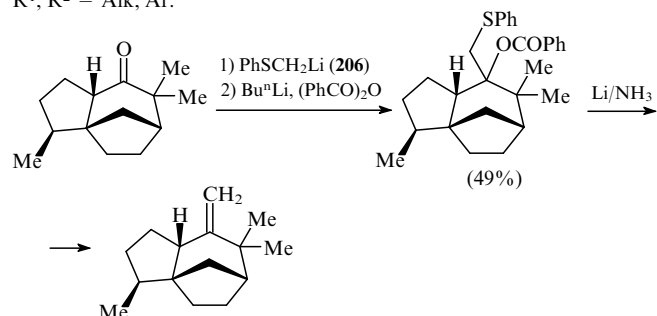
a — разделение диастереомеров; *b* — Al/Hg .

в. Другие серосодержащие реагенты

Генерируемый из тиоанизола (**205**) карбанион **206** присоединяется к карбонильной группе алифатических и ароматических кетонов с образованием β -фенилтиоэтанолов **207**.¹²⁹ Бензоилирование гидроксигруппы и последующее восстановительное элиминирование сложноэфирной и фенилтиогруппы приводят к терминальным алкенам. В качестве восстановителей применяют литий в жидком аммиаке,¹²⁹ систему $\text{TiCl}_4\text{--Zn}^2$ или металлический титан.¹³⁰ В качестве карбонильной компоненты могут быть использованы и карбонильные кетоны.¹²⁹

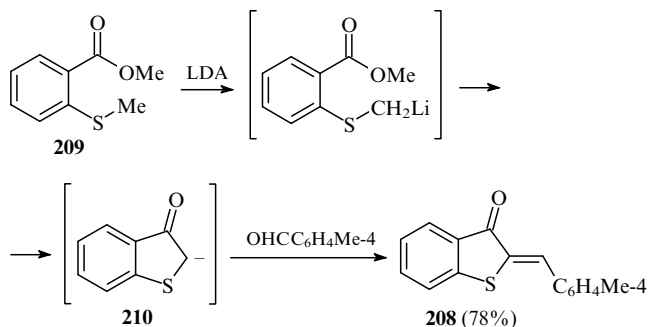


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk, Ar.}$



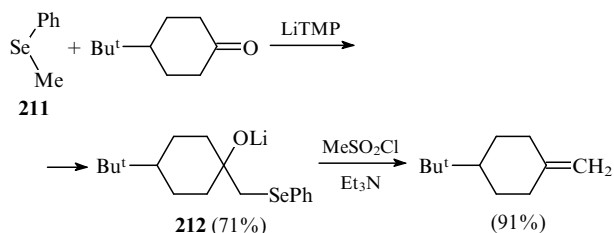
В синтезе тиауранов — 2-(арилметилен)-1-бензотиофен-3-онов **208** — олефинирующими реагентами были 2-метилтиобензойная кислота или ее метиловый эфир **209**.¹³¹ В ходе реакции происходит анионная внутримолекулярная циклизация эфира **209**, приводящая к интермедиату **210**; его последующее присоединение к карбонильной группе дает алкен **208**. Следует отметить, что реакция протекает

стереоспецифично: образуется исключительно *Z*-изомер алкена **208**. В эту реакцию вступают и другие алифатические и ароматические альдегиды.¹³¹

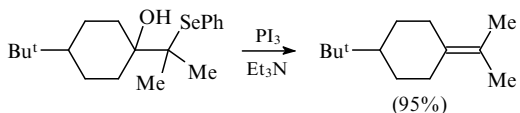


г. Реакция Крифа–Рейха

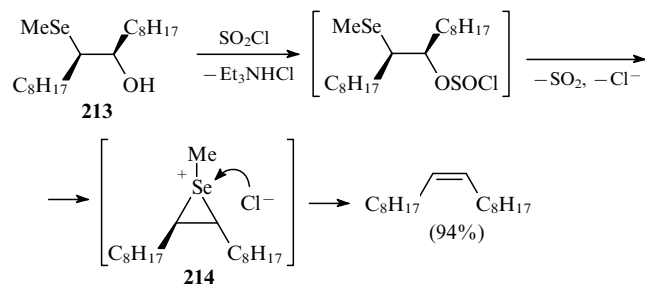
Олефинирование карбонильных соединений карбанионами, стабилизированными атомами селена, называется реакцией Крифа–Рейха.^{2, 24, 132–134} Присоединение карбанионов, полученных депротонированием алкиларилселенидов **211** (см.³) или при обработке диселеноацеталей бутиллитием,¹³⁵ к карбонильной группе приводит к β-гидроксиселенидам **212**, которые далее могут быть превращены в различные продукты. В частности, алкены получают при элиминировании гидроксильного и селенильного фрагментов при использовании метансульфохлорида, SOCl₂¹³⁴ или PI₃ в присутствии триэтиламина.¹³⁵



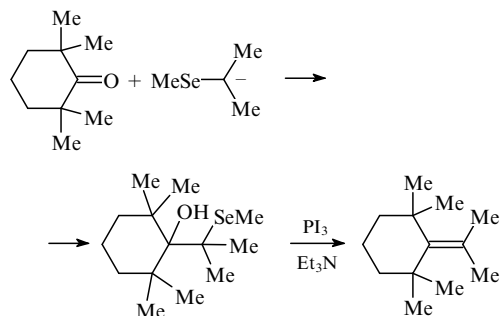
TMP — 2,2,6,6-тетрамилпиперидин-1-ил.



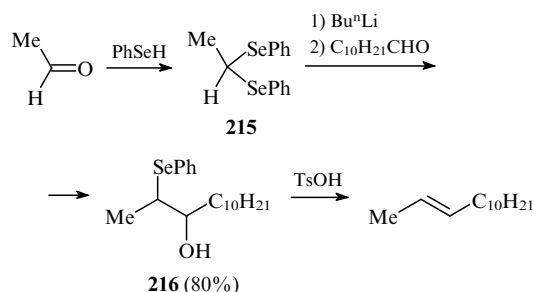
Модификация OH-группы β-гидроксиселенида **213** тионилхлоридом превращает ее в хорошую уходящую группу, отщепление которой приводит к селениевому катиону **214**. Атака атома селена катиона **214** внешним нуклеофилом приводит к алкенам.^{2, 136}



Реакция Крифа–Рейха была использована в синтезе различных типов алкенов, в том числе пространственно затрудненных.¹³⁷

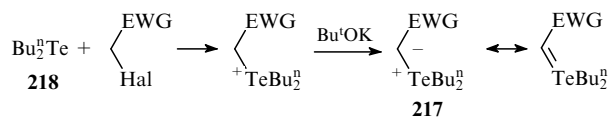


Методологию Крифа–Рейха можно применять для перекрестного сочетания двух различных альдегидов.¹³² Превращение одного из них в селеноацеталь **215**, обработка последнего *n*-бутиллитием и присоединение полученного карбаниона к молекуле второго альдегида приводят к β-гидроксиселениду **216**. Последующее элиминирование гидроксильного и селенильного фрагмента дает алкены.

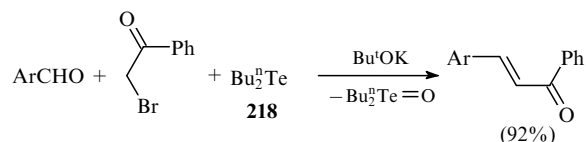


д. Реагенты на основе теллура

Илиды теллура **217**, содержащие в α-положении электроноакцепторную группу — сложноэфирную, циано-, кето-группу, — применяются в синтезе α,β-ненасыщенных сложных эфиров, нитрилов и кетонов.^{138, 139} Для этого ароматические альдегиды обрабатывают α-галогензамещенными сложными эфирами, кетонами или нитрилами в присутствии эквивалентных количеств дибутилтеллурида **218**. Соответствующие илиды теллура **217** генерируются *in situ* в результате депротонирования теллурониевых солей. Реакция протекает с хорошими выходами и высокостереоселективно: преимущественно образуются *E*-изомеры алкенов. Следует отметить, что взаимодействие илидов теллура с карбонильными соединениями приводит к продуктам олефинирования, тогда как илиды серы реагируют с карбонильной группой с образованием эпоксидов.

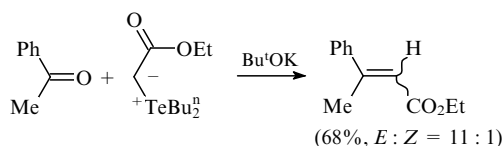


EWG = CO₂R, COR, CN; Hal = Cl, Br.

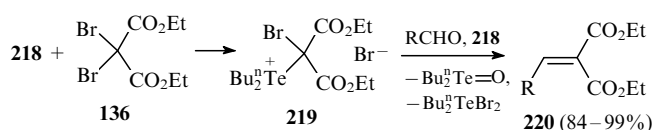


Ar = 4-NO₂C₆H₄.

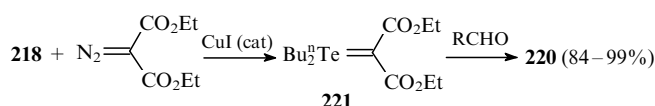
В качестве карбонильного компонента могут быть использованы как альдегиды, так и кетоны, однако в случае несимметричных кетонов стереоселективность образования алкенов снижается.¹³⁹



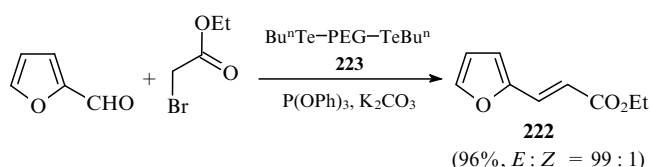
Диброммалонат **136** в присутствии дибутилтеллурида **218** может применяться в качестве олефинирующего реагента в реакции с ароматическими альдегидами.¹⁴⁰ Механизм реакции аналогичен рассмотренному выше для олефинирования с использованием трибутилстибина (раздел II.3.е) и включает образование теллуруниевой соли **219** в результате алкилирования дибутилтеллурида. Соль **219** взаимодействует с альдегидами в присутствии второго эквивалента дибутилтеллурида, что приводит к α,β -непредельным малонатам **220**.



Катализируемый медью распад диазосоединений в присутствии диалкил- или диарилтеллуридов дает илиды теллура **221**, которые реагируют с альдегидами с образованием алкенов.¹⁴¹



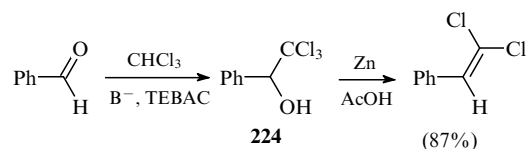
Разработана также методика синтеза α,β -непредельных сложных эфиров, например производного фурана **222**, в которой применяли теллурид, нанесенный на полиэтиленгликоль (**223**).^{142, 143} Соединение теллура использовали в каталитических количествах (2 мол.%), однако в этой реакции для восстановления образующегося в реакции оксида теллура необходимы эквимольные количества трифенилфосфита. Как правило, выход целевых алкенов близок к количественному, стереоселективность реакции также чрезвычайно высока.



5. Реагенты на основе элементов VIIA группы

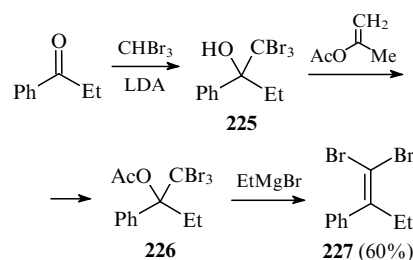
Присоединение анионов, генерируемых из три-, ди- и моногалогенметанов, к альдегидам и кетонам $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{O}$ и последующее восстановление образующихся β -галогенсодержащих спиртов позволяют синтезировать *гем*-дигалогеналкены $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CHHal}$, винилгалогениды $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CHHal}$ или терминальные алкены $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{CH}_2$. Эта группа методов олефинирования была разработана сравнительно недавно, но нашла достаточно широкое применение в синтезе.

Удобным методом получения дихлоралкенов является восстановление арилтрихлорметилметанолов типа соединения **224** или их ацетатов,¹⁴⁴ которое проводят с помощью цинка в уксусной кислоте (2–4 экв.) или электрохимически.¹⁴⁵ Соответствующие спирты получают конденсацией альдегидов с хлороформом в присутствии катализаторов межфазного переноса^{8, 145} или при взаимодействии альдегидов с трихлорметильным анионом, генерируемым из трихлоруксусной кислоты.¹⁴⁶

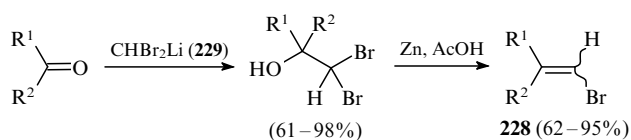


TEBAC — триэтилбензиламмонийхлорид.

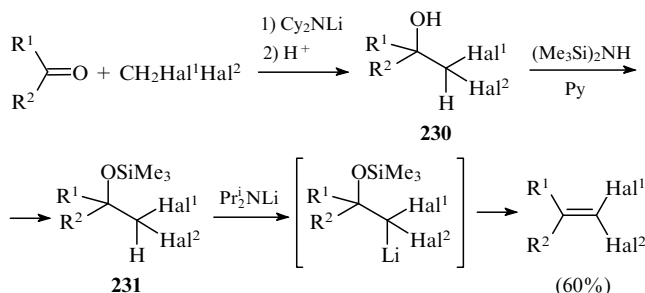
Аналогичным методом могут быть получены *гем*-бромхлоралкены, а также *гем*-дибромалкены при использовании дибромхлорметана и бромформа соответственно.¹⁴⁷ Так, присоединение трибромметильного аниона к фенилэтилкетону приводит к трибромметилпропанолу **225**. Последующее ацилирование гидроксигруппы и восстановление полученного эфира **226** реактивом Гриньяра дают дибромалкен **227**. В качестве карбонильных субстратов используют и другие арилалкил- и диалкилкетоны.¹⁴⁷



Бромалкены **228** могут быть получены из карбонильных соединений при обработке дибромметиллитием **229**, генерируемым *in situ* из бромистого метилена и дициклогексиламида лития.¹⁴⁸ Данная реакция применима к широкому кругу ароматических и алифатических альдегидов и кетонов. Кроме того, в нее можно вводить α,β -непредельные альдегиды и кетоны, что позволяет синтезировать соответствующие бромзамещенные диены. Однако стереоселективность образования бромалкенов, как правило, невысока.

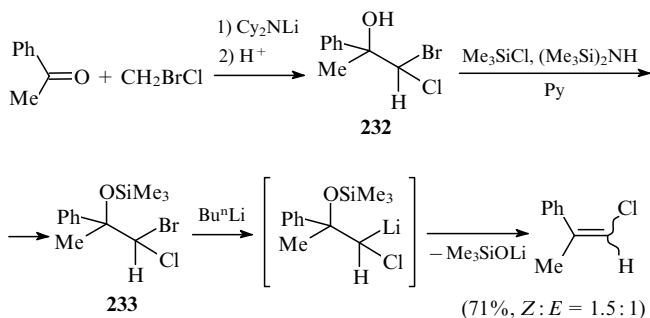


При взаимодействии карбонильных соединений с дигалогенметанами (CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , CH_2BrCl) в присутствии дициклогексиламида лития и последующем подкислении реакционной смеси образуются соответствующие β,β -дигалогензамещенные спирты **230**, обработка которых триметилхлорсиланом в присутствии гексаметилдисилазана и пиридина приводит к силилированным производным **231**.¹⁴⁹ Реакция протекает с хорошими выходами и может быть применена как к алифатическим, так и к ароматическим карбонильным субстратам.

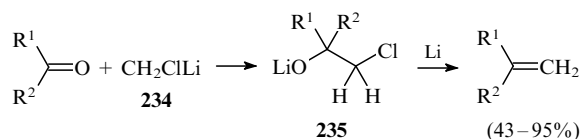


Последующая реакция соединений **231** с диизопропил-амидом лития дает дигалогеналкены через C-депротонирование и β-элиминирование силанола.

При силилировании промежуточного соединения **232**, полученного из бромхлорметана, и последующей обработке силильного производного **233** *n*-бутиллитием хемоселективно происходит обмен бром-литий, элиминирование силанола дает моногалогеналкены. Однако стереоселективность образования винилгалогенидов очень низка, соотношение изомеров близко к эквимольному.



Использование генерируемого из иодхлорметана хлорметиллития **234** в качестве олефинирующего реагента при взаимодействии с кетонами приводит к терминальным алкенам.¹⁵⁰ Реакция протекает через интермедиат **235**, последующее восстановление которого литием дает целевые продукты.

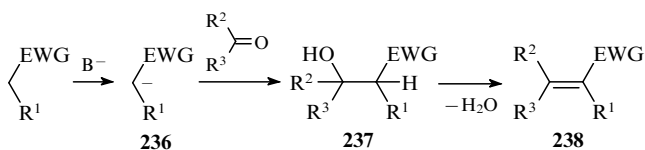


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

Таким образом, конденсация полигалогенметильных анионов с карбонильными соединениями, ацилирование или силилирование промежуточно образующихся спиртов и последующее восстановление или элиминирование позволяют синтезировать терминальные алкены или винилгалогениды. Однако недостатком данного метода является многостадийность.

III. Конденсация карбонильных соединений с СН-кислотами

Соединения, содержащие одну или несколько электроакцепторных групп при одном атоме углерода (СН-кислоты), в присутствии оснований депротонируются, а образующиеся карбанионы **236** способны присоединяться к электрофильному атому углерода карбонильной группы с образованием спиртов **237**. Если в СН-кислоте имеется более одного атома водорода в α-положении к электроакцепторной группе, часто происходит дегидратация продуктов конденсации, которая приводит к образованию алкенов **238**, содержащих электроакцепторные заместители. Наличие электроакцепторных групп способствует элиминированию по механизму E1cb.

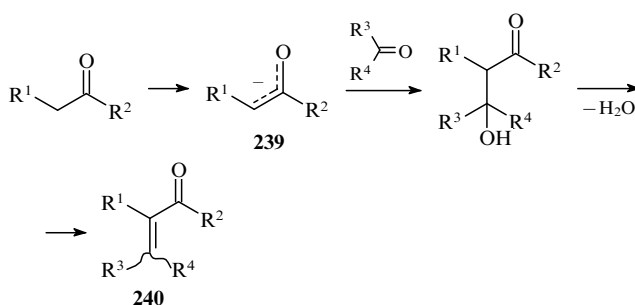


Многие реакции, описанные в данном разделе, были открыты еще в XIX веке, однако эта область органической химии продолжает развиваться: разрабатываются новые

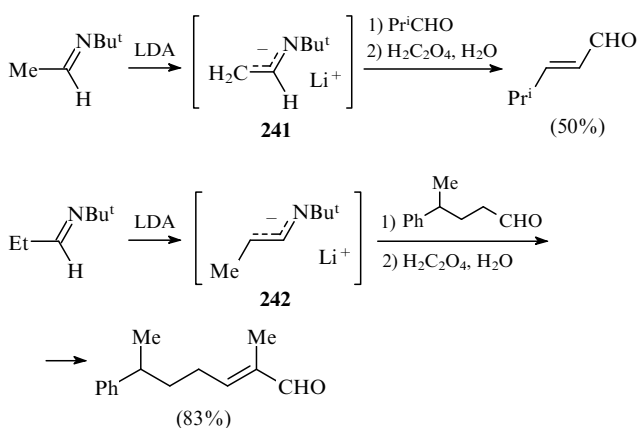
модификации реакций, реагенты и катализаторы для их осуществления. В последние десятилетия был также разработан метод синтеза алкенов с использованием карбанионов, стабилизированных электронодефицитной ароматической системой. В органическом синтезе нашли применение описанные ниже реакции, различающиеся природой заместителей при СН-кислотном центре.

1. Альдольно-кетоновая конденсация и ее модификации

Взаимодействие енолят-анионов **239**, генерируемых из альдегидов и кетонов, с карбонильными соединениями приводит к еналям или енонам **240**.^{1,2} Таким образом, альдегиды и кетоны могут участвовать в реакции в качестве как нуклеофилов (метленовая компонента), так и электрофилов (карбонильная компонента). Это позволяет проводить как самоконденсацию, так и перекрестную конденсацию. В качестве катализаторов используют и основания, и кислоты.

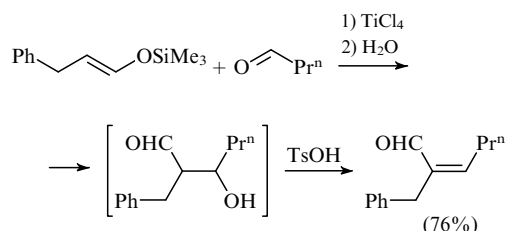


В настоящее время осуществление направленной хемо- и региоселективной альдольной конденсации основывается на использовании специально приготовленных енолятов металлов, а также силиловых эфиров енолов¹⁵¹ и азаенолятов.¹⁵²⁻¹⁵⁴ Методам синтеза енолов и енолятов, в том числе асимметрическому синтезу на их основе, посвящены многочисленные обзоры и монографии.^{2, 155-166} Так, удобной модификацией альдольно-кетоновой конденсации является предварительное превращение одного из карбонильных соединений в имин или диметилгидразон при обработке первичным амином или 1,1-диметилгидразином.^{2, 152-154} Последующее депротонирование иминов ненуклеофильными основаниями приводит к азаенолятам **241**, **242**, способным выступать в качестве олефинирующих реагентов при взаимодействии с альдегидами и кетонами.³ Образующиеся β-гидроксиимины при обработке кислотой превращаются в α,β-непредельные карбонильные соединения. Конденсация протекает стереоспецифично: как правило, образуется *транс*-изомер алкена.



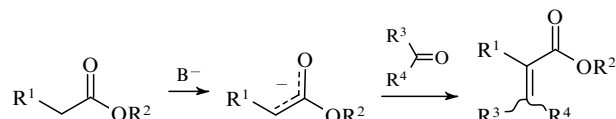
Еще одним методом, позволяющим селективно проводить перекрестную альдольно-кетоновую конденсацию, является предварительное превращение карбонильного

соединения, выступающего в роли нуклеофильной компоненты, в силиловый эфир енола.¹⁵¹ В случае несимметричных карбонильных соединений эфиры енолов могут быть получены региоселективно. Проведение реакции в условиях кинетического контроля способствует преимущественному образованию менее замещенного енола, тогда как в условиях термодинамического контроля преимущественно образуется более стабильный замещенный енол. Дальнейшее взаимодействие силиловых эфиров енолов с карбонильными соединениями в присутствии кислот Льюиса приводит к β-гидроксикетонам или α,β-непредельным кетонам.¹⁵¹



2. Конденсация альдегидов и кетонов со сложными эфирами

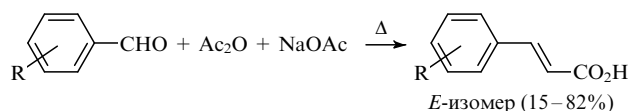
В реакциях конденсации с карбонильными соединениями в качестве нуклеофильной компоненты могут быть использованы сложные эфиры $\text{R}^1\text{CH}_2\text{COOR}^2$. Продуктами реакции являются α,β-непредельные кислоты или их эфиры.



Для генерирования енолятов сложных эфиров, как правило, необходимо применение более сильных оснований, чем в случае альдольно-кетоновой конденсации, вследствие меньшей СН-кислотности атомов водорода в α-положении. Данный метод имеет скорее историческое значение, область его применения достаточно узка, что связано с жесткими условиями реакции.³ Современными подходами базируются на применении сильных оснований типа LDA, позволяющих нацело депротонировать сложный эфир.

3. Реакция Перкина

Конденсация ароматических альдегидов и кетонов с ангидридами карбоновых кислот или их аналогами называется реакцией Перкина.^{3,25} Для проведения реакции всегда требуется нагревание реакционной смеси, иногда довольно значительное (до 200–250°C). Если ангидрид содержит более одного α-атома водорода, то происходит дегидратация; промежуточно образующаяся соль β-гидроксикислоты никогда не выделяют. Основанием в реакции Перкина почти всегда служит натриевая или калиевая соль кислоты, соответствующей вводимому в реакцию ангидриду, однако в некоторых модификациях применяют аммиак, триэтиламин и некоторые другие амины. В качестве карбонильной компоненты используют ароматические альдегиды и их винилы $\text{ArCH}=\text{CHCHO}$. Реакция Перкина является удобным методом получения замещенных коричневых кислот из доступных ароматических альдегидов, преимущественно образуются *E*-изомеры. Однако в настоящее время данная реакция также имеет скорее историческое значение, поскольку проводится в жестких условиях и часто дает целевые продукты с низкими выходами.

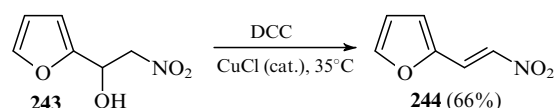


$\text{R} = \text{OH}, \text{OAlk}, \text{Hal}, \text{NO}_2$.

4. Реакция Анри

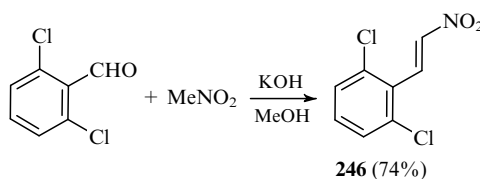
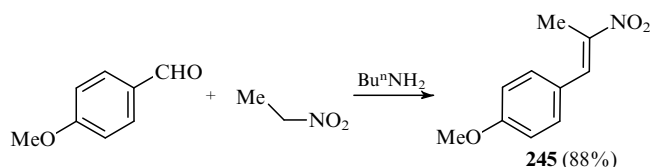
Конденсация карбонильных соединений с нитропроизводными называется реакцией Анри или нитроальдольной реакцией.² Это наиболее удобный метод получения нитроспиртов и нитроалкенов.^{26–29,167} Для проведения нитроальдольной реакции можно использовать слабые основания, поскольку алифатические нитросоединения имеют высокую СН-кислотность. В качестве катализаторов обычно применяют амины, растворы щелочей, а также карбонаты и алкоксиды щелочных металлов.

Часто реакция останавливается на стадии нитроспирта, и последующую дегидратацию проводят с использованием водоотнимающих реагентов, таких как дициклогексилкарбодиимид, пивалоилхлорид, фталевый ангидрид либо метансульфохлорид.²⁷ Так, дегидратация β-нитроспирта **243** с помощью дициклогексилкарбодиимида в присутствии каталитических количеств CuCl приводит к нитроалкену **244**.¹⁶⁸

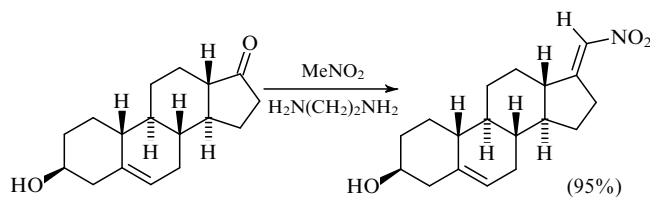


DCC — дициклогексилкарбодиимид.

Ароматические альдегиды сразу превращаются в нитроалкены **245**, **246**, что связано со значительным энергетическим выигрышем при образовании двойной связи, сопряженной с ароматической системой. Образование алкенов **245**, **246** протекает стереоселективно.³



Олефинирование кетонов нитрометаном в присутствии этилендиамина также сразу приводит к непредельным соединениям.²⁷

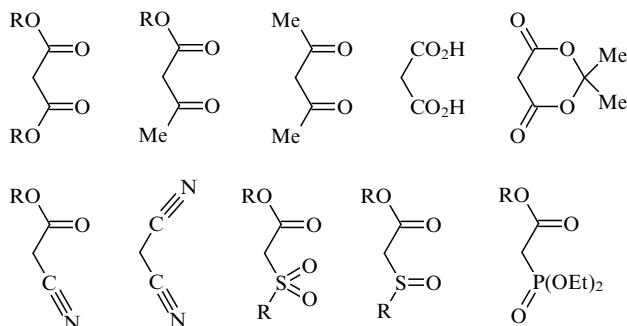


5. Реакция Кнёвенагеля

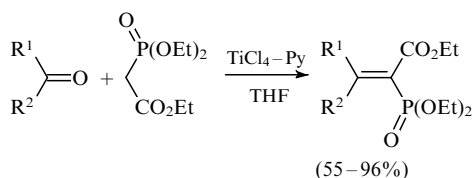
Как правило, взаимодействие альдегидов и кетонов с соединениями типа $(\text{EWG})_2\text{CH}_2$, содержащими активную метиленовую группу (1,3-дикетоны, 1,3-кетоэфиры, малонаты,

этилцианоацетат, малонитрил и др.), называют реакцией Кнёвенагеля,³ хотя это определение не является строгим.

В реакции Кнёвенагеля, помимо 1,3-дикарбонильных соединений,^{169, 170} широкое применение нашли алкилцианоацетаты,¹⁷¹ сульфонил-¹⁷² и сульфинилацетаты,¹⁷³ а также эфиры фосфоноксусной кислоты.¹⁷⁴

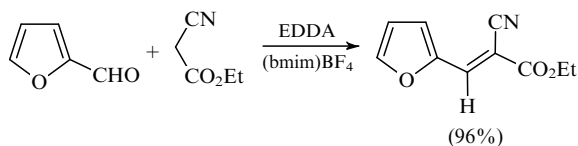


Для генерирования енолятов из соединений с двумя электроноакцепторными группами возможно применение более слабых оснований, чем в обычной альдольно-кетоновой конденсации: аминов, ацетатов, а также смеси TiCl_4 и пиридина.¹⁷⁴

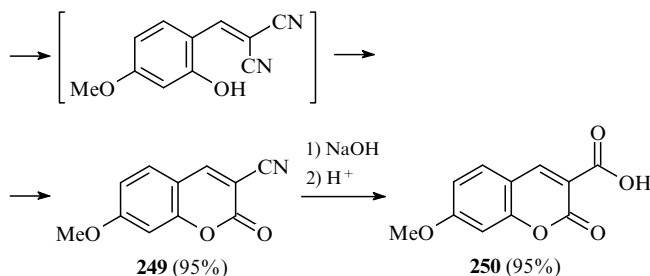
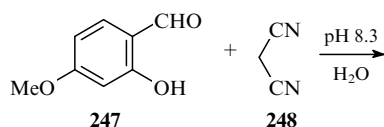


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}, \text{Ar}$.

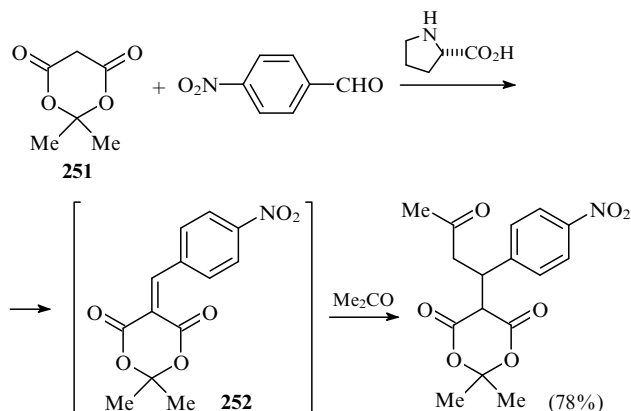
Одна из новейших модификаций реакции Кнёвенагеля состоит в использовании «ионных жидкостей» в качестве растворителей. Так, была исследована конденсация большого набора ароматических и алифатических карбонильных соединений с этилцианоацетатом, ацетилацетоном и ацетоксусным эфиром в растворе тетрафторбората 1-бутил-3-метилимидазолия ((bmim)BF₄), в качестве катализатора использовали диацетат этилендиаммония (EDDA).¹⁷³ Реакция протекает стереоспецифично с образованием *E*-изомеров алкенов, в большинстве случаев выход продуктов близок количественному.



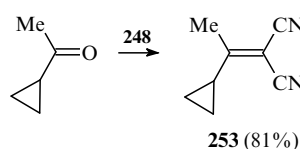
Конденсация салициловых альдегидов с кислотой Мельдрума или малоновой кислотой широко применяется в синтезе замещенных кумарин-3-карбоновых кислот.³ Новейшая модификация этой реакции состоит во взаимодействии салициловых альдегидов типа соединения **247** с малонитрилом **248** в гетерогенных условиях в присутствии водной щелочи или гидрокарбоната натрия.¹⁷⁵ Продуктом реакции является замещенный 3-цианокумарин **249**, последующий щелочной гидролиз которого приводит к производному 3-карбоксикумарина **250**. Обе стадии реакции протекают с высоким выходом.



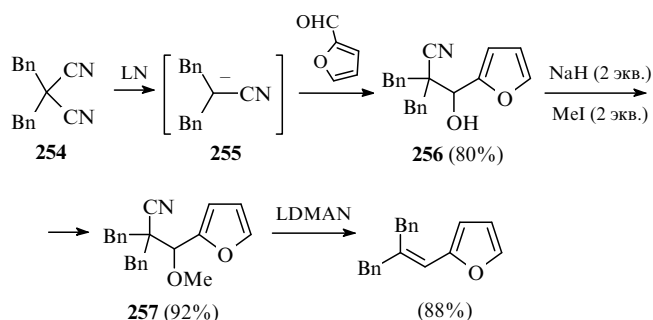
Была предложена трехкомпонентная реакция, представляющая собой конденсацию альдегидов с кислотой Мельдрума **251** в присутствии пролина в качестве катализатора и последующее присоединение по Михаэлю енолятов кетон к полученному аддукту **252**.¹⁷⁶ Таким образом, в данной реакции происходит создание двух C—C-связей.



Применению малонитрила **248** в органическом синтезе посвящены обзоры^{177–179}, его конденсация с карбонильными соединениями широко используется в синтезе алкилиден- и арилиденмалонитрилов. Например, таким способом получен циклопропилзамещенный динитрил **253**.



Наконец, можно отметить оригинальный метод олефинирования на основе восстановительного присоединения к карбонильной группе *гем*-динитрила **254**, легкодоступного в результате двойного алкилирования малонитрила.¹⁸⁰ При восстановлении *гем*-динитрила **254** нафталидом лития происходит потеря одной цианогруппы. Образующийся карбанион **255**, стабилизированный оставшейся цианогруппой, является эффективным нуклеофилом и способен взаимодействовать с широким кругом электрофилов, в том числе с карбонильными соединениями. Промежуточный β -гидроксинитрил **256** далее алкилируют по гидроксигруппе. Восстановительное элиминирование вицинальных алкокси- и цианофрагментов при обработке соединения **257** 1-(диметиламино)нафталидом лития приводит к соответствующему алкену. Таким образом, в данной схеме происходит потеря обеих цианогрупп. Следует отметить, что возможность синтеза тетразамещенных алкенов при использовании кетон является существенным достоинством этого метода.



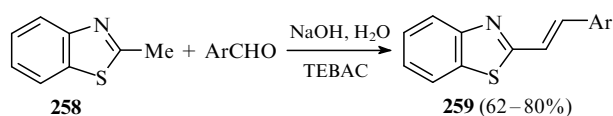
LN — нафталид лития;

LDMAN — 1-(диметиламино)нафталид лития.

6. Конденсация карбонильных соединений с другими СН-кислотами

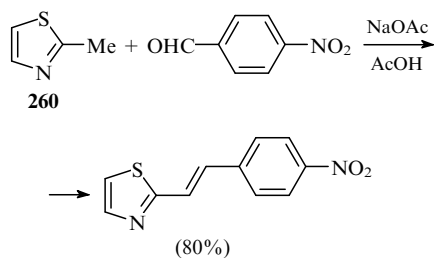
В качестве олефинирующих реагентов могут быть использованы карбанионы, стабилизированные электронодефицитной ароматической системой.^{2, 6, 181} Конденсацию соответствующих СН-кислот с ароматическими альдегидами в присутствии оснований применяют для получения несимметричных стирбенов или их гетероциклических аналогов.⁶ В качестве оснований, как правило, используют пиридин, пиперидин, алкоксиды щелочных металлов, реже щелочи.

Так, при взаимодействии ароматических альдегидов с 2-метилбензотиазолом **258** в присутствии водной щелочи и катализатора межфазного переноса образуются продукты олефинирования — 2-стирилбензотиазолы **259**.¹⁸¹

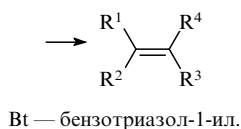
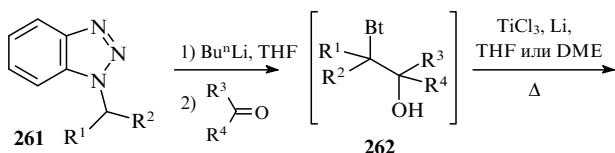


Ar = Ph, 2-ClC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄.

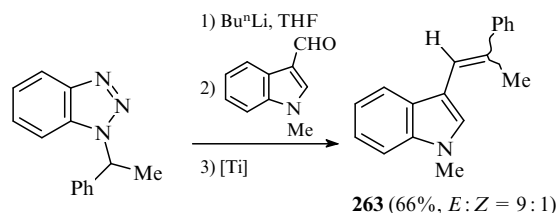
Для синтеза стирилтиазолов конденсацию проводят в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия.¹⁸² В данном случае возможность протонирования атома азота гетероциклического основания **260** повышает СН-кислотность метильной группы и способствует ее реакции с бензальдегидами. В качестве катализаторов могут быть использованы кислоты Льюиса (ZnCl₂) и протонные кислоты (HCl, H₃BO₃).



Для синтеза аллил- и бензилзамещенных алкенов Катрицкий с соавт. предложил использовать конденсацию карбонильных соединений с анионами *N*-алкилбензотриазолов **261**.^{80, 183, 184} Образующиеся в результате реакции спирты **262**, содержащие бензотриазольную систему, восстанавливаются соединениями низковалентного титана с образованием алкенов; при этом гетероциклическая система удаляется.

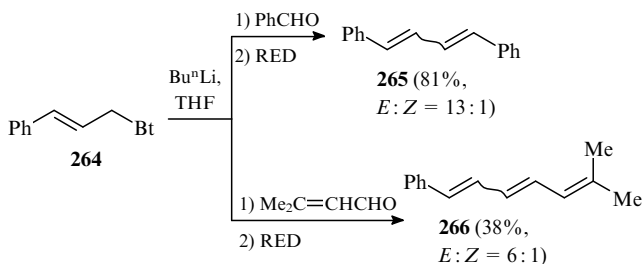


Реакция олефинирования протекает с хорошими выходами (53–81%) и высокой *E*-стереоселективностью, причем не только в случае 1,2-дизамещенных, но даже три- и тетразамещенных алкенов. Так, с хорошей стереоселективностью был получен тризамещенный алкен **263** — гетероциклический аналог стирбена.



В качестве карбонильных субстратов были использованы алифатические и ароматические альдегиды и кетоны, а также α,β-непредельные карбонильные соединения. Круг олефинирующих реагентов, к сожалению, ограничен *N*-аллильными и *N*-бензильными производными бензотриазола.

Данный подход применим в стереоселективном синтезе ряда сопряженных диенов, а также триенов.^{183, 184} Так, при использовании реагента **264** были получены сопряженный диен **265** и триен **266**.



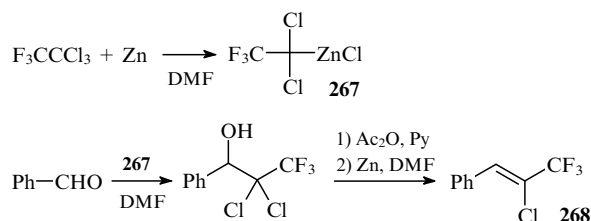
IV. Реагенты на основе переходных и непереходных металлов

Существует большое число методов олефинирования карбонильных соединений, в которых используют реагенты на основе металлов, прежде всего переходных.^{1, 3} В таких реакциях соединение металла практически всегда выступает в качестве восстановителя. Наиболее широкое применение нашли реагенты на основе титана, цинка и хрома.

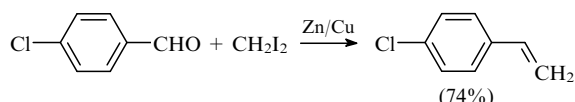
1. Реагенты на основе металлов ПВ группы

а. Реагенты на основе цинка

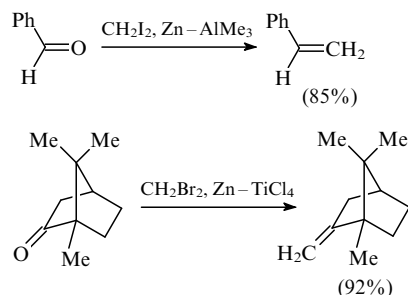
Восстановительное сочетание полигалогеналканов с карбонильными соединениями в присутствии цинка использовали для синтеза ряда галогензамещенных алкенов.^{185–187} Было показано, что при обработке цинка 1,1,1-трихлор-2,2,2-трифторэтаном образуется устойчивый цинкорганический реагент **267**, присоединение которого к ароматическим и алифатическим альдегидам приводит к соответствующим спиртам. Последние можно восстановить избытком цинка до трифторметилзамещенных алкенов. В случае бензальдегида выход продукта реакции **268** в расчете на три стадии составил 84%.^{186, 187}



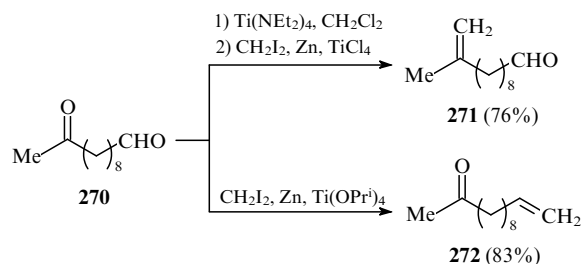
Для синтеза терминальных алкенов из ароматических альдегидов в качестве метилинующего реагента применяется иодистый метилен в присутствии цинк-медной пары.¹⁸⁸



Реакция Ошима – Ломбардо представляет собой метилирование карбонильных соединений дигалогенметанами (CH_2I_2 , CH_2Br_2) при участии системы $\text{Zn}-\text{TiCl}_4$ или $\text{Zn}-\text{AlMe}_3$.^{1, 189} Олефинирующим реагентом является *гем*-дицинкорганическое соединение типа $\text{HalZnCH}_2\text{ZnHal}$ (**269**, $\text{Hal} = \text{I, Br}$).

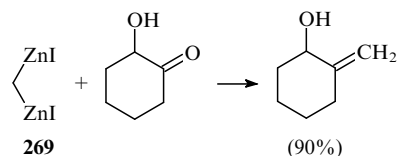


Следует отметить, что метилированию карбонильных групп в данной системе не мешают имеющиеся сложноэфирные и лактонные фрагменты.¹⁹⁰ Несомненным достоинством реакции Ошима – Ломбардо является возможность селективного метилирования альдегидной группы в присутствии кетогруппы и наоборот.¹⁹¹ Так, можно осуществить метилирование кетогруппы, не затрагивая альдегидную, предварительно обработав субстрат тетраakis(диэтиламино)-титаном (эта операция приводит к селективной защите альдегидной группы за счет комплексообразования). Хемоселективное метилирование альдегида в присутствии кетона может быть осуществлено с использованием изопропоксида титана или триметилалюминия. Такой подход был эффектно продемонстрирован на примере селективного метилирования как кето-, так и альдегидной групп кетоальдегида **270** с образованием изомерных оксоалкенов **271** и **272** соответственно.

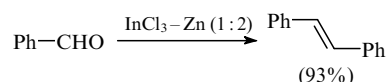


гем-Дицинкорганический реагент **269** ($\text{Hal} = \text{I}$) был использован для синтеза замещенных аллильных спиртов и аминов из α -гидрокси- и α -аминокетонов.¹⁹² По видимому, в данном случае имеет место координация гетероатома с цинком, облегчающая реакцию метилирования. Для мети-

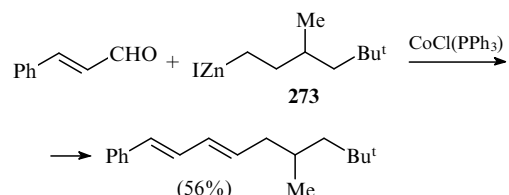
лирования субстратов, не содержащих таких заместителей в α -положении, требуется присутствие соли титана.



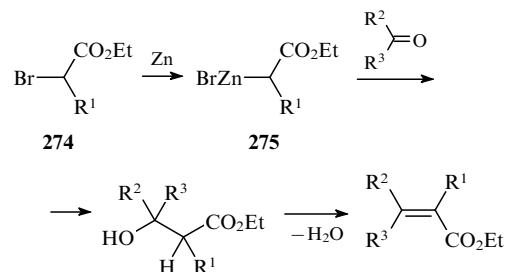
Восстановительное сочетание карбонильных соединений в присутствии системы InCl_3-Zn приводит к симметричным алкенам, причем реакция протекает стереоспецифично с образованием *E*-изомеров.¹⁹³ В качестве субстратов используются ароматические и алифатические альдегиды и кетоны. Данный процесс аналогичен реакции Мак-Мурри (раздел IV.3.a).



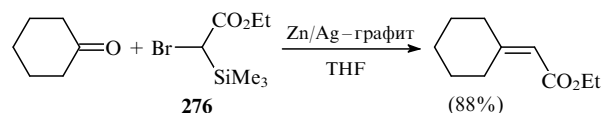
Для стереоселективного олефинирования ароматических и непредельных альдегидов применили цинкорганический реагент **273**. В присутствии комплекса кобальта(I) реакция протекает в мягких условиях и приводит к *E*-изомерам алкенов.¹⁹⁴



Реакция Реформатского представляет собой взаимодействие карбонильных соединений с α -галогензамещенными сложными эфирами **274** или их винилогами $\text{RCHHalCH}=\text{CHCO}_2\text{Et}$ в присутствии цинка.¹⁹⁵ На первой стадии происходит внедрение цинка по связи $\text{C}-\text{Hal}$ с образованием цинкорганического интермедиата **275** (реагент Реформатского), фактически представляющего собой снолья цинка. Промежуточно образующееся цинкорганическое соединение не выделяют. В случае алифатических карбонильных соединений продуктом реакции обычно является β -гидроксиэфир, однако его можно легко дегидратировать в α,β -непредельный сложный эфир. В случае ароматических альдегидов и кетонов дегидратация, как правило, происходит непосредственно в реакционной смеси.

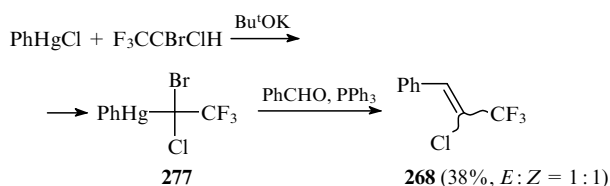


Известна¹⁹⁶ смешанная модификация реакций Реформатского и Петерсона с использованием α -галоген- α -триметилсилилацетата **276**. Применение данного реагента позволяет сразу получать алкены, минуя β -гидроксипроизводные.



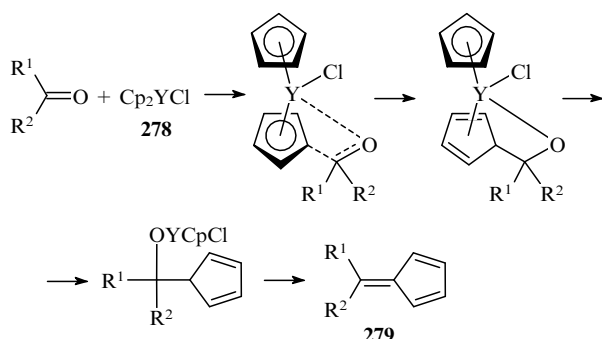
6. Реагенты на основе ртути

Предложен многостадийный метод синтеза трифторметилзамещенных алкенов **268** с использованием ртутьорганических реагентов в качестве источников CF_3 -группы.¹⁹⁷ Олефинирующим агентом служило ртутьорганическое соединение **277**, получаемое при взаимодействии хлорида фенилртути с галотаном CF_3CBrClH в присутствии *трет*-бутоксиды калия. Оказалось, что обработка бензальдегида реагентом **277** в присутствии трифенилфосфина приводит к смеси *E*- и *Z*-изомеров трифторметилзамещенного алкена **268** в равном соотношении. Невысокие выходы и токсичность соединений ртути делают данный метод достаточно неудобным для применения в синтетической практике.



2. Реагенты на основе металлов IIIB группы

При использовании в качестве олефинирующего реагента дициклопентадиенилхлорида иттрия **278** образуются фульвены **279**.¹⁹⁸ Таким образом, реагент **278** выступает в качестве синтетического эквивалента цикlopentadiенил-аниона. На первой стадии происходит координация иттрия по атому кислорода карбонильной группы. Последующее присоединение цикlopentadiенила к атому углерода и отщепление оксида иттрия приводит к фульвенам **279**. Как альдегиды, так и кетоны дают продукты реакции с высокими выходами (57–96%).

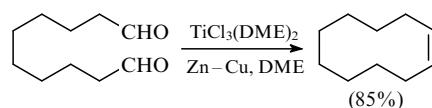
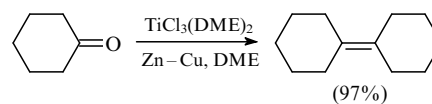


Cr — цикlopentadiенил.

3. Реагенты на основе металлов IVB группы

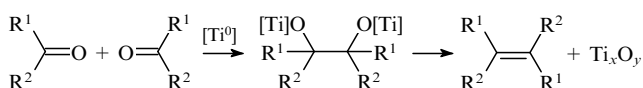
а. Реакция Мак-Мурри

Реакция Мак-Мурри — метод олефинирования карбонильных соединений в присутствии производных низковалентного титана — позволяет получать разнообразные алкены.¹ Движущей силой реакции является образование очень прочных связей Ti—O. В ходе реакции происходит восстановительная димеризация карбонильных соединений, приводящая к симметричным алкенам. Механизм этой реакции и ее синтетические приложения стали предметом интенсивного изучения, что отражено в обзорной литературе.^{30–35} В реакцию могут быть введены как альдегиды, так и кетоны. Димеризация ароматических альдегидов используется в качестве метода синтеза замещенных стильбенов.⁶



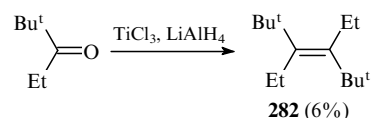
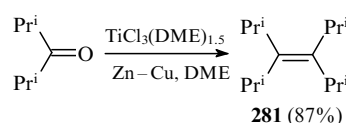
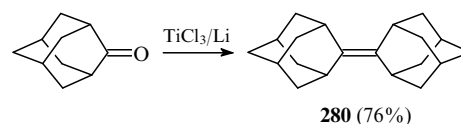
DME — 1,2-диметоксизтан.

Соединения титана, являющиеся восстановителями, могут быть получены *in situ* при восстановлении TiCl_4 или TiCl_3 цинком, цинк-медным сплавом, литийалюмогидридом, щелочными металлами. Предполагают, что в данных условиях образуется нульвалентный титан. Первая стадия реакции Мак-Мурри фактически представляет собой пинаконовую конденсацию, однако образующиеся *виц*-диолы подвергаются дальнейшему восстановлению до алкенов.

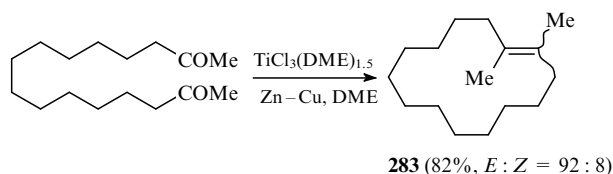


Функциональные группы, такие как нитрильная, амидная, эфирная, тозилная, в условиях реакции Мак-Мурри сохраняются.³⁰ Наличие в молекуле субстрата эпоксидного или *виц*-диольного фрагмента приводит к его восстановлению до алкена. Нитрогруппы, оксимы и сульфоксиды не выдерживают условий реакции Мак-Мурри и восстанавливаются.³⁰

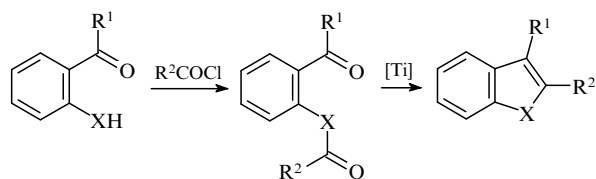
С помощью восстановительной димеризации по Мак-Мурри получен целый ряд весьма затрудненных алкенов, содержащих объемистые заместители, например адамантил-иденадамантан (**280**),³⁰ тетра(изопропил)этилен (**281**)¹⁹⁹ и даже диэтилд-*трет*-бутилэтилен (**282**).²⁰⁰ К сожалению, тетра-*трет*-бутилэтилен получить таким способом не удалось.³⁰



Восстановительную димеризацию дикарбонильных соединений используют как удобный метод синтеза циклических алкенов с размером цикла от 3 до 36.²⁰¹ Синтез средних и больших циклов из дикарбонильных соединений проводят методом высокого разбавления, замыкание цикла проходит с хорошими выходами и высокой стереоселективностью. В случае средних и больших циклов, как правило, образуются *E*-изомеры алкенов.¹⁹⁹ Так, по реакции Мак-Мурри был получен эндоциклический алкен **283**.

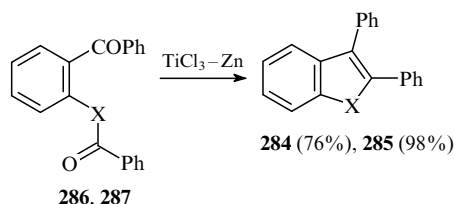


Несимметричные алкены синтезировать по реакции Мак-Мурри нецелесообразно, так как при димеризации смеси двух карбонильных соединений образуются все три возможных алкена. Однако проведение внутримолекулярного сочетания субстратов, содержащих неэквивалентные карбонильные группы, позволяет достаточно гладко получать несимметричные циклоалкены. Так, циклизация *o*-ациламино- или ацилгидроксизамещенных бензофенонов дает производные индола и бензофурана.²⁰²



X = O, NH, NAlk; R¹ = Alk, Ar; R² = H, Alk, Ar, OAlk, NAlk₂.

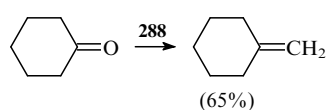
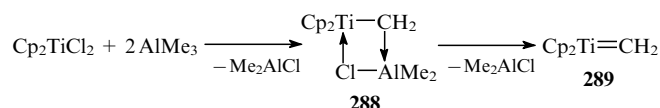
Применение реакции Мак-Мурри для синтеза замещенных фуранов **284** и индолов **285** из соединений **286**, **287** описано Фюрстнером с соавт.^{203, 204}



X = O (**284**, **286**); NH (**285**, **287**).

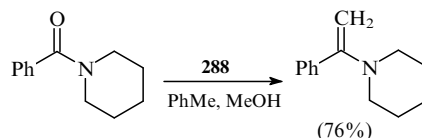
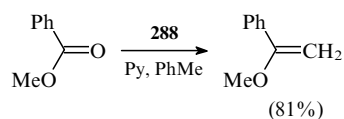
б. Реакция Теббе

В 1978 г. Теббе с соавт.²⁰⁵ предложил в качестве C₁-строительного блока металлациклобутановый реагент **288**, который получил широкое распространение в реакции олефинирования карбонильных соединений. Реагент Теббе получают *in situ* прибавлением коммерчески доступного титаноцендихлорида к триметилалюминию в толуоле.²⁰⁶ В условиях реакции олефинирования реагент **288** превращается в высокореакционноспособный метил-титаноценовый комплекс **289**. Было показано, что успеху реакции способствуют донорные лиганды, такие как ТГФ или пиридин, которые облегчают элиминирование кислоты Льюиса — Me₂AlCl — из цикла.²⁰⁷



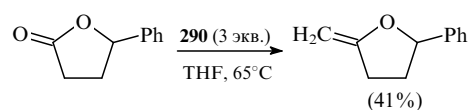
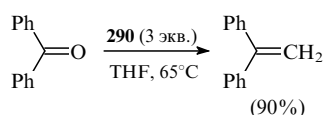
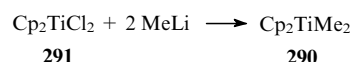
Наряду с альдегидами и кетонами в качестве карбонильного компонента могут быть использованы производные

карбоновых кислот — соответствующие сложные эфиры²⁰⁸ и амиды.²⁰⁹ Таким образом, реакция Теббе дает возможность получать виниловые эфиры и енамины.

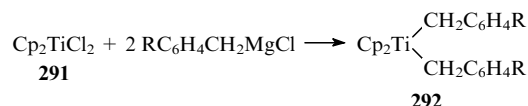


в. Диалкилтитаноцены

В 1990 г. Петасис с соавт.²¹⁰ предложил новый метилирующий реагент — диметилтитаноцен **290** — в качестве альтернативы реагенту Теббе. Достоинствами данного реагента являются его стабильность и доступность; кроме того, он не содержит алюминия. Реагент Петасиса готовят смешением титаноцендихлорида **291** с метиллитием. Область его синтетического применения практически совпадает с областью применения реагента Теббе.²¹¹

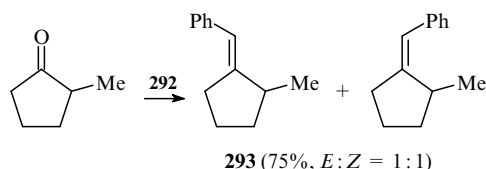


На основе титаноцендихлорида **291** разработано еще несколько олефинирующих реагентов.^{212, 213} Так, реакция комплекса **291** с замещенными бензилмагнийхлоридами приводит к дибензилтитаноценам **292**.

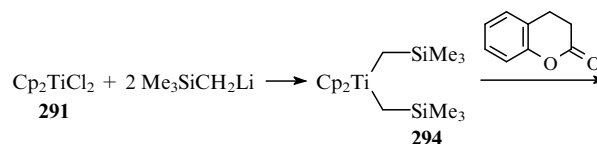


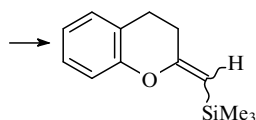
R = H, F, Cl, OMe.

При взаимодействии карбонильных соединений с реагентом **292** (R = H) образуются арилзамещенные алкены **293**.²¹² Недостатком данной реакции является низкая стереоселективность.



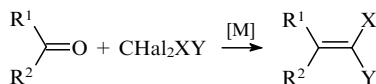
Взаимодействие кремнийсодержащего реагента **294**, полученного из титаноцендихлорида **291**, с карбонильными соединениями и производными карбоновых кислот приводит к винилсиланам **295**.^{213, 214}



295 (83%, *Z:E* = 2.5:1)

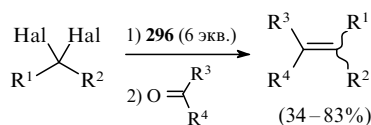
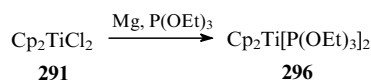
г. Другие реагенты на основе титана

Реакция восстановительного сочетания полигалогенсодержащих соединений CHal_2XY (Hal , X , Y = Cl , Br) с альдегидами и кетонами широко используется для синтеза различных замещенных олефинов.



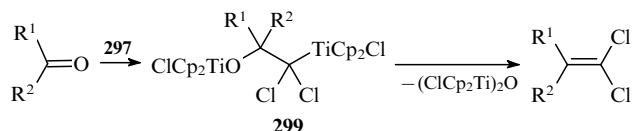
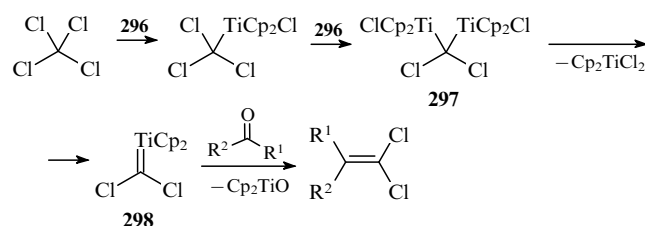
[M] — соединение металла-восстановителя в низших степенях окисления.

Так, описано олефинирование ароматических и алифатических альдегидов и кетонов *gem*-дигалогенсодержащими соединениями.^{215–217} В качестве восстановителя используют соединение титана **296**, получаемое *in situ* при восстановлении титаноцендихлорида **291** магнием в присутствии триэтилфосфита.

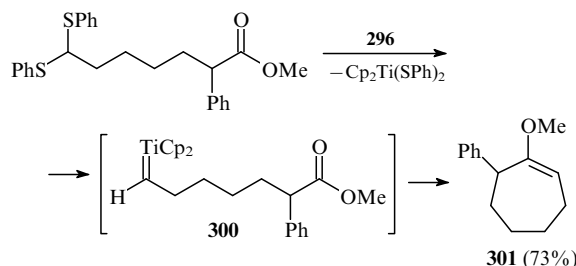


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Hal}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R}^3 = \text{Alk}$; $\text{R}^4 = \text{H}, \text{Alk}, \text{OAlk}$.

В качестве карбонильного компонента могут выступать алифатические и ароматические альдегиды и кетоны, а также сложные эфиры и лактоны. Это является несомненным достоинством реакции, так как позволяет синтезировать ациклические и циклические виниловые эфиры с различным типом замещения при двойной связи. В качестве полигалогеналканового компонента применяют дихлор- и дибромалканы, а также хлороформ и четыреххлористый углерод. Как правило, взаимодействие протекает стереоселективно, преимущественно образуется менее стерически затрудненный изомер алкена. Механизм реакции включает последовательное внедрение двух молекул соединения титана **296** по связи $\text{C}-\text{Hal}$ полигалогеналкана с образованием интермедиата **297**. Элиминирование молекулы Cp_2TiCl_2 приводит к титан-карбеновому комплексу **298**, который реагирует с карбонильным соединением, давая дихлоралкен. Образование дихлоралкенов может происходить и другим путем — через интермедиаты типа комплекса **299**, получаемые при присоединении титанорганического соединения **297** к карбонильной группе. Существенным недостатком данного метода является необходимость использования шести эквивалентов восстановителя — соединения **296**.

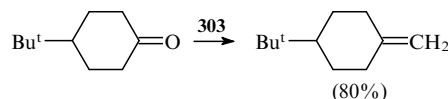
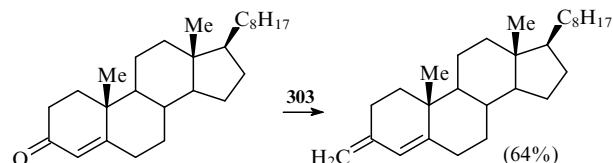
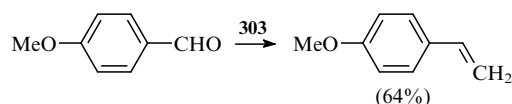
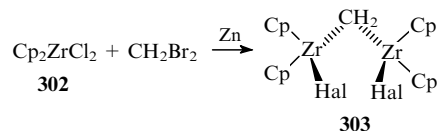


Использование для олефинирования системы дитиоацеталь — $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{P}(\text{OEt})_3]_2$ (**296**) также позволяет превращать карбонильные соединения в алкены.^{218, 219} Как в случае полигалогеналканов, ключевым интермедиатом реакции является титан-карбеновый комплекс. Примером данной реакции является внутримолекулярная циклизация титан-карбенового комплекса **300**, содержащего одновременно дитиоацетальный фрагмент и сложноэфирную группу, что приводит к циклическому виниловому эфиру **301**.²¹⁸

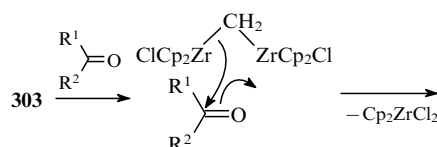


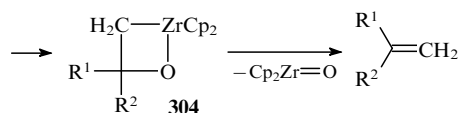
д. Реагенты на основе циркония

Взаимодействие цирконоцендихлорида **302** с дибромметаном в присутствии цинка приводит к метиленовому комплексу циркония **303**, который нашел применение в качестве метилинирующего реагента в синтезе терминальных алкенов.²²⁰ В качестве карбонильной компоненты были использованы алифатические, ароматические, а также α, β -непредельные альдегиды и кетоны.

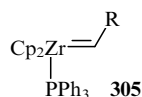


Предполагаемый механизм реакции включает координацию атома циркония по карбонильному атому кислорода и атаку нуклеофильного атома углерода на атом углерода карбонильной группы. Это взаимодействие приводит к металлаоксациклобутану **304**, последующее быстрое элиминирование оксида цирконоцена дает целевые алкены.²²⁰

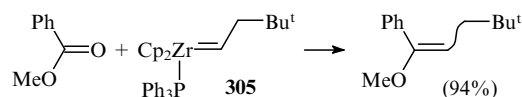
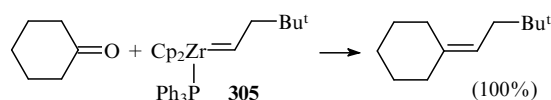




В качестве олефинирующих реагентов, позволяющих вводить более длинные углеродные фрагменты, были использованы алкилиденные комплексы циркония **305**.^{221, 222} В отличие от метиленового комплекса **303**, с их помощью можно синтезировать алкены не только из кетонов, но и из сложных эфиров, лактонов,²²² а также имидатов.²²³

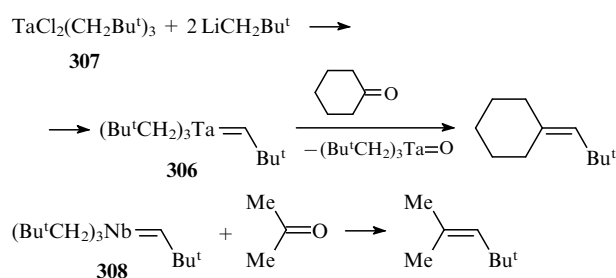


R = Buⁿ, Bu^s, CH₂Bu^t, cyclo-C₅H₁₁.



4. Реагенты на основе металлов VB группы

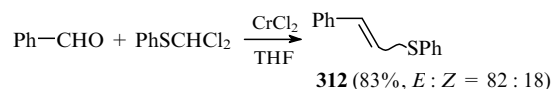
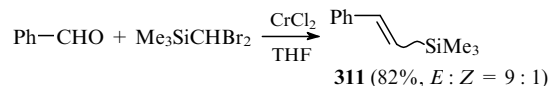
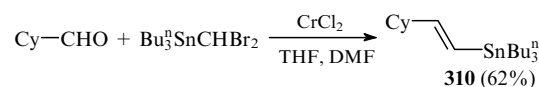
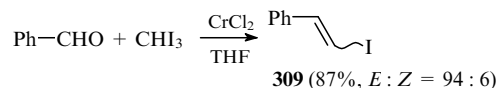
Алкилиденные комплексы ниобия и тантала — карбены Шрока — проявляют нуклеофильные свойства.^{223, 224} Было показано, что неопентилиденный комплекс тантала **306**, образующийся при восстановлении соединения **307** неопентилитием, можно применять в качестве реагента, позволяющего вводить неопентилиденную группу в широкий круг карбонильных соединений.²²⁵ В качестве карбонильного компонента реакции были использованы альдегиды, кетоны, амиды и сложные эфиры. Выход алкенов составлял 35–90%. Аналогичную реакционную способность проявляет неопентилиденный комплекс ниобия **308**.



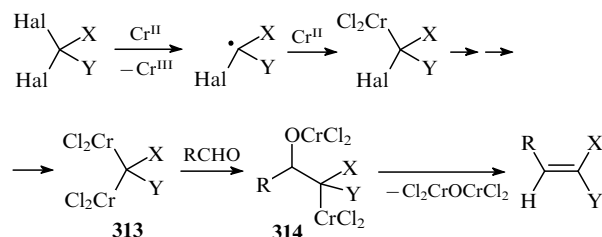
5. Реагенты на основе металлов VIB группы

а. Реагенты на основе хрома

Реакция восстановительного сочетания *гем*-дигалогенсодержащих соединений CNa₂XY с альдегидами в присутствии хлорида хрома(II) в качестве восстановителя широко используется для синтеза различных олефинов.¹ Найдено, что взаимодействие таких дигалогеналканов с альдегидами протекает стереоселективно; преимущественно образуется *E*-изомер алкена. В качестве олефинирующего компонента могут выступать различные замещенные дигалогеналканы, в том числе содержащие гетероатомы. Это позволяет получать винилгалогениды **309**,²²⁶ винилсиланы **310**,²²⁷ винилсиланы **311** и винилсульфиды **312**.²²⁸



Механизм реакции заключается в замещении двух атомов галогена на хром, что приводит к *гем*-дихроморганическим соединениям **313**, которые далее присоединяются к альдегиду. Последующее элиминирование соли хрома(III) из интермедиата **314** приводит к алкенам.^{1, 226, 229}

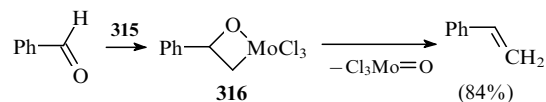
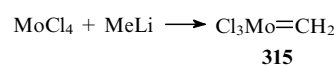


Hal = Cl, Br, I; X, Y = H, Alk, Hal, SR, SnAlk₃, SiAlk₃; R = Alk, Ar.

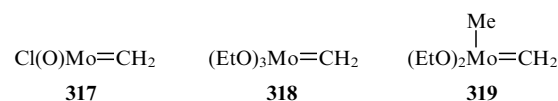
Несомненными достоинствами этого метода являются высокие выходы и высокая стереоселективность. К недостаткам реакции следует отнести необходимость использования шести эквивалентов восстановителя и проведения реакции в инертной атмосфере в абсолютных растворителях. Об олефинировании кетонов данным методом не сообщалось.

б. Реагенты на основе молибдена

Метиленовый комплекс молибдена Cl₃Mo=CH₂ (**315**), полученный при обработке хлорида молибдена(V) метиллитием, является очень мягким метилинирующим агентом. Он взаимодействует с альдегидами и кетонами с образованием терминальных алкенов с хорошими выходами.²³⁰



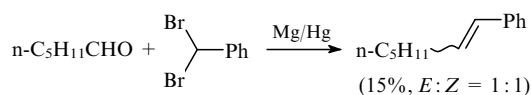
Авторы работы²³⁰ предположили, что метилинирование происходит через образование металлациклобутана **316**. Синтезировано семейство метилинирующих реагентов **317**–**319** на основе молибдена. Показано, что наиболее активными являются реагенты **315** и **317**.



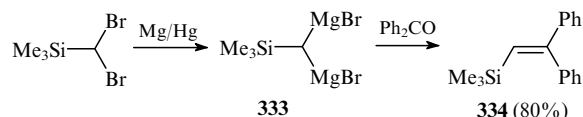
в. Реагенты на основе вольфрама

Вольфрам-карбеновые комплексы **320**–**322** являются удобными реагентами для синтеза стерически затрудненных, в том числе экзоциклических, алкенов.²³¹

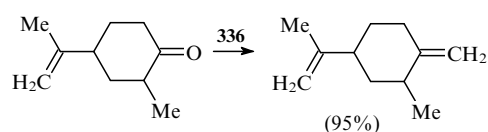
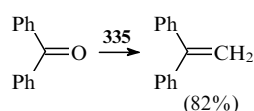
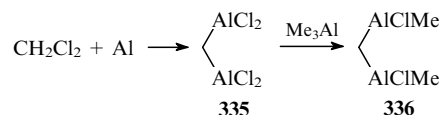
невысоким. Таким образом, этот метод можно применять только для введения метиленового фрагмента.²³⁶



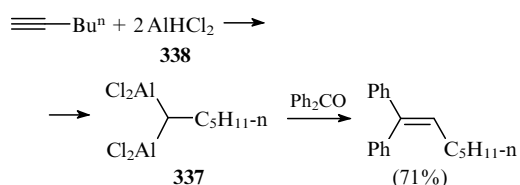
гем-Дималонийорганическое соединение **333**, содержащее триметилсилильную группу, было успешно использовано для синтеза 1,1-дифенил-2-триметилсилилэтилена **334** из бензофенона.²³⁷ Однако в реакции с циклогексаном ожидаемый продукт был получен с выходом всего лишь 13%.



На основе семейства *гем*-диалюминийорганических реагентов типа **335**, **336** разработан метод синтеза терминальных алкенов из кетонов, в том числе легко снотлизующихся.²³⁸ Реагент **335** получен кипячением алюминиевого порошка в хлористом метиле в присутствии каталитических количеств CH_2Br_2 в качестве инициатора.



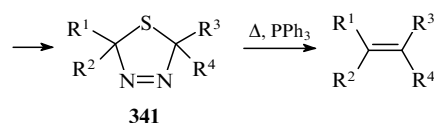
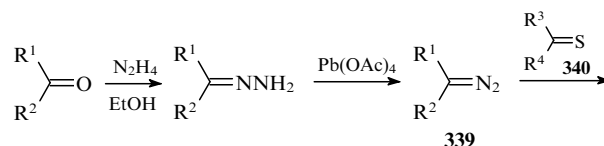
1,1-Бис(дихлороалюмино)гексан (**337**), полученный присоединением двух молекул дихлоралана **338** к гекс-1-ину, использован для синтеза нетерминальных алкенов из ароматических кетонов.^{39, 238}



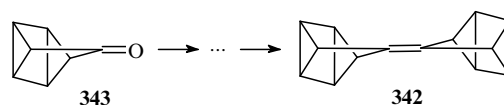
V. Другие методы олефинирования

1. Реакция Бартон–Келлога

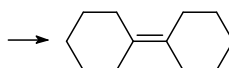
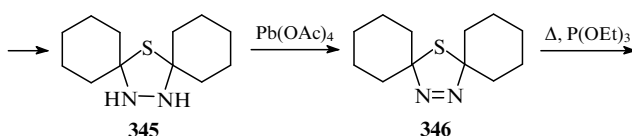
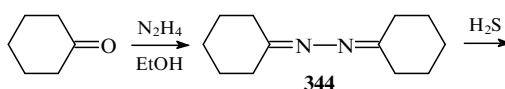
Олефинирование по Бартону–Келлогу представляет собой конденсацию диазосоединений **339** с тиокарбонильными производными **340**, приводящую к тиадиазолидам **341**, последующее нагревание которых в присутствии трифенилфосфина дает алкены.²³⁹ Реакцию Бартон–Келлога можно рассматривать как восстановительное сдвигание двух различных карбонильных соединений, поскольку диазосоединения **339** получают окислением гидразонов.



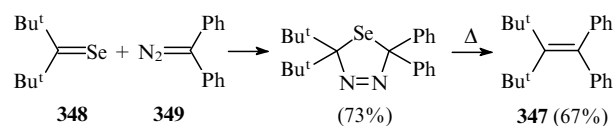
Реакция Бартон–Келлога нашла применение в синтезе пространственно затрудненных алкенов. Так, би(квадрициклиден) **342** получен из кетона **343** с использованием аналогичной последовательности реакций.⁷



Известна модификация реакции Бартон–Келлога, в которой карбонильное соединение превращают в симметричный азин **344**.^{240, 241} Последующая циклизация при обработке сероводородом приводит к тиадиазолидину **345**, который далее окисляется тетраацетатом свинца до тиадиазолина **346**. В результате термического расщепления соединения **346** с одновременной десульфуризацией триэтилфосфитом образуется симметричный алкен.

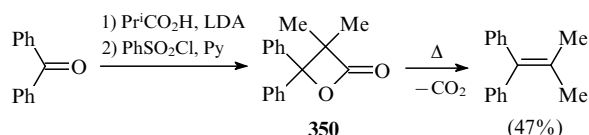


Для синтеза пространственно затрудненных алкенов эффективным оказался метод с использованием селенокарбонильных соединений.^{7, 24} Так, 2,2-ди-*т*-бутил-1,1-дифенилэтилен (**347**) был получен из ди-*т*-бутилселона **348** и дифенилдиазометана **349**.²⁴



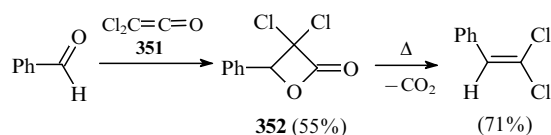
2. Термическое расщепление β-лактонов

Термическое расщепление β-лактонов **350** является удобным методом получения алкенов, содержащих при двойной связи алкильные и арильные заместители.²⁴² Соответствующие лактоны образуются при циклизации β-гидроксикислот под действием бензолсульфохлаорида в присутствии пиридина, а β-гидроксикислоты в свою очередь получают либо конденсацией дилитиевых солей карбоновых кислот с альдегидами и кетонами, либо по реакции Реформатского. Термолиз β-лактонов при 140–160°C дает соответствующие алкены с выходами от средних до количественных.



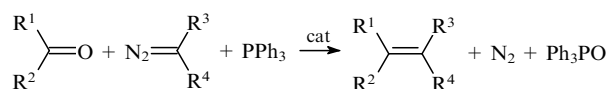
Образование алкенов из β -гидроксикислот иногда может происходить *in situ* уже на стадии получения лактонов. Показано, что при небольшом нагревании (45–55°C) в присутствии пиридина циклизация β -гидроксикислот сопровождается одновременным декарбоксилированием лактонов, причем получаются почти исключительно *E*-стереоизомеры алкенов. Так как циклизация β -гидроксикислот происходит с образованием наименее стерически затрудненных лактонов, то *цис*-элиминирование диоксида углерода приводит к наименее затрудненным алкенам.

Предложен двухстадийный метод синтеза дихлорстиролов из соответствующих альдегидов.²⁴³ На первой стадии происходит [2+2]-циклоприсоединение дихлоркетена **351** к альдегиду. Лактон **352** подвергается термическому декарбоксилированию, в результате чего образуется соответствующий дихлорстирол. Выходы на первой стадии составляют 29–83%, на второй — 23–86%. В случае альдегидов, содержащих электроноакцепторные заместители, выходы выше, чем в случае альдегидов с донорными группами.



3. Олефинирование карбонильных соединений диазоалканами в присутствии металлокомплексных катализаторов

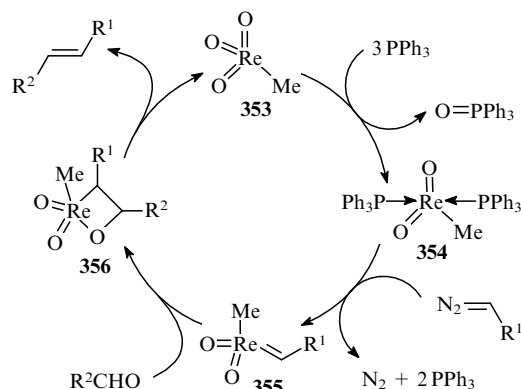
Разработан метод олефинирования карбонильных соединений стабильными диазоалканами в присутствии стехиометрических количеств трифенилфосфина и при катализе металлокомплексами на основе рения,^{244–251} рутения,^{252,253} родия,²⁵³ железа,^{254–258} кобальта²⁵⁹ и молибдена.²⁶⁰



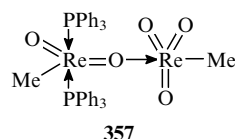
В этой реакции, являющейся аналогом реакции Виттига, не требуются сильные основания для приготовления илидов фосфора.²⁵³ В большинстве случаев илиды получают из стабильных диазоалканов, содержащих электроноакцепторную группу, хотя применяли также триметилсилилдиазометан.²⁵³ Необходимость использования стабильных диазосоединений и стехиометрических количеств трифенилфосфина накладывает ограничения на область синтетического применения данной реакции.

В этом варианте олефинирования наиболее широкое применение нашли катализаторы на основе рения, например метилтриоксорений (**353**).^{244,245} Так, описано²⁴⁵ олефинирование карбонильных соединений при обработке их этилдиазоацетатом или этилдиазомалонатом в присутствии эквимолярных количеств трифенилфосфина и каталитических количеств MeReO_3 . В отсутствие катализатора олефинирование не идет, а диазосоединение и альдегид реагируют с образованием несимметричного азина. Показано,²⁴⁶ что в качестве истинного катализатора выступает соединение рения(V) **354**, образующееся при восстановлении метилтриоксорения трифенилфосфином. Авторы предполагают, что реакция проходит через стадию образования рений-карбенового комплекса **355** в качестве ключевого

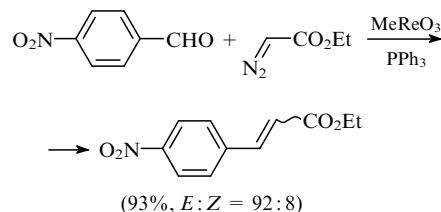
интермедиата.^{245,246} Последующее [2+2]-циклоприсоединение карбонильной группы к карбеновому комплексу **355** приводит к металлациклобутану **356**, распад которого дает алкен.



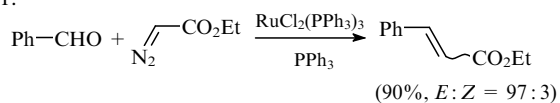
В качестве катализатора может быть использован бидерный комплекс рения(VII)–рения(V) **357**, образующийся при взаимодействии метилтриоксорения с трифенилфосфином,²⁴⁶ а также η^2 -алкиновый комплекс метилдиоксорения.²⁴⁸



Этим способом синтезированы эфиры α,β -непредельных кислот, при этом в качестве карбонильной компоненты использованы алифатические, ароматические и α,β -непредельные альдегиды, а также циклические кетоны. Реакция протекает с высокими выходами (80–97%), преимущественно образуются *E*-изомеры алкенов. В случае ароматических альдегидов наличие электроноакцепторных заместителей в *пара*-положении по отношению к карбонильной группе способствует протеканию реакции.

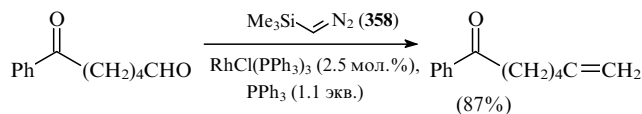


Еще одним удобным катализатором для олефинирования альдегидов этилдиазоацетатом в присутствии трифенилфосфина является рутениевый комплекс $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.²⁵² Авторы не приводят механизм реакции, однако предполагают образование рутений-карбенового комплекса. Стереоселективность реакции высокая как в случае алифатических, так и ароматических субстратов; соотношение *E*- и *Z*-изомеров эфиров α,β -непредельных кислот составляет не менее 9:1.

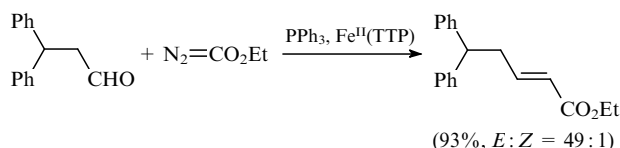


Для метилирования альдегидов предложено использовать триметилсилилдиазометан (**358**) в присутствии эквимолярных количеств трифенилфосфина.²⁵³ В результате исследования каталитической активности ряда комплексов на основе родия и рутения в качестве оптимального катализатора был выбран катализатор Уилкинсона — $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$. Оказалось, что данный метод применим для синтеза терми-

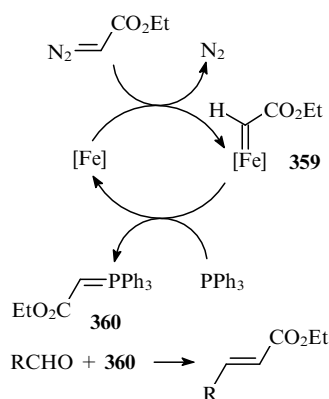
нальных алкенов из разнообразных альдегидов. Реакции не мешают различные функциональные и защитные группы. Следует отметить, что кетогруппа в субстрате не затрагивается в ходе реакции. Выходы алкенов составляют 60–98%.



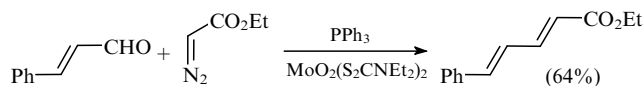
С очень высокой *trans*-стереоселективностью и близкими к количественным выходами протекает олефинирование альдегидов этилдиазоацетатом в присутствии комплекса железа(II) с тетра(*n*-толил)порфирином (Fe^{II} (TTP)).²⁵⁴



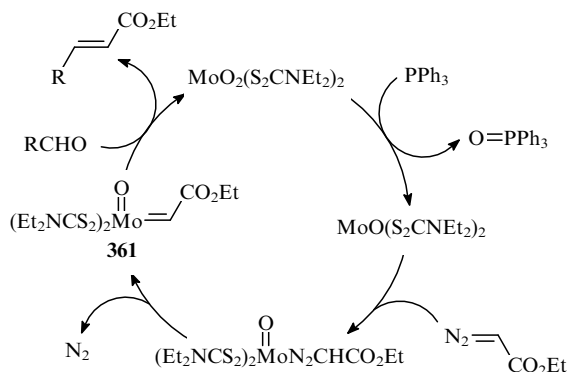
Авторы²⁵⁴ предполагают, что механизм этой реакции включает образование карбенового комплекса железа **359**, который далее участвует в переносе карбена на трифенилфосфин, что приводит к генерированию иллада **360**. Стадия собственно олефинирования не входит в каталитический цикл.



Подобную реакцию олефинирования катализирует комплекс молибдена $\text{MoO}_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$.²⁶⁰ Реакция протекает с высокой стереоселективностью, однако выходы соответствующих алкенов несколько ниже, чем при катализе другими металлами. В качестве карбонильной компоненты использованы ароматические, алифатические и α,β -ненасыщенные альдегиды.

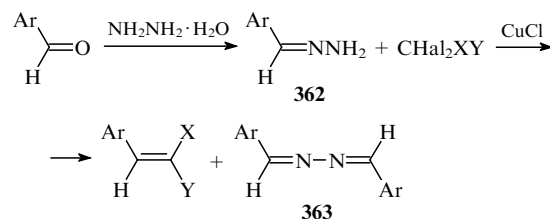


Механизм реакции включает образование молибден-карбенового комплекса **361**, который выступает в качестве олефинирующего реагента.



4. Каталитическое олефинирование гидразонов

В 1999 г. была открыта принципиально новая реакция, позволяющая осуществлять каталитическое олефинирование гидразонов карбонильных соединений.²⁶¹ Найдено, что при взаимодействии *N*-незамещенных гидразонов ароматических альдегидов **362** с *gem*-дигалогенсодержащими соединениями CHAl_2XY в присутствии каталитических количеств хлорида меди(I) образуются замещенные алкены. В качестве побочных продуктов превращения гидразонов получают симметричные азины карбонильных соединений **363**, реакция сопровождается выделением азота. Таким образом, в ходе реакции происходит создание новой двойной углерод-углеродной связи.

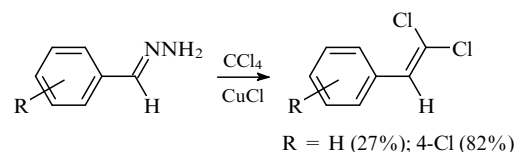


$\text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4; \text{Hal}, \text{X}, \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}.$

Так как гидразоны являются легкодоступными соединениями, данная реакция может быть использована в качестве простого двухстадийного метода синтеза алкенов из карбонильных соединений.

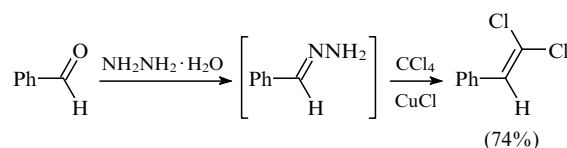
Кроме солей меди, окисление гидразонов тетрахлорметаном катализируют соли других переходных металлов, таких как серебро, лантан, титан, марганец, кобальт, родий, палладий, платина. Однако наибольшие выходы алкенов достигаются в присутствии CuCl .

На основе этой реакции разработаны новые методы синтеза различных замещенных алкенов. Так, использование CCl_4 в качестве олефинирующего реагента позволяет синтезировать соответствующие дихлоралкены.²⁶²



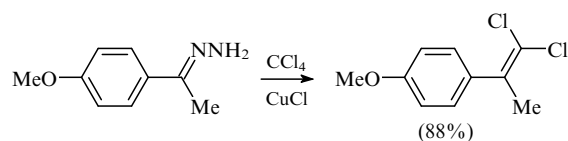
Субстраты, содержащие в ароматическом ядре акцепторные заместители, такие как хлор, бром, нитро- и цианогруппы, превращаются в β,β -дихлорстиролы с высокими выходами. В случае гидразонов, содержащих донорные заместители, а также гидразона бензальдегида выход дихлоралкенов снижается. Основной причиной низкого выхода дихлорстиролов в случае донорных субстратов является малая стабильность соответствующих гидразонов.

Разработана упрощенная методика получения дихлоролефинов непосредственно из альдегидов в одном реакторе без промежуточного выделения гидразона.²⁶³ Эта модификация позволяет избежать стадий получения и очистки гидразонов. Кроме того, в случае донорных субстратов выходы дихлоралкенов существенно увеличиваются.

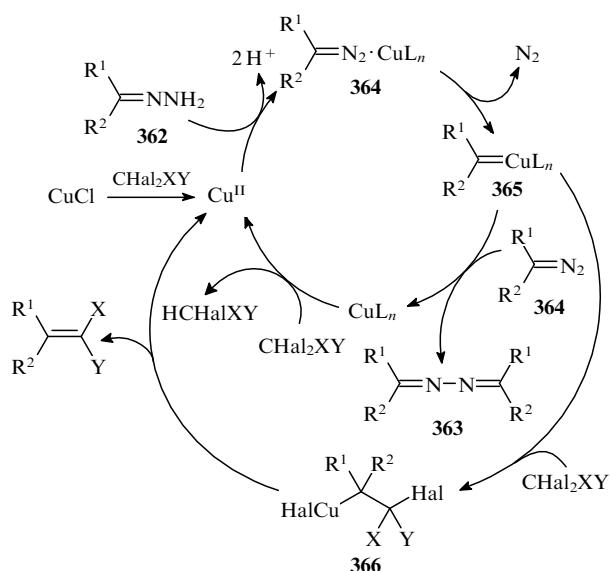


Область синтетического применения реакции каталитического олефинирования не ограничивается гидразонами ароматических альдегидов, гидразоны арилалкилкетонов

могут быть превращены в тетразамещенные алкены с хорошими выходами.²⁶⁴

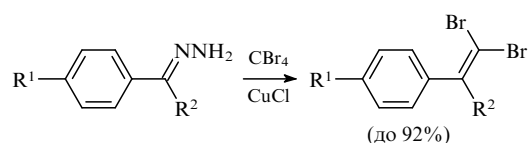


Предложен механизм реакции, описывающий ее каталитический цикл.^{265–267} На первой стадии происходит окисление гидразонов **362** до соответствующих диазоалканов **364** медью(II), которая образуется при окислении CuCl полигалогеналканами. Диазосоединения **364** далее претерпевают катализируемый медью распад с образованием медь-карбенового комплекса **365**, который является ключевым интермедиатом реакции олефинирования. Дальнейшее превращение комплекса **365** может протекать двумя путями. Его взаимодействие с полигалогеналканами приводит к алкенам и регенерации катализатора — Cu^{II} (внешний цикл). Эта реакция проходит через окислительное присоединение меди по связи $\text{C}-\text{Hal}$ и образование медьорганического интермедиата **366**. Побочная реакция образования азинов **363** происходит при взаимодействии комплекса **365** со второй молекулой диазоалкана **364** (внутренний цикл).

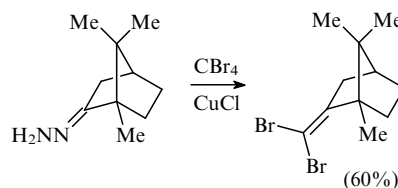


Одним из достоинств данной реакции является то, что для синтеза алкенов из карбонильных соединений не надо применять внешние восстановители, так как восстановителем фактически является гидразин.

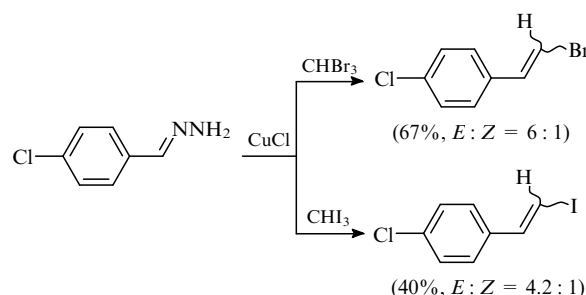
Наряду с CCl_4 в качестве олефинирующего реагента могут быть использованы другие полигалогеналканы, причем варьирование последних позволяет синтезировать различные типы алкенов. В частности, при использовании в качестве олефинирующего реагента CBr_4 гидразоны карбонильных соединений превращаются в соответствующие дибромалкены.^{264, 268, 269}



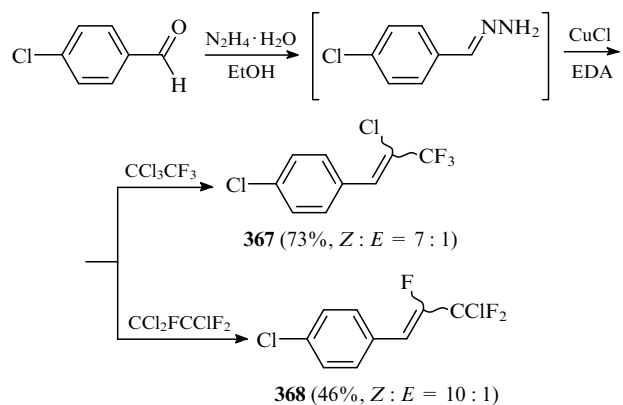
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{MeO}, \text{Br}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Et}.$



В случае тригалогенметанов (галоформов) реакция с гидразонами приводит к моногалогеналкенам. При взаимодействии гидразонов ароматических альдегидов с CHBr_3 стереоселективно образуются β -бромстиролы (преимущественно *E*-изомеры).²⁷⁰ Аналогичным образом протекает реакция гидразонов с иодоформом. В этом случае продуктами реакции являются соответствующие винилиодиды.²⁷¹

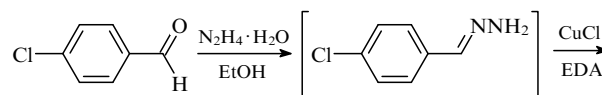


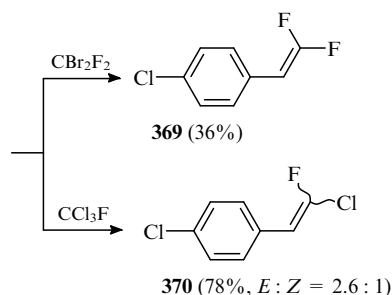
При использовании в качестве олефинирующих реагентов фторхлоралканов (фреонов) получают фторсодержащие алкены. Так, взаимодействие приготовленных *in situ* гидразонов ароматических альдегидов с фреонами $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ и CCl_3CF_3 дает фторсодержащие алкены **367** и **368**²⁷² (преимущественно менее стерически затрудненные *Z*-изомеры). Стереоселективность реакции достаточно высока, причем соотношение изомеров связано с природой ароматической системы и положением заместителей в бензольном ядре. Так, в случае донорных субстратов стереоселективность реакции увеличивается, тогда как в случае субстратов с акцепторными группами она снижается.



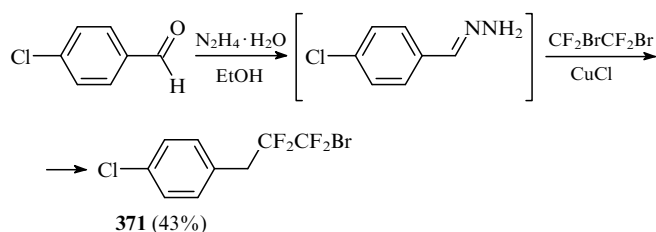
EDA — 1,2-этилендиамин.

В качестве фторсодержащих C_1 -строительных блоков в реакции каталитического олефинирования использованы дибромдиформетан и трихлорфторметан, что позволило синтезировать соответствующие *гем*-дифторстиролы **369** (см.²⁷³) и хлорфторстиролы **370**.²⁷⁴

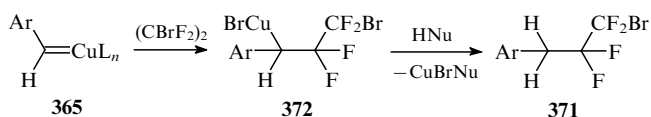




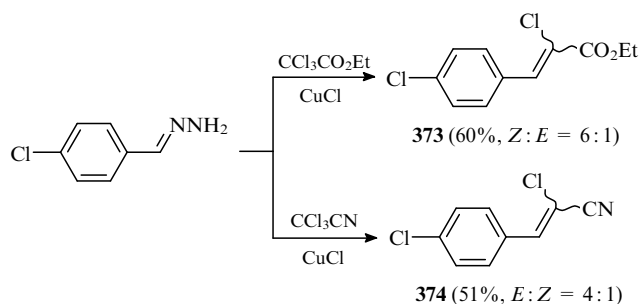
При использовании дибромтетрафторэтана $\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$ непредельные соединения не образуются, а продуктами реакции оказываются соответствующие арилбромтетрафторпропаны **371**.



Показано, что аномальное протекание реакции в этом случае связано с высокой прочностью связи C—F. При взаимодействии медь-карбенового комплекса **365** с $\text{CBrF}_2\text{CBrF}_2$ образуется соответствующий медь-органический интермедиат **372**, элиминирование CuBrF из которого является маловероятным, поэтому получается только насыщенное соединение **371**.



Для получения функционально замещенных непредельных соединений использованы такие полигалогенсодержащие реагенты, как $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{Et}$ и CCl_3CN . Так, при взаимодействии гидразонов с этилтрихлоранетатом образуются эфиры α -хлоркоричных кислот **373**,²⁷⁵ а с трихлор-ацетонитрилом — α -хлорнитрилы **374**.²⁷⁶



VI. Заключение

Обзор литературы показывает, что в настоящее время существует большое число методов олефинирования карбонильных соединений, которые различаются природой олефинирующего реагента, условиями проведения реакции, типами карбонильных субстратов и, соответственно, типами получаемых непредельных соединений.

Следует отметить, что корректное сопоставление эффективности различных методов олефинирования является достаточно трудным — многие экзотические методы не

нашли широкого применения как в силу дороговизны и малой доступности соответствующих реагентов, так и в силу присущей химикам-синтетикам некоторой инерционности мышления. Тем не менее данный обзор дает представление как о богатстве арсенала, так и о бурном развитии данной области синтетической органической химии.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-32052а).

Литература

1. *Preparation of Alkenes*. (Ed. J.M.J.Williams). Oxford University Press, Oxford, 1996
2. *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 1*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1999
3. *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 2*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1999
4. K.C.Nicolaou, E.J.Sorensen. *Classics in Total Synthesis*. VCH, New York, 1996
5. R.C.Larock. *Comprehensive Organic Transformations: a Guide to Functional Group Preparations*. VCH, New York, 1989
6. K.B.Becker. *Synthesis*, 341 (1983)
7. Б.М.Лерман. *Успехи химии*, **64**, 3 (1995)
8. Г.В.Крышталь, Э.П.Серебряков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1867 (1995)
9. А.А.Васильев, Э.П.Серебряков. *Успехи химии*, **70**, 830 (2001)
10. А.Пелтер. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1177 (1993)
11. T.-H.Chan. *Acc. Chem. Res.*, **10**, 442 (1977)
12. W.P.Weber. *Silicon Reagents for Organic Synthesis*. Springer-Verlag, Berlin, 1983
13. D.J.Ager. *Synthesis*, 384 (1984)
14. D.J.Ager. *Org. React.*, **38**, 1 (1990)
15. L.F.van Staden, D.Gravestock, D.J.Ager. *Chem. Soc. Rev.*, **31**, 195 (2002)
16. P.J.Murphy, J.Brennan. *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 1 (1988)
17. B.E.Maryanoff, A.B.Reitz. *Chem. Rev.*, **89**, 863 (1989)
18. A.W.Johnson. *Ylides and Imines of Phosphorus*. Wiley, New York, 1993
19. T.Rein, T.M.Pedersen. *Synthesis*, 579 (2002)
20. D.J.Burton, Z.-Y.Yang, W.Qiu. *Chem. Rev.*, **96**, 1641 (1996)
21. D.J.Burton. *J. Fluorine Chem.*, **100**, 177 (1999)
22. J.Boutagy, R.Thomas. *Chem. Rev.*, **74**, 87 (1974)
23. C.Nájera, M.Yus. *Tetrahedron*, **55**, 10547 (1999)
24. *Organoselenium Chemistry*. (Ed. T.G.Back). Oxford University Press, New York, 1999
25. Д.Джонсон. *Реакция Перкина*. В кн. *Органические реакции. Т. 1*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1953. С. 267
26. В кн. *Химия нитро- и нитрозогрупп. Т. 2*. (Под ред. Г.Фойера). Мир, Москва, 1973. С. 63
27. A.G.M.Barrett, G.G.Graboski. *Chem. Rev.*, **86**, 751 (1986)
28. A.G.M.Barrett. *Chem. Soc. Rev.*, **20**, 95 (1991)
29. F.A.Luzzio. *Tetrahedron*, **57**, 915 (2001)
30. J.E.McMurry. *Chem. Rev.*, **89**, 1513 (1989)
31. J.E.McMurry. *Acc. Chem. Res.*, **7**, 281 (1974)
32. D.Lenoir. *Synthesis*, 883 (1989)
33. J.E.McMurry. *Acc. Chem. Res.*, **16**, 405 (1983)
34. A.Fürstner, B.Bogdanovic. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2442 (1996)
35. M.Ephritikhine. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2549 (1998)
36. А.Гордон, Р.Форд. В кн. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976. С. 96
37. Д.Эмсли. *Элементы*. Мир, Москва, 1993
38. Д.Джонсон. В кн. *Термодинамические аспекты неорганической химии*. Мир, Москва, 1985. С. 242
39. I.Marek, J.-F.Normant. *Chem. Rev.*, **96**, 3241 (1996)
40. G.Cainelli, G.Dal Bello, G. Zubiani. *Tetrahedron Lett.*, **7**, 4315 (1966)
41. A.Mendoza, D.S.Matteson. *J. Org. Chem.*, **44**, 1352 (1979)
42. A.Pelter, B.Singaram, J.W.Wilson. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 635 (1983)

43. A.Pelter, D.Buss, E.Colclough, B.Singaram. *Tetrahedron*, **49**, 7077 (1993)
44. A.Pelter, B.Singaram, L.Warren, W.Wilson. *Tetrahedron*, **49**, 2965 (1993)
45. M.Sakai, S.Saito, G.Kanai, A.Suzuki, N.Miyaura. *Tetrahedron*, **52**, 915 (1996)
46. D.J.Peterson. *J. Org. Chem.*, **33**, 780 (1968)
47. P.F.Hudrlik, D.J.Peterson. *Tetrahedron Lett.*, **15**, 1133 (1974)
48. P.F.Hudrlik, D.J.Peterson. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1464 (1975)
49. T.Kauffmann, R.Konig, C.Pahde, A.Tannert. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 5031 (1981)
50. C.R.Johnson, B.D.Tait. *J. Org. Chem.*, **52**, 281 (1987)
51. T.Imamoto. *Pure Appl. Chem.*, **62**, 747 (1990)
52. M.B.Gillies, J.E.Tonder, D.Tanner, P.-O.Norrby. *J. Org. Chem.*, **67**, 7378 (2002)
53. W.Adam, C.M.Ortega-Schulte. *Synlett*, 414 (2003)
54. H.Gilman, R.A.Tomasi. *J. Org. Chem.*, **27**, 3647 (1962)
55. F.A.Carey, A.S.Court. *J. Org. Chem.*, **37**, 939 (1972)
56. N.Asakura, Y.Usuki, H.Iio. *J. Fluorine Chem.*, **124**, 81 (2003)
57. A.I.Meyers, G.E.Jagdmann. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 877 (1982)
58. A.L.Meyers, P.D.Edwards, T.R.Bailey, G.E.Jagdmann. *J. Org. Chem.*, **50**, 1019 (1985)
59. M.Bellassoued, A.Majidi. *J. Org. Chem.*, **58**, 2517 (1993)
60. S.Kojima, H.Inai, T.Hidaka, T.Fukuzaki, K.Ohkata. *J. Org. Chem.*, **67**, 4093 (2002)
61. T.Murai, A.Fujishima, C.Iwamoto, S.Kato. *J. Org. Chem.*, **68**, 7979 (2003)
62. C.Palomo, J.M.Aizpuru, M.Legido, J.P.Picard, J.Dunogues, T.Constantieux. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 3903 (1992)
63. T.F.Bates, S.A.Dandekar, J.J.Longlet, R.D.Thomas. *J. Organomet. Chem.*, **625**, 13 (2001)
64. S.Inoue, Y.Sato. *J. Org. Chem.*, **56**, 347 (1991)
65. T.Kauffmann, R.Kriegesmann, A.Woltermann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 862 (1977)
66. T.Kauffmann, R.Kriegesmann, A.Hamsen. *Chem. Ber.*, **115**, 1818 (1982)
67. T.Kauffmann, R.Konig, R.Kriegesmann, M.Wensing. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 641 (1984)
68. H.Tanaka, S.Yamashita, M.Yamanoue, S.Torii. *J. Org. Chem.*, **54**, 444 (1989)
69. U.Schollkopf, F.Gerhart. *Angew. Chem.*, **80**, 842 (1968)
70. K.C.Nicolaou, M.W.Harter, J.L.Gunzner, A.Nadin. *Liebigs Ann. Chem.*, 1283 (1997)
71. F.Mari, P.M.Lahti, W.E.McEwen. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 813 (1992)
72. H.Yamataka, S.Nagase. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7530 (1998)
73. M.G.Kulkarni, R.M.Rasne, S.I.Davawala, A.K.Doke. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2297 (2002)
74. M.G.Kulkarni, A.K.Doke, S.I.Davawala, A.V.Doke. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4913 (2003)
75. G.A.Kraus, P.K.Choudhury. *Synlett*, 97 (2004)
76. P.H.G.Zarbin, J.L.Princival, E.R.de Lima, A.A.dos Santos, B.G.Ambrogio, A.R.M.de Oliveira. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 239 (2004)
77. R.N.MacCoss, E.P.Balskus, S.V.Ley. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 7779 (2003)
78. I.Ernest, J.Gosteli, R.B.Woodward. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6301 (1979)
79. T.Tsunoda, H.Takagi, D.Takaba, H.Kaku, S.Ito. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 235 (2000)
80. A.R.Katritzky, J.Li. *J. Org. Chem.*, **62**, 238 (1997)
81. W.C.Still, C.Gennary. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 4405 (1983)
82. B.M.Trost, P.Metz, J.T.Hane. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 5691 (1986)
83. J.Fan, B.Dolensky, I.H.Kim, K.L.Kirk. *J. Fluorine Chem.*, **115**, 137 (2002)
84. S.Harusawa, S.Koyabu, Y.Inoue, Y.Sakamoto, L.Araki, T.Kurihara. *Synthesis*, 1072 (2002)
85. J.Villieras, M.Rambaud. *Synthesis*, 300 (1983)
86. A.Lattanzi, L.R.Orelli, P.Barone, A.Massa, P.Iannece, A.Scettri. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1333 (2003)
87. H.Inoue, H.Tsubouchi, Y.Nagaoka, K.Tomioka. *Tetrahedron*, **58**, 83 (2002)
88. L.Horner, N.M.R.Hoffman, H.G.Wippel, G.Klahre. *Chem. Ber.*, **92**, 2499 (1959)
89. A.D.Buss, S.Warren. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3931 (1983)
90. A.D.Buss, S.Warren. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2307 (1985)
91. D.Lloyd, I.Gosney, R.A.Ormiston. *Chem. Soc. Rev.*, **16**, 45 (1987)
92. Y.Huang, Y.Shen, J.Zheng, S.Zhang. *Synthesis*, 57 (1985)
93. Y.Huang, L.Shi, J.Yang. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 6447 (1985)
94. R.S.Tewari, S.C.Chaturvedi. *Indian J. Chem., Sect. B.*, **18**, 359 (1979)
95. Y.Shen, W.Qui. *Synthesis*, 65 (1987)
96. Y.Z.Huang, Y.Shen, C.Chen. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2903 (1986)
97. Y.Liao, Y.-Z.Huang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5897 (1990)
98. A.P.Davis, K.M.Bhattarai. *Tetrahedron*, **51**, 8033 (1995)
99. M.Julia, J.M.Paris. *Tetrahedron Lett.*, **14**, 4833 (1973)
100. P.R.Blakemore. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **23**, 2563 (2002)
101. E.H.Прилежаева. *Ученые химии*, **69**, 403 (2000)
102. B.Achmatowicz, E.Baranowska, A.R.Daniewski, J.Panowski, J.Wicha. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5597 (1985)
103. S.J.Danishefsky, H.G.Selnick, R.E.Zelle, M.P.DeNinno. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 4368 (1988)
104. P.L.Kocienski, B.Lythgoe, S.Ruston. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 829 (1978)
105. G.E.Keck, K.A.Savin, M.A.Weglarz. *J. Org. Chem.*, **60**, 3194 (1995)
106. I.E.Marko, F.Murphy, S.Dolan. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 2089 (1996)
107. I.E.Marko, F.Murphy, L.Kumps, A.Ates, R.Touillaux, D.Craig, S.Carballares, S.Dolan. *Tetrahedron*, **57**, 2609 (2001)
108. J.B.Baudin, G.Hareau, S.A.Julia, O.Ruel. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 1175 (1991)
109. P.R.Blakemore, W.J.Cole, P.J.Kocienski, A.Morley. *Synlett*, 26 (1998)
110. P.J.Kocienski, A.Bell, P.R.Blakemore. *Synlett*, 365 (2000)
111. A.B.Charette, C.Berthelette, D.St-Martin. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 5149 (2001)
112. S.Surprenant, W.Y.Chan, C.Berthelette. *Org. Lett.*, **5**, 4851 (2003)
113. D.A.Alonso, C.Najera, M.Varea. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 573 (2004)
114. T.Mandai, T.Yanagi, K.Araki, Y.Morisaki, M.Kawada, J.Otera. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 3670 (1984)
115. J.Otera, H.Misawa, K.Sugimoto. *J. Org. Chem.*, **51**, 3830 (1986)
116. T.Mandai, T.Moriyama, K.Tsujimoto, M.Kawada, J.Otera. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 603 (1986)
117. J.Otera, H.Misawa, T.Onishi, S.Suzuki, Y.Fujita. *J. Org. Chem.*, **51**, 3834 (1986)
118. F.Ye, A.Orita, A.Doumoto, J.Otera. *Tetrahedron*, **59**, 5635 (2003)
119. V.Pascali, A.Umani-Ronchi. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1166 (1973)
120. V.Pascali, A.Umani-Ronchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 351 (1973)
121. T.Satoh, N.Yamada, T.Asano. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6935 (1998)
122. T.Satoh, N.Hanaki, N.Yamada, T.Asano. *Tetrahedron*, **56**, 6223 (2000)
123. J.N.P.D'herde, P.J.DeClercq. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6657 (2003)
124. C.R.Johnson, J.R.Shanklin, R.A.Kirchhoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6462 (1973)
125. C.R.Johnson, R.A.Kirchhoff. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3602 (1979)
126. H.Niwa, K.Wakamatsu, T.Hida, K.Niiyama, H.Kigoshi, M.Yamada, H.Nagase, M.Suzuli, K.Yamada. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 4547 (1984)
127. M.L.Boys, E.W.Collington, H.Finch, S.Swanson, J.F.Whitehead. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 3365 (1988)
128. C.R.Johnson, N.A.Meanwell. *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7667 (1981)
129. R.L.Sowerby, R.M.Coates. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4758 (1972)
130. S.C.Welch, J.-P.Loh. *J. Org. Chem.*, **46**, 4072 (1981)
131. S.G.Cabiddu, S.Cabiddu, E.Cadoni, S.De Montis, C.Fattuoni, S.Melis, M.Usai. *Synthesis*, 875 (2002)
132. J.Remion, W.Dumont, A.Krief. *Tetrahedron Lett.*, **17**, 1385 (1976)
133. H.J.Reich, F.Chow, S.K.Shah. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6638 (1979)
134. H.J.Reich. *Acc. Chem. Res.*, **12**, 22 (1979)
135. M.Clarembau, A.Cravador, W.Dumont, L.Hevesi, A.Krief, J.Lucchetti, D.Van Ende. *Tetrahedron*, **41**, 4793 (1985)
136. J.Remion, A.Krief. *Tetrahedron Lett.*, **17**, 3743 (1976)
137. D.Labar, A.Krief. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 564 (1982)
138. G.Iwasaki, M.Sano, M.Sodeoka, K.Yoshida, M.Shibasaki. *J. Org. Chem.*, **53**, 4862 (1988)

139. A.Osuka, Y.Mori, H.Shimizu. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 2599 (1983)
140. Z.-L.Zhou, L.-L.Shi, Y.-Z.Huang. *Synth. Commun.*, **21**, 1027 (1991)
141. Z.-L.Zhou, Y.-Z.Huang, L.-L.Shi. *Tetrahedron*, **49**, 6821 (1993)
142. Z.Z.Huang, S.Ye, W.Xia, Y.Tang. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1384 (2001)
143. Z.Z.Huang, S.Ye, W.Xia, Y.-H.Yu, Y.Tang. *J. Org. Chem.*, **67**, 3096 (2002)
144. Г.М.Жданкина, Г.В.Крышталь, Э.П.Серебряков, Л.А.Яновская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2868 (1988)
145. A.Merz. *Angew. Chem.*, **89**, 54 (1977)
146. Z.Wang, S.Campagna, G.Xu, M.E.Pierce, J.M.Fortunak, P.N.Confalone. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 4007 (2000)
147. H.Rezaei, J.F.Normant. *Synthesis*, 109 (2000)
148. D.R.Williams, K.Nishitani, W.Bennett, S.Y.Sit. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 3745 (1981)
149. J.Barluega, J.L.Fernandez-Simon, J.M.Concellon, M.Yus. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 691 (1989)
150. J.Barluega, J.L.Fernandez-Simon, J.M.Concellon, M.Yus. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3339 (1988)
151. T.Mukaiyama, K.Banno, K.Narasaka. *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7503 (1974)
152. J.K.Whitecell, M.A.Whitecell. *Synthesis*, 517 (1983)
153. R.F.Borch, A.J.Evans, J.J.Wade. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1612 (1977)
154. Н.Я.Григорьева, О.А.Пинскер. *Успехи химии*, **63**, 177 (1994)
155. P.Brownbridge. *Synthesis*, 85 (1983)
156. D.Enders, M.Klatt. *Synthesis*, 1403 (1996)
157. C.Fehr. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 2567 (1996)
158. C.J.Cowden, I.Paterson. *Org. React.*, **51**, 1 (1997)
159. S.G.Nelson. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 357 (1998)
160. R.Mahrwald. *Chem. Rev.*, **99**, 1095 (1999)
161. D.Enders, J.Adam, D.Klein, T.Otten. *Synlett*, 1371 (2000)
162. P.Arya, H.Qin. *Tetrahedron*, **56**, 917 (2000)
163. M.D.Groaning, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **56**, 9843 (2000)
164. D.Cahard, P.Duhamel. *Eur. J. Org. Chem.*, 1023 (2001)
165. C.Palomo, M.Oiarbide, J.M.Garcia. *Chem.-Eur. J.*, **8**, 37 (2002)
166. A.Job, C.F.Janeck, W.Betray, R.Peters, D.Enders. *Tetrahedron*, **58**, 2253 (2002)
167. Y.-J.Jang, W.-W.Lin, Y.-K.Shih, J.-T.Liu, M.-H.Hwang, C.-F.Yao. *Tetrahedron*, **59**, 4979 (2003)
168. P.Knochel, D.Seebach. *Synthesis*, 1017 (1982)
169. W.Lehnert. *Tetrahedron Lett.*, **11**, 4723 (1970)
170. E.Campaigne, J.C.Beckman. *Synthesis*, 385 (1978)
171. C.Su, Z.-C.Chen, Q.-G.Zheng. *Synthesis*, 555 (2003)
172. D.A.R.Happer, B.E.Steenson. *Synthesis*, 806 (1980)
173. R.Tanikaga, N.Konya, T.Tamura, A.Kaji. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 825 (1987)
174. W.Lehnert. *Tetrahedron*, **30**, 301 (1974)
175. F.Fringuelli, O.Piermatti, F.Pizzo. *Synthesis*, 2331 (2003)
176. B.List, C.Castello. *Synlett*, 1687 (2001)
177. A.J.Fatiadi. *Synthesis*, 165 (1978)
178. F.Freeman. *Chem. Rev.*, **80**, 329 (1980)
179. Ю.А.Шаранин, В.К.Промоненков, В.П.Литвинов. В кн. *Малононитрил. Органическая химия. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1991. С. 20
180. T.-Y.Tsai, K.-S.Shia, H.-J.Liu. *Synlett*, 97 (2003)
181. V.Dryanska, C.Ivanov. *Tetrahedron Lett.*, **16**, 3519 (1975)
182. S.D.Van Arnum, K.Ramig, N.A.Stepsus, Y.Dong, R.A.Outten. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 8659 (1996)
183. A.R.Katritzky, D.Cheng, S.A.Henderson, J.Li. *J. Org. Chem.*, **63**, 6704 (1998)
184. A.R.Katritzky, D.Toader. *Synlett*, 458 (2001)
185. M.Fujita, T.Morita, T.Hiyama. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2135 (1986)
186. M.Fujita, T.Hiyama, K.Kondo. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 2139 (1986)
187. M.Fujita, T.Hiyama. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3655 (1986)
188. H.Hashimoto, M.Hida, S.Miyano. *J. Organomet. Chem.*, **10**, 518 (1967)
189. K.Takai, Y.Hotta, K.Oshima, H.Nozaeki. *Tetrahedron Lett.*, **19**, 2417 (1978)
190. L.Lombardo. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4293 (1982)
191. T.Okazoe, T.Hibino, K.Takai, N.Nozaeki. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5581 (1985)
192. K.Ukai, D.Arioka, H.Yoshino, H.Fushimi, K.Oshima, K.Utimoto, S.Matsubara. *Synlett*, 513 (2001)
193. D.C.Barman, A.J.Thakur, D.Prajapati, J.S.Sandhu. *Synlett*, 515 (2001)
194. J.-X.Wang, Y.Fu, Y.Hu, K.Wang. *Synthesis*, 1506 (2003)
195. Р.Шрайнер. В кн. *Органические реакции. Т. 1*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1953. С. 9
196. A.Fürstner. *J. Organomet. Chem.*, **336**, C33 (1987)
197. D.Seyferth, D.C.Mueller. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 3714 (1971)
198. C.Quian, A.Qui. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6931 (1988)
199. J.E.McMurry, T.Lectka, J.G.Rico. *J. Org. Chem.*, **54**, 3748 (1989)
200. D.Lenoir, D.Malwitz, E.Meyer. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2965 (1984)
201. M.Beller, C.Bolm. *Transition Metals for Organic Synthesis. Vol. 1*. Wiley-VCH, New York, 1998
202. A.Fürstner, A.Hupperts, A.Ptock, E.Janssen. *J. Org. Chem.*, **59**, 5215 (1994)
203. A.Fürstner, A.Hupperts, G.Seidel. *Org. Synth.*, **76**, 142 (1998)
204. A.Fürstner. *Pure Appl. Chem.*, **70**, 1071 (1998)
205. F.N.Tebbe, G.W.Parshall, G.S.Reddy. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3611 (1978)
206. L.F.Cannizzo, R.H.Grubbs. *J. Org. Chem.*, **50**, 2386 (1985)
207. J.B.Lee, R.H.Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 6876 (1980)
208. S.H.Pine, R.Zahler, D.A.Evans, R.H.Grubbs. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3270 (1980)
209. S.H.Pine, R.J.Pettit, G.D.Geib, S.G.Cruz, C.H.Gallego, T.Tijerina, R.D.Pine. *J. Org. Chem.*, **50**, 1212 (1985)
210. N.A.Petasis, E.I.Bzowej. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 6392 (1990)
211. H.Siebeneicher, S.Doye. *J. Prakt. Chem.*, **342**, 102 (2000)
212. N.A.Petasis, E.I.Bzowej. *J. Org. Chem.*, **57**, 1327 (1992)
213. N.A.Petasis, I.Akritopoulou. *Synlett*, 665 (1992)
214. N.A.Petasis, J.P.Staszewski, D.-K.Fu. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 3619 (1995)
215. T.Takeda, R.Sasaki, T.Fujiwara. *J. Org. Chem.*, **63**, 7286 (1998)
216. T.Takeda, Y.Endo, A.Chandra Sheker Reddy, R.Sasaki, T.Fujiwara. *Tetrahedron*, **55**, 2475 (1999)
217. T.Takeda, K.Shimane, K.Ito, N.Saeki, A.Tsubouchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1974 (2002)
218. M.A.Rahim, H.Sasaki, J.Saito, T.Fujiwara, T.Takeda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 625 (2001)
219. T.Takeda, J.Saito, A.Tsubouchi. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5571 (2003)
220. J.M.Tour, P.V.Bedworth, R.Wu. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3927 (1989)
221. F.W.Hartner, J.Schwartz, S.M.Clift. *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 640 (1983)
222. S.M.Clift, J.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 8300 (1984)
223. Д.Коллмен, Л.Хигедас, Д.Нортон, Р.Финке. В кн. *Металлоорганическая химия переходных металлов. Т. 2*. Мир, Москва, 1989. С. 253
224. R.R.Schrock. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2541 (2001)
225. R.R.Schrock. *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 5399 (1976)
226. K.Takai, K.Nitta, K.Utimoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7408 (1986)
227. D.M.Hodgson, L.T.Boulton, G.N.Maw. *Tetrahedron*, **51**, 3713 (1995)
228. K.Takai, Y.Kataoka, Y.Okazoe, K.Utimoto. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 1443 (1987)
229. C.E.Castro, W.C.Kray. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 4447 (1966)
230. T.Kauffmann, B.Enner, J.Sandler, R.Wieschollek. *Angew. Chem.*, **95**, 237 (1983)
231. A.Aguero, J.Kress, J.A.Osborn. *J. Chem Soc., Chem. Commun.*, 531 (1986)
232. K.B.Sharpless, M.A.Umbreit, M.T.Nieh, T.C.Flood. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 6538 (1972)
233. Y.Fujiwara, R.Ishikawa, F.Akiyama, S.Teranishi. *J. Org. Chem.*, **43**, 2477 (1978)
234. M.N.Chisholm, J.A.Klang. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2324 (1989)
235. A.Dormond, A.E.Bouadili, C.Moke. *J. Org. Chem.*, **52**, 688 (1987)
236. F.Bertini, P.Grasselli, G.Zubiani, G.Cainelli. *Tetrahedron*, **26**, 1281 (1970)
237. B.J.J.van de Heistee, G.Schat, M.A.G.M.Tinga, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 6123 (1986)
238. A.M.Piotrowski, D.B.Malpass, M.P.Boleslawski, J.J.Eisch. *J. Org. Chem.*, **53**, 2829 (1988)
239. D.H.R.Barton, B.J.Willis. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 305 (1972)
240. J.Buter, S.Wassenaar, R.M.Kellogg. *J. Org. Chem.*, **37**, 4045 (1972)

241. F.J.Hoogesteger, R.W.A.Havenith, J.W.Zwicker, L.W.Jenneskens, H.Kooijman, N.Veldman, A.L.Spek. *J. Org. Chem.*, **60**, 4375 (1995)
242. A.Waldemar, B.Jaime, L.Ju-Chao. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2000 (1972)
243. H.O.Krabbenhoft. *J. Org. Chem.*, **43**, 1305 (1978)
244. G.S.Owens, J.Arias, M.M.Abu-Omar. *Catal. Today*, **55**, 317 (2000)
245. W.A.Hermann, M.Wang. *Angew. Chem.*, **103**, 1709 (1991)
246. C.C.Romão, F.E.Kühn, W.A.Hermann. *Chem. Rev.*, **97**, 3197 (1997)
247. W.A.Hermann, P.W.Roesky, M.Wang, W.Scherer. *Organometallics*, **13**, 4531 (1994)
248. B.E.Ledford, E.M.Carriera. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 8125 (1997)
249. A.M.Santos, C.C.Romao, F.E.Kuhn. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2414 (2003)
250. R.Harrison, A.Mete, L.Wilson. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 6621 (2003)
251. X.Zhang, P.Chen. *Chem.-Eur. J.*, 1852 (2003)
252. O.Fujimura, T.Honma. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 625 (1998)
253. H.Lebel, V.Paquet, C.Proulx. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 2887 (2001)
254. G.A.Mirafzal, G.Cheng, L.K.Woo. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 176 (2002)
255. S.J.Mahmood, C.Brennan, M.M.Hossain. *Synthesis*, 1807 (2002)
256. Y.Chen, L.Huang, X.P.Zhang. *J. Org. Chem.*, **68**, 3714 (2003)
257. G.Cheng, G.A.Mirafzal, L.K.Woo. *Organometallics*, **22**, 1468 (2003)
258. Y.Chen, L.Huang, X.P.Zhang. *J. Org. Chem.*, **68**, 5925 (2003)
259. M.-Y.Lee, Y.Chen, X.P.Zhang. *Organometallics*, **22**, 4905 (2003)
260. X.Lu, H.Fang, Z.Ni. *J. Organomet. Chem.*, **373**, 77 (1989)
261. A.В.Шастин, В.Н.Коротченко, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2210 (1999)
262. A.V.Shastin, V.N.Korotchenko, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova. *Tetrahedron*, **56**, 6557 (2000)
263. В.Г.Ненайденко, А.В.Шастин, В.Н.Коротченко, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1003 (2001)
264. V.N.Korotchenko, A.V.Shastin, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 883 (2002)
265. В.Н.Коротченко, А.В.Шастин, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 469 (2003)
266. В.Н.Коротченко, А.В.Шастин, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **39**, 562 (2003)
267. В.Г.Ненайденко, В.Н.Коротченко, А.В.Шастин, Д.А.Тюрин, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1740 (2003)
268. A.V.Shastin, V.N.Korotchenko, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova. *Synthesis*, 2081 (2001)
269. V.N.Korotchenko, A.V.Shastin, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova. *Org. Biomol. Chem.*, **1**, 1906 (2003)
270. А.В.Шастин, В.Н.Коротченко, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1334 (2001)
271. А.В.Шастин, В.Н.Коротченко, Г.Н.Варсеев, В.Г.Ненайденко, Е.С.Баленкова. *Журн. орг. химии*, **39**, 433 (2003)
272. V.N.Korotchenko, A.V.Shastin, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova. *Tetrahedron*, **57**, 7519 (2001)
273. V.G.Nenajdenko, G.N.Varseev, V.N.Korotchenko, A.V.Shastin, E.S.Balenkova. *J. Fluorine Chem.*, **124**, 115 (2003)
274. V.G.Nenajdenko, A.V.Shastin, V.N.Korotchenko, G.N.Varseev, E.S.Balenkova. *Eur. J. Org. Chem.*, 302 (2003)
275. V.G.Nenajdenko, O.N.Lenkova, A.V.Shastin, E.S.Balenkova. *Synthesis*, 573 (2004)
276. В.Г.Ненайденко, А.В.Шастин, И.В.Голубинский, О.Н.Ленкова, Е.С.Баленкова. *Изв. АН. Сер. хим.*, 218 (2004)

OLEFINATION OF CARBONYL COMPOUNDS. MODERN AND CLASSICAL METHODS

V.N.Korotchenko, V.G.Nenajdenko, E.S.Balenkova, A.V.Shastin

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(096)514-3244

Published data on the methods of synthesis of alkenes by olefination of carbonyl compounds are surveyed and described systematically. The attention is focused on the use of transition metals and organoelement compounds for this purpose. The review covers the data concerning both classical methods and modern methods little known to general chemists.

Bibliography — 276 references.

Received 26th December 2003