

Синтез аллильных спиртов из олефинов и их производных

А.К.Банерджи, П.С.Пун, М.С.Лайа, В.Х.Вера

Химический центр Венесуэльского института научных исследований
1020-А Каракас, а/я 21827, Венесуэла, факс + 58(2)504–1350

Рассмотрены реагенты, используемые для превращения эпоксидов, олефинов и α,β -ненасыщенных карбонильных соединений в аллильные спирты.

Библиография — 127 ссылок.

Оглавление

I. Введение	675
II. Реагенты для расщепления эпоксидов	675
III. Реагенты для аллильного окисления	683
IV. Реагенты для восстановления α,β -ненасыщенных карбонильных соединений	687
V. Прочие методы	688

I. Введение

Наличие фрагмента аллилового спирта в молекулах органических соединений предоставляет широкие возможности для дальнейших модификаций с целью получения на их основе разнообразных природных и синтетических физиологически активных соединений. Среди многочисленных методов синтеза аллильных спиртов наибольшее распространение получили расщепление α -эпоксидов, аллильное гидроксילирование и восстановление α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Рассмотрению этих методов и посвящен настоящий обзор, причем материал в нем сгруппирован по типу реагентов, используемых для данных превращений. Основное внимание уделено работам, опубликованным в последние 10–15 лет.

II. Реагенты для расщепления эпоксидов

Эпоксиды представляют собой важные интермедиаты в синтезе разнообразных органических соединений. Это связано не только с легкостью их получения, но и с полярностью и напряженностью оксиранового цикла, благодаря чему эпексиды легко вступают в реакции с электрофилами, нуклеофилами, кислотами, основаниями, различными восстановителями и некоторыми окислителями.

А.К.Банерджи. Профессор, почетный исследователь Химического центра Венесуэльского института научных исследований.
Телефон: + 58(2)504–1324, e-mail: abanerje@quimica.ivic.ve
П.С.Пун, М.С.Лайа, В.Х.Вера. Исследователи того же центра.
Телефон: + 58(2)504–1329, e-mail: mlaya@quimica.ivic.ve (М.С.Лайа);
телефон: + 58(2)504–1385, e-mail: wvera@quimica.ivic.ve (В.Х.Вера).
Область научных интересов авторов: синтез природных соединений, изучение органических реакций.

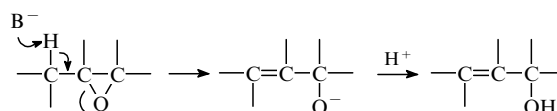
Дата поступления 16 июня 2003 г.

1. Изогипсическое расщепление эпоксидов в аллильные спирты

В данном разделе рассмотрены реакции расщепления эпексидов, которые не сопровождаются протеканием окислительно-восстановительных процессов (изогипсические реакции).

Один из наиболее известных методов синтеза аллильных спиртов — обработка эпексидов сильными основаниями, например амидами щелочных металлов. Роль основания заключается в элиминировании протона из α -положения по отношению к оксирановому циклу (схема 1).^{1–3}

Схема 1

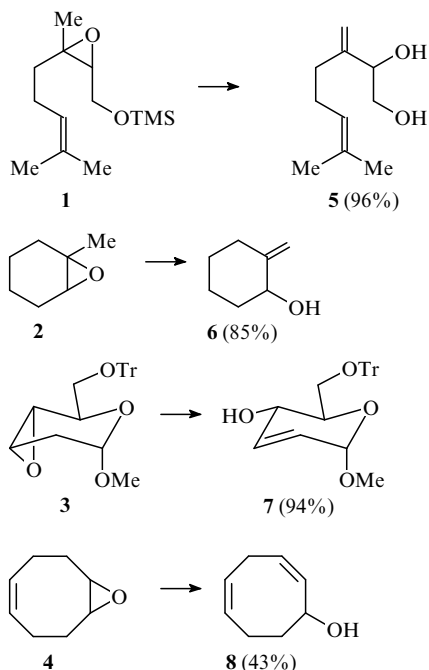


К сожалению, эти реагенты мало пригодны для расщепления эпексидов, содержащих дополнительные лабильные функциональные группы. В последнее время были найдены реагенты, позволившие значительно расширить область применения данной методологии.

а. Метилмагний-*N*-циклогексил-*N*-изопропиламид

В работе Фалка с соотр.⁴ показано, что метилмагний-*N*-циклогексил-*N*-изопропиламид (MeMgN(cyclo-C₆H₁₁)Prⁱ, NMA) эффективно изомеризует эпексиды в аллильные спирты. Данный реагент готовят смешением толуольных растворов метилмагнийбромид и *N*-циклогексил-*N*-изопропиламида лития.

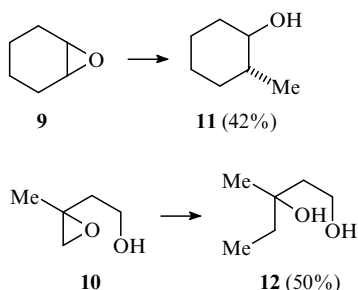
Ниже приведены примеры эффективного расщепления эпексидов **1–4** под действием MeMgN(cyclo-C₆H₁₁)Prⁱ с образованием соответствующих аллильных спиртов **5–8** (см.^{4,5}).



Предполагают, что образование аллильных спиртов из эпоксидов происходит по механизму β -элиминирования.^{1–3}

Сходным образом ведут себя этилмагний- и изопропилмагний-*N*-циклогексил-*N*-изопропиламида, в то время как при использовании фенилмагний-*N*-циклогексил-*N*-изопропиламида выходы аллильных спиртов низкие.

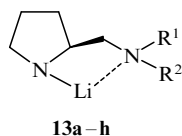
Эпоксидциклогексан (**9**) и 2-(2-гидроксиэтил)-2-метилоксиран (**10**) под действием NMA превращаются в соответствующие предельные спирты **11** и **12**.⁴ В этом случае оксиран атакуется метил-анионом реагента.



С помощью NMA удалось также осуществить гладкое раскрытие оксиранового цикла в лабильных эпоксидах оксипиринового ряда, содержащих карбоксильные и сложноэфирные группы.

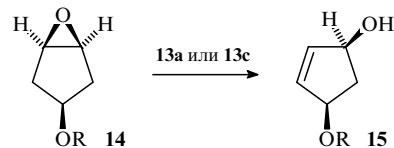
6. Хиральные амиды лития

В работах^{6,7} показано, что оксирановые производные циклических и ациклических олефинов могут расщепляться под действием хиральных амидов лития **13a–h** с образованием соответствующих оптически активных спиртов.



$R^1 - R^2 = (CH_2)_4$ (**a**), $(CH_2)_5$ (**b**), $(CH_2)_2O(CH_2)_2$ (**c**), $(CH_2)_2NMe(CH_2)_2$ (**d**), $R^1 = R^2 = Et$ (**e**), Pr^i (**f**), $R^1 = Et$, $R^2 = Pr^i$ (**g**), $R^1 = Bn$, $R^2 = (CH_2)_2NBn_2$ (**h**).

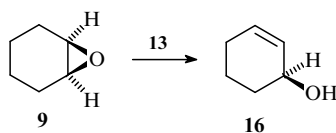
Например, защищенный 3,4-эпоксидциклопентанол (**14**) реагирует с хиральными амидами лития **13a** и **13c** с образованием аллильных спиртов **15** с высоким энантиомерным избытком (*ee* 89–90%).⁶



$R = THP$ (*ee* 90%) (THP — тетрагидропиран-2-ил), Bu^iMe_2Si (*ee* 89%).

В качестве растворителей в данной реакции можно использовать бензол, эфир, толуол или ТГФ (ТГФ является предпочтительным). Указанный метод был применен⁸ в синтезе (–)-унтенона А, выделенного из морской губки.

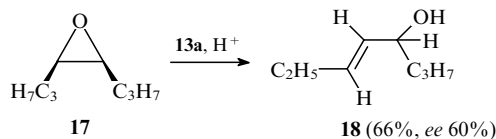
В работах^{7,9} исследовано превращение эпоксидциклогексана (**9**) под действием хиральных амидов лития (**13a,b,d–h**). Энантиомерный избыток циклогекс-2-енола (**16**) колебался от среднего до высокого (40–90%).



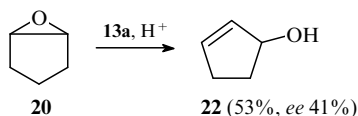
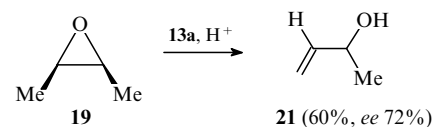
Амид 13	Выход 16, %	<i>ee</i> , %
a	75–78	82–90
b	71	81
d	67	68
e	69	83
f	75	40
g	75	70
h	75	82

Превращение эпоксидциклогексана проводили в ТГФ, эфире, 1,2-диметоксиэтаноле (ДМЭ) и бензоле; лучшие результаты были получены в ТГФ.

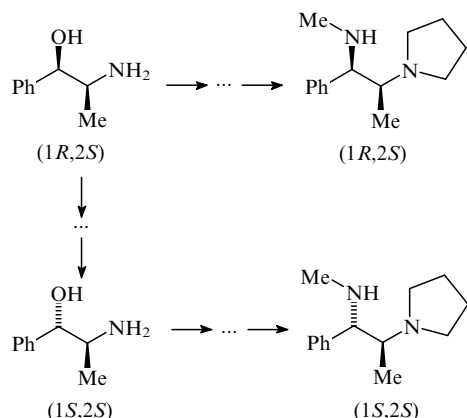
В данную реакцию был вовлечен также симметричный (*Z*)-4,5-эпксиоктан (**17**), который под действием хирального амида лития **13a** превращается в (*E*)-окт-5-ен-4-ол (**18**) с выходом 52%.⁷ Выход спирта **18** можно повысить до 60% за счет введения добавок — 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена (ДБН) или 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ).



Аналогичным образом ведут себя (*Z*)-2,3-эпксибутан (**19**) и эпксициклопентан (**20**), давая соединения **21** и **22**.

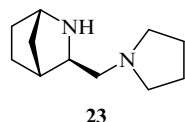


Авторы работы¹⁰ для раскрытия оксиранового цикла использовали хиральные диамины, полученные на основе (1*R*,2*S*)- и (1*S*,2*S*)-норэфедрина.



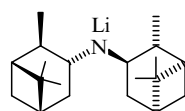
В работе¹¹ сообщается о раскрытии оксиранового цикла в 4-амино-1,2-эпоксидциклопентане под действием хирального амида лития, полученного из (2*S*,3*aS*,7*aS*)-2-пирролидино-метилоктагидроиндола. Производное (1*S*,4*R*)-4-аминоциклопент-2-енола было получено с энантиомерным избытком ~ 90%. О'Брайен с сотр.¹² для раскрытия оксиранового цикла в замещенном эпоксициклопентане использовал (*R*)-*N*-метил-2-пирролидино-1-фенилэтиламин (в этом случае энантиомерный избыток спирта составил 60%). Некоторые примеры использования хиральных амидов лития для получения оптически активных соединений из прохиральных эпоксидов приведены в работе¹³.

Андерссон^{14–16} на большом числе примеров показал эффективность применения каталитических количеств хиральных диаминов **23** и их производных для энантиоселективного превращения *мезо*-эпоксидов циклических и ациклических олефинов в оптически активные аллильные спирты.

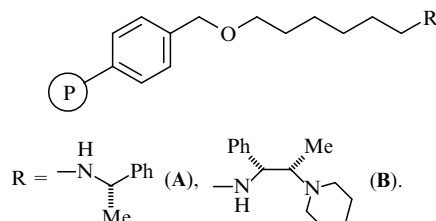


Процесс необходимо вести в присутствии стехиометрических количеств диизопропиламида лития и до 5 экв. ДБУ. Впоследствии было показано, что данная система реагентов применима для кинетического разделения рацемических эпоксидов (расщепляется только один энантиомер, обеспечивая тем самым разделение рацемата).¹⁷

В недавней работе¹⁸ описано получение хирального циклогекс-2-енола (**16**) из *мезо*-эпоксициклогексана (**9**) с использованием хирального амида лития.



Изучено также раскрытие оксиранового цикла в эпоксициклогексане под действием хиральных амидов лития, на основе аминов, закрепленных на полимерном носителе.¹⁹



Показано, что закрепление лиганда **A** на носителе приводит к существенному увеличению энантиоселективности реакции:

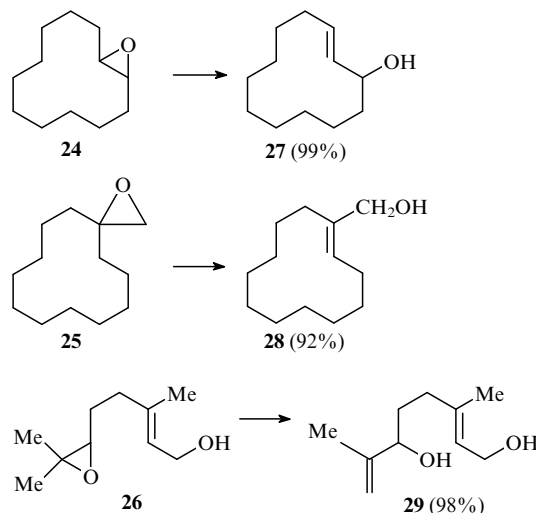
энантиомерный избыток (*S*)-**16** увеличивается с 19 до 81%. В то же время закрепление лиганда **B** не дало желаемого увеличения энантиоселективности, наоборот, значение *ee* снизилось с 93 до 70%.

Приведенные данные позволяют заключить, что хиральные амиды лития являются ценными реагентами для получения хиральных аллильных спиртов из *мезо*-эпоксидов различного строения.

в. Алюминийорганические амиды

Поведение алюминийорганических амидов в реакции превращения эпоксидов в аллильные спирты несколько отличается от поведения диалкилалюминия лития. Они характеризуются относительно низкой основностью и повышенной льюисовской кислотностью, поэтому координируются преимущественно по атому кислорода эпоксидного цикла. Дальнейшее элиминирование протона из α -положения происходит внутри данного комплекса.²⁰

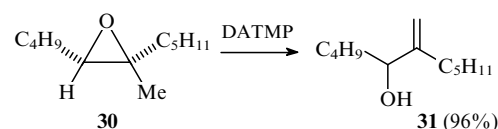
Наиболее перспективным реагентом является 2,2,6-тетраметилпиперидид диэтилалюминия (ДАТМП). С его помощью из оксиранов **24–26** с очень высокими выходами были получены аллильные спирты **27–29**.

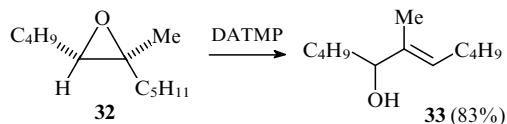


Лучшими растворителями в реакциях превращения оксиранов в аллильные спирты под действием алюминийорганических амидов являются бензол и гексан, поскольку они не сольватируют амиды алюминия. В эфире эти реакции протекают с меньшими выходами, а в ТГФ практически не идут. Другие амиды диэтилалюминия Et_2AlNR_2 ($R = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) также могут использоваться для превращения оксиранов в аллильные спирты, но скорость реакции при этом ниже, чем в случае ДАТМП.

цис-Циклододеценоксид взаимодействует с ДАТМП очень медленно, при этом соответствующий аллильный спирт образуется с низким выходом (~8%). Циклоалкен-оксиды с числом звеньев в цикле от 5 до 8 в реакцию с ДАТМП не вступают.²⁰

Структура аллильных спиртов, образующихся из оксиранов под действием ДАТМП, зависит от стереохимии оксиранов. Например, из *Z*-оксирана **30** был получен аллильный спирт **31** метиленового типа с выходом 96%, а из *E*-оксирана **32** — аллильный спирт **33** с внутренней двойной связью (выход 83%).²⁰

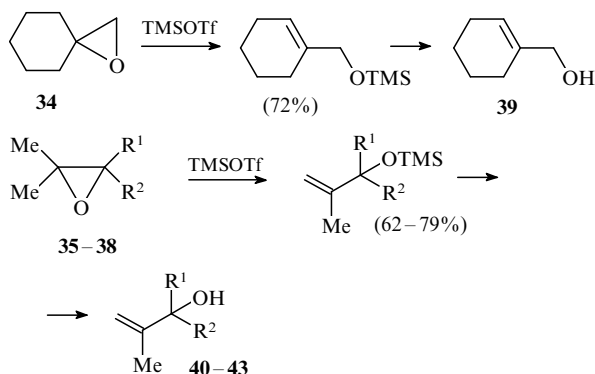




Такой ход реакции объясняется тем, что амиды алюминия предпочтительно отщепляют α -протон от алкильной группы, расположенной с той же стороны в молекуле оксирана, что и атом водорода, поскольку атака алюминий-содержащего реагента происходит с менее стерически затрудненной стороны кольца. Кроме того, предпочтительно образуется аллильный спирт с *E*-конфигурацией двойной связи.

г. Триметилсилилтрифторметансульфонат

Нойори с сотр.²¹ предложил использовать для превращения оксиранов в аллильные спирты систему триметилсилилтрифлат (TMSOTf)–амин (ДБУ или лутидин). Триметилсилилтрифлат, являющийся слабой кислотой Льюиса, активирует оксидный фрагмент, благодаря чему основность аминов оказывается достаточной для отщепления атома водорода из α -положения к оксирановому циклу. Реакцию проводят в бензоле или толуоле. Целевые аллильные спирты первоначально образуются в форме триметилсилиловых эфиров. Триметилсилильную группу удаляют действием разбавленной соляной кислоты или фторида калия в метаноле. Так, из оксиранов **34–38** были получены соответствующие аллильные спирты **39–43**.

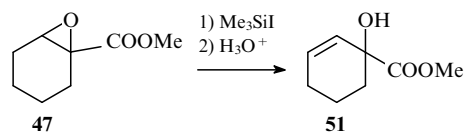
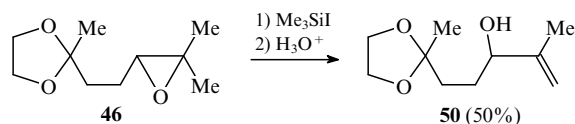
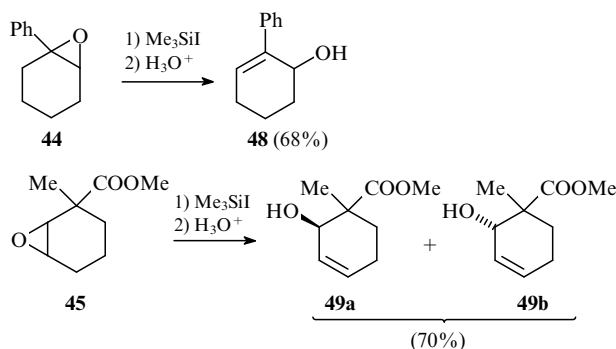


$R^1 = R^2 = H$ (**35**, **40**), Me (**36**, **41**); $R^1 = H$; $R^2 = CH(Me)CH_2C(O)Me$ (**37**, **42**), $(CH_2)_2CH(Me)CH_2CO_2Me$ (**38**, **43**).

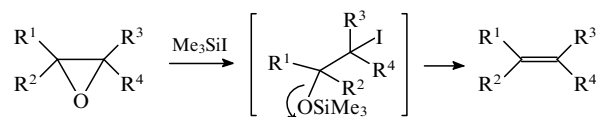
Метод имеет некоторые ограничения: он непригоден для получения аллильных спиртов из моно- и 2,3-диалкилзамещенных оксиранов.

д. Триакилсилилидииды

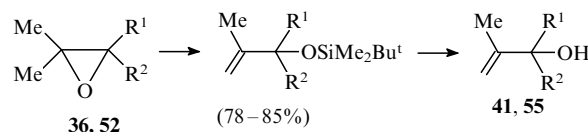
В работе²² описано превращение оксидов **44–47** в аллильные спирты **48–51** под действием иодтриметилсилана и 1,5-диазабицикло[4.3.0]нон-5-ена.



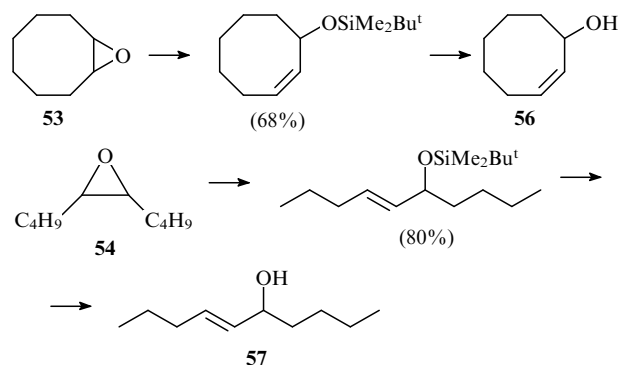
Аллильные спирты **48–50** были получены с удовлетворительными выходами (выход спирта **51** — низкий). Триэтил-амин и диизопропилэтиламин оказались гораздо менее эффективными дегидрогалогенирующими агентами, чем ДБН. Реакции проводили в ацетонитриле. Первоначальное раскрытие цикла в эпексиде проходит с высокой скоростью при комнатной температуре, но стадия дегидрогалогенирования из промежуточного иодгидрина завершается только после нагревания реакционной смеси до температуры кипения растворителя. Следует отметить, что сложнэфирная и кетальная функциональные группы не затрагиваются в ходе реакции, хотя известно,²³ что данные группы могут взаимодействовать с иодтриметилсиланом. Принимая во внимания мягкие условия проведения реакции, доступность реагентов и простую процедуру последующей обработки реакционной смеси, можно считать данный метод хорошей альтернативой описанному выше методу Нойори,²¹ хотя выходы продуктов в данном случае несколько ниже, что связано с образованием побочных продуктов дезоксигенирования.



В случае замещенных оксиранов образования продуктов дезоксигенирования можно избежать, если вместо Me_3SiI использовать Bu^tMe_2SiI ,²⁴ однако при этом несколько усложняется процедура расщепления силиловых эфиров. Так, из оксиранов **36** и **52–54** были получены соответствующие *tert*-бутилдиметилсилиловые эфиры с хорошими выходами. Защитную группу удаляли действием на эфиры фторида тетраалкиламмония во влажном ДМСО или ТГФ, либо фторида калия в присутствии каталитических количеств 18-краун-6-эфира, при этом высвобождались непредельные спирты **41** и **55–57**.



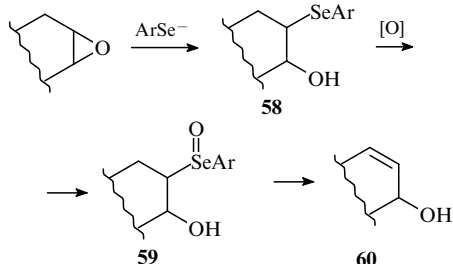
$R^1 = R^2 = Me$ (**36**, **41**); $R^1 = H$, $R^2 = Et$ (**52**, **55**).



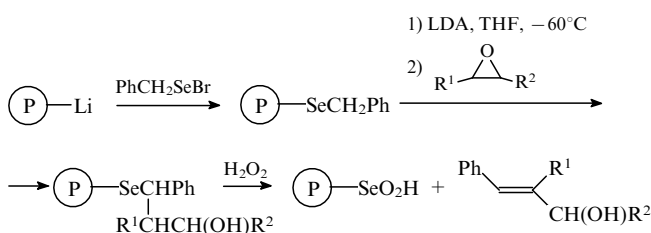
Механизм реакции силилиодидов с оксиранами не вполне ясен.^{25–27} В реакции образуется смесь продуктов дезоксигенирования и раскрытия цикла (как силилированных, так и несилилированных).

е. Селенолы

Соли селенолов (обычно аренселенолов), генерированные различными способами, легко раскрывают эпоксидный цикл с образованием β -гидроксиселенидов **58**.²⁸ Обработка последних мягкими окислителями дает соответствующие селеноксиды **59**, спонтанное элиминирование из которых ArSeOH протекает исключительно с отрывом атома водорода, находящегося с противоположной от кислородной функции стороны цепи. При этом получают аллильные спирты **60**.²⁸ Выходы, как правило, хорошие.



Описано также применение иммобилизованных на полистироле селенидов для раскрытия оксиранового цикла.²⁹

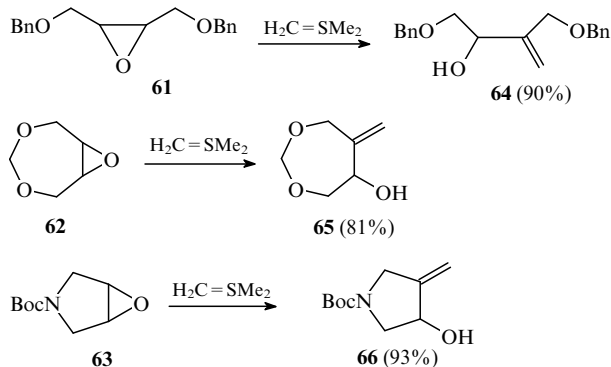


$R^1 = \text{H}$; $R^2 = \text{Me}$ (85%), Ph (86%), PhOCH_2 (84%);
 $R^1 - R^2 = (\text{CH}_2)_4$ (77%).

ж. Диметилсульфонийметилд

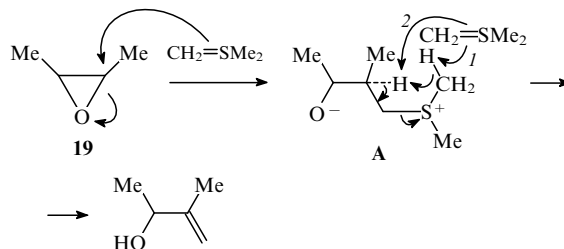
Несколько особняком среди рассматриваемых в настоящем разделе реагентов стоит диметилсульфонийметилд (ДМСМ, реактив Кори). При его взаимодействии с эпоксидами C_n образуются гомологичные аллильные спирты C_{n+1} . Очевидно, что источником дополнительного атома углерода служит ДМСМ.^{30,31} Так как степень окисления исходного соединения в результате реакции не изменяется, то данную реакцию следует относить к изогипсическим.

В работе³² при обработке *цис*-эпоксидов **61**–**63** избытком ДМСМ были получены аллильные спирты **64**–**66** с очень высокими выходами.



Следует отметить высокую хемоселективность реакции: раскрытию подвергаются только *цис*-изомеры, а *транс*-изомеры не реагируют. Таким путем можно легко проводить разделение *цис*- и *транс*-изомеров эпоксидов. Этот метод широко используется в синтезе природных соединений, содержащих фрагмент 1,2-дизамещенного аллильного спирта.

Механизм реакции рассмотрен на примере расщепления (*Z*)-2,3-эпоксибутана (**19**). В результате нуклеофильного присоединения ДМСМ к эпоксиду **19** образуется бетаиновый интермедиат **A**, в котором происходит β -элиминирование диметилсульфида. Отщепление может осуществляться либо по пути 1, либо по пути 2. Оба пути дают один и тот же аллильный спирт.



2. Восстановительные реакции эпоксидов, приводящие к аллильным спиртам

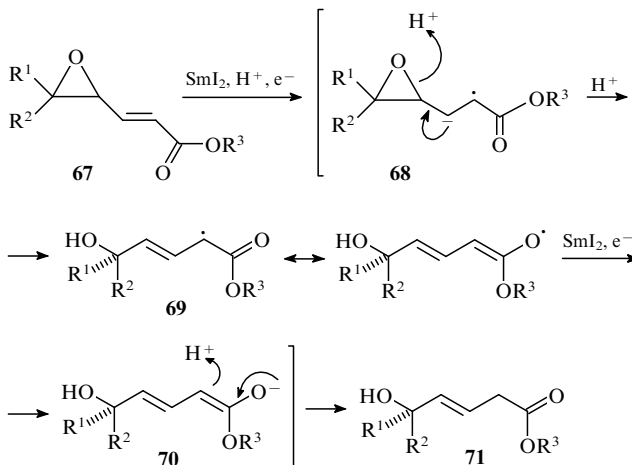
Как уже отмечалось выше, оксираны и аллильные спирты имеют одинаковую степень окисления. Поэтому в восстановительных реакциях, перечисленных в настоящем разделе, участвуют эпоксиды, которые содержат дополнительные функциональные группы. Восстановительные реагенты можно разделить на две группы: собственно восстановители и синтоны карбанионной природы.

а. Диодид самария

Найдено,³³ что при действии на функционализированные винилзамещенные оксираны **67** диодид самария в ТГФ в присутствии донора протона происходит восстановительное раскрытие оксиранового цикла, при этом функциональные группы, такие как кето-, сложноэфирная и нитрильная, сохраняются. Реакция проходит при -90°C с высокой скоростью и в большинстве случаев заканчивается в течение пяти минут.

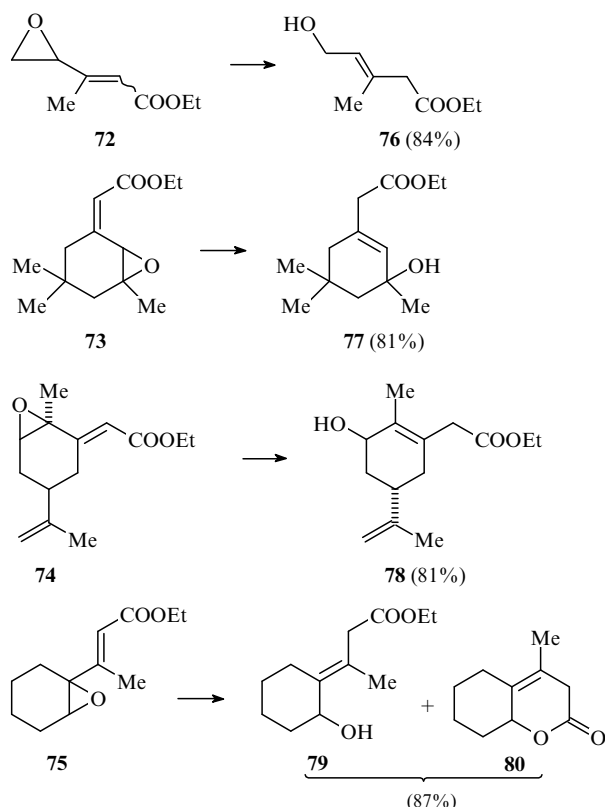
Механизм реакции (схема 2) включает образование анион-радикала **68**, который, присоединяя протон, превращается в радикал **69** со сложноэфирной группой. Последний изомеризуется в сопряженный радикал, который после при-

Схема 2

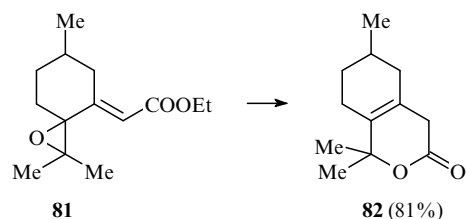


соединения электрона дает сопряженный диенолят **70**. Регио-селективное протонирование диенолята **70**, приводит к образованию β,γ -непредельного карбонильного соединения **71**. Так как процесс протекает в среде, близкой к нейтральной, смещения равновесия в сторону образования сопряженного изомера **70** не происходит.

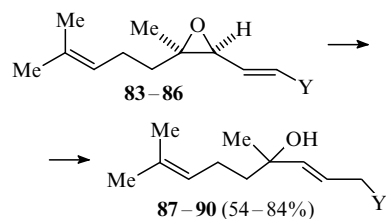
Действием иодида самария на эпоксиды **72–75** были получены аллильные спирты **76–79** с очень высокими выходами.



При расщеплении эпоксида **75** наряду с аллильным спиртом **79** образуется лактон **80** (отношение **79** : **80** = 1 : 1). В случае эпоксида **81** образование «аллильного» лактона **82** становится главным направлением реакции.

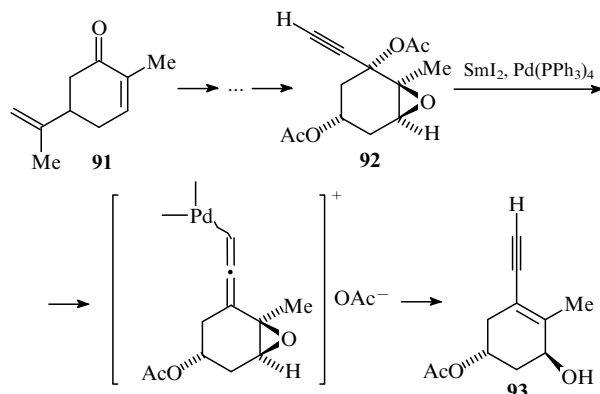


В данную реакцию помимо эпоксидов со сложнэфирными группами вступают также ненасыщенные эпоксиды с другими электроноакцепторными группами. Так, из эпоксидов **83–86** были получены аллильные спирты **87–90**.³³



$\text{Y} = \text{COSEt}$ (**83**, **87**), SO_2Ph (**84**, **88**), SPh (**85**, **89**), $\text{PO}(\text{OEt})_2$ (**86**, **90**).

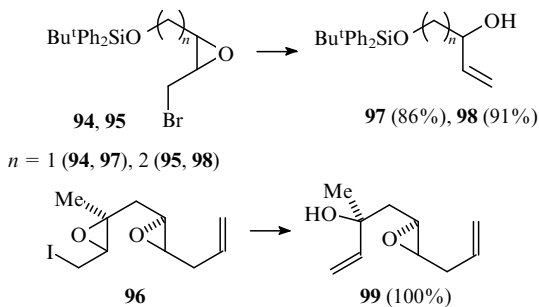
В работе Окамуры и сотр.³⁴ сообщается о синтезе аллильных спиртов из карвона (**91**) с использованием диодида самария. Обработка эпоксидацетата **92** двумя эквивалентами диодида самария и $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в отсутствие донора протона привела к образованию аллильного спирта **93**.



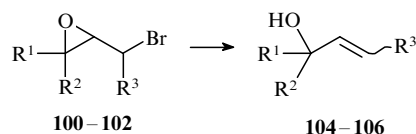
Таким образом, взаимодействие диодида самария с эпоксидами представляет собой перспективный метод получения разнообразных функционально замещенных аллильных спиртов. Использование в данной реакции хиральных ненасыщенных эпоксидов открывает путь к синтезу оптически активных соединений.

б. Восстановление α -галогеноэпоксидов, катализируемое соединениями металлов

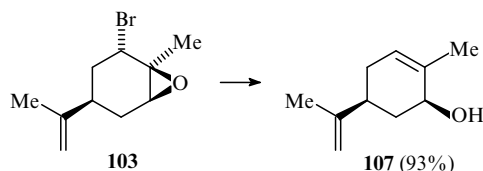
Эпоксигалогениды **94–96**, содержащие в α -положении к оксирановому кольцу атомы галогена, при обработке иодидом натрия и цинковой пылью в кипящем метаноле с высокими выходами превращаются в аллильные спирты **97–99**.³⁵ Этот метод применяется для синтеза индивидуальных энантиомеров на основе асимметрического эпоксидирования олефиновых предшественников по Шарплессу.³⁶



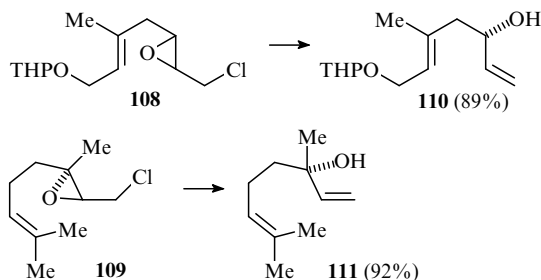
Те же результаты были получены при восстановлении α -бромэпоксидов **100–103** цинк-медной парой в условиях ультразвукового облучения.³⁷ Выходы аллильных спиртов **104–107** удовлетворительные. Преимущество данного метода заключается в его применимости для раскрытия оксирановых циклов не только первичных, но и вторичных эпоксибромидов.



Соединение	R ¹	R ²	R ³	Выход спирта, %
100, 104	Alk	Me	H	94
101, 105	H	Ph	H	95
102, 106	H	Ph	Me	93



Для восстановительного раскрытия оксиранового цикла в α -галогенэпоксидах можно использовать также Bu^nLi . Так, при действии его на α -галогенэпоксиды **103**, **108** и **109** были получены аллильные спирты **107**, **110** и **111** соответственно.³⁵

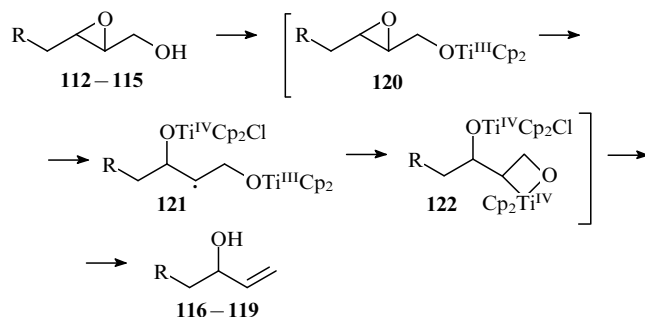


Реакции проводили при -23°C . Здесь литийорганическое соединение выступает в роли восстановителя, а не C-нуклеофила.

в. Бис(циклопентадиенил)титанхлорид

Обнаружено,³⁸ что при действии Cr_2TiCl на α -гидроксиэпоксиды **112**–**115** с хорошими выходами образуются аллильные спирты **116**–**119**. Было высказано предположение, что реакция идет через образование интермедиатов **120**–**122** (схема 3).

Схема 3



Соединение	R	Выход спирта, %
112 , 116	Bu	82
113 , 117	$\text{EtCH}=\text{CH}$	85
114 , 118	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2$	85
115 , 119	OBn	91

Важным обстоятельством является то, что хиральность исходных эпоксилов в положении 3 полностью сохраняется в аллильных спиртах.

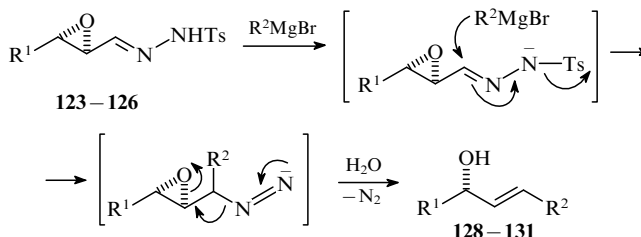
Исходные оптически активные 2,3-эпоксиспирты обычно получают асимметрическим эпосидированием по Шарплессу³⁶ изомерных аллильных спиртов. Таким образом, последовательность стадий эпосидирования и восстановления с помощью Cr_2TiCl представляет собой удобный протокол асимметрической аллильной перегруппировки, в результате которой могут быть получены многоцелевые хиральные синтоны.³⁹

Реагент Cr_2TiCl был также использован⁴⁰ для восстановления винильных эпоксилов в соответствующие аллильные спирты.

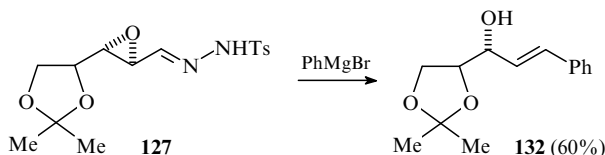
г. Алкилмагниибромиды

Ниж рассматриваются реакции раскрытия эпоксидного цикла реагентами, которые служат источником дополнительных атомов углерода.

В продолжение развития исследований по алкилированию с элиминированием тозилгидразонов⁴¹ было показано,⁴² что тозилгидразоны α -эпоксиальдегидов **123**–**127** можно превратить в аллильные спирты **128**–**132** реакцией с алкилмагниибромидом.



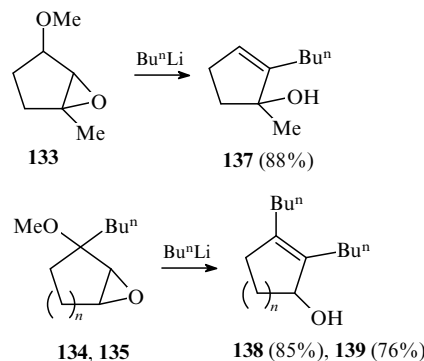
Эпоксид	R ¹	R ²	Спирт	Выход, %
123	n-C ₇ H ₁₅	Et	128a	66
		Bu	128b	68
		Ph	128c	58
124	OBn	Et	129a	64
		Bu	129b	65
		Ph	129c	70
125	Ph	Et	130a	62
		Bu	130b	65
126	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_8$	Et	131a	71



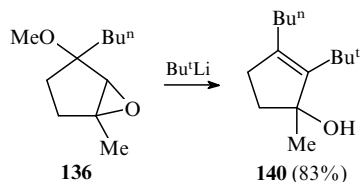
С помощью данной реакции можно получать и оптически активные вещества, если использовать для синтеза исходных эпоксиальдегидов асимметрическое эпосидирование по Шарплессу.⁴³

д. Литийорганические соединения

При действии на бициклические α -метоксиэпоксиды **133**–**136** различных литийорганических реагентов образуются аллильные спирты **137**–**140**.⁴⁴

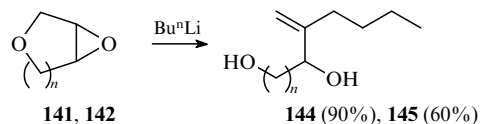


$n = 1$ (**134**, **138**), 2 (**135**, **139**).

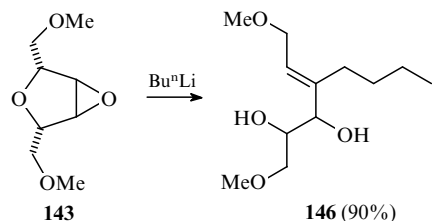


Реакция включает стадии образования карбеноподобного интермедиата из металлированного оксирана, последующее внедрение алкиллития и элиминирование MeOLi.

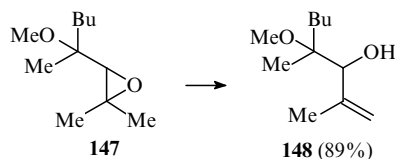
Аналогичные реакции с участием 3,4-эпоксидигидрофуранов (**141**) и -пиранов (**142**) и производного **143** приводят к соответствующим диолам **144**–**146**, содержащим фрагмент аллилового спирта.⁴⁵



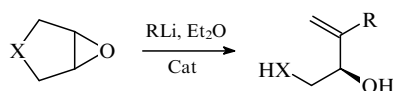
$n = 1$ (**141**, **144**), 2 (**142**, **145**).



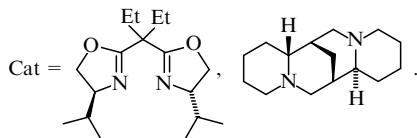
Следует отметить, что нециклический субстрат **147** не вступает в реакцию с образованием карбеноида, а превращается в классический продукт β -элиминирования **148**.



В работе⁴⁶ описано получение ненасыщенных диолов и аминокспиртов, содержащих фрагмент аллилового спирта, в результате раскрытия пяти- и трехчленных гетероциклов в соответствующих 3,4-эпоксидигидрофуранах и -пирролах под действием алкиллития в присутствии хиральных диаминов (Cat).

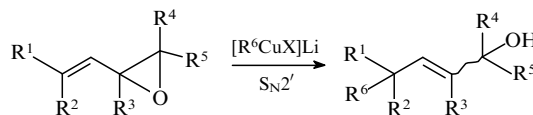


$\text{X} = \text{O}$, NSO_2Bu^t ; $\text{R} = \text{Bu}^n$, Pr^i ;

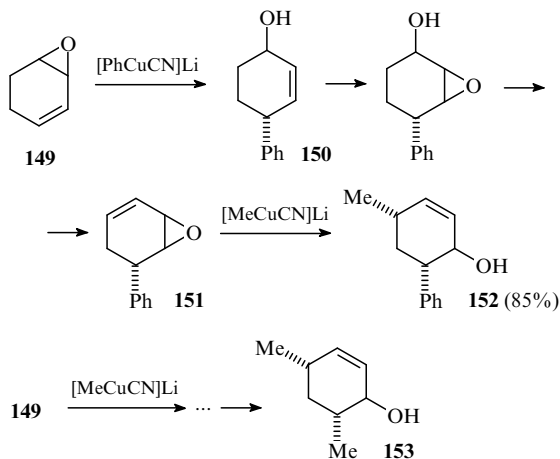


е. Алкилцианокупраты лития

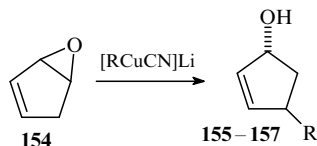
Еще один метод получения аллильных спиртов основан на взаимодействии винильных эпоксидов с органокупратами лития. В обзоре Маршалла⁴⁷ приведены многочисленные примеры раскрытия оксиранового кольца в винилоксиранах под действием этих реагентов.



Так, при взаимодействии эпоксициклогексена **149** с фенилцианокупратом лития с высоким выходом образуется аллильный спирт **150**. Спирт **150** можно превратить в винильный эпоксид **151** и ввести последний в реакцию с метилцианокупратом лития. В результате этой цепочки превращений можно получить аллильный спирт **152**.⁴⁸ Если на первой стадии вместо фенилцианокупрата лития ввести в реакцию метилцианокупрат, то образуется аллильный спирт **153**, содержащий две метильные группы.

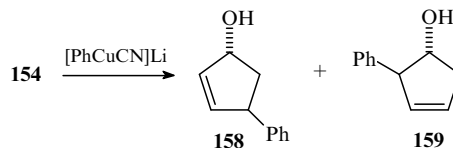


В данную реакцию может быть также введен легкодоступный эпоксициклопентен **154**, обработка которого различными алкилцианокупратами позволила получить аллильные спирты **155**–**157**.⁴⁹



$\text{R} = \text{Bu}^n$ (**155**, 95%), Bu^t (**156**, 88%), Me (**157**, 78%).

Аналогичная реакция фенилцианокупрата лития с эпоксидом **154** протекает нерегioseлeктивно и дает смесь изомерных фенилциклопентенолов **158** и **159** в отношении 2:1 с общим выходом 50%.



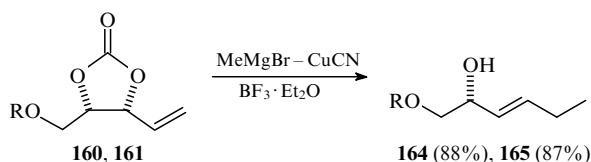
Было обнаружено, что алкилцианокупраты, полученные из стабилизированных карбанионов, в реакции с эпоксициклопентеном **154** дают желаемые аллильные спирты с низким выходом (17%). Так, при использовании цианокупрата $[\text{Bu}_3\text{SnCH}_2\text{CuCN}]\text{Li}$ выход спирта не превышает 5%.⁴⁸

ж. Синтез аллильных спиртов из циклических винилкарбонатов

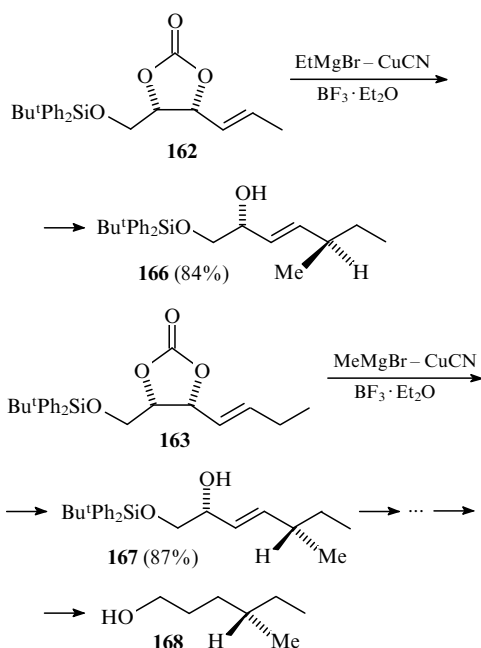
Данный метод близок к рассмотренному выше методу получения аллильных спиртов из винильных эпоксидов. В обоих

случаях происходит нуклеофильная атака реагента по двойной связи, а не по центру, содержащему уходящую группу (механизм S_N2').^{50–52}

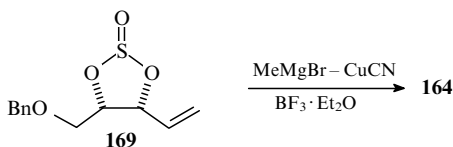
Было установлено,⁵³ что многие циклические карбонаты **160–163** взаимодействуют с органическими купратами $[RCuCN]Li$, $[RCuCN]MgBr$, $RMgBr-CuI$ (кат.) ($R = Me, Et, Bu^n$) в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ с образованием алкилированных (*E*)-аллильных спиртов **164–167** с очень высокой диастереоселективностью.



$R = Bn$ (**160, 164**), Bu^tPh_2Si (**161, 165**).



Конфигурация нового стереоцентра в молекуле **167** была подтверждена превращением его в известный (*S*)-(+)-4-метилгексан-1-ол (**168**).⁵⁴ Аналогичным образом реагирует с $MeMgBr-CuCN$ в присутствии $BF_3 \cdot Et_2O$ циклический сульфит **169**; выход (*E*)-аллильного спирта **164** — 66%.



3. Прочие методы синтеза аллильных спиртов из эпоксидов

В заключение раздела следует упомянуть некоторые другие методы получения аллильных спиртов из эпоксидов. Феринга с соотр.⁵⁵ для раскрытия оксиранового цикла в эпоксидах использовал систему диалкилцинк–трифлат меди(II)–хиральный амидофосфит, получив при этом хиральные спирты. Таким путем удалось достичь кинетического разделения изомеров винилоксиранов, содержащих шести- или семичленные циклы, с *ee* больше 90%.⁵⁶ Более подробную информацию по этому вопросу можно найти в обзоре⁵⁷. В недавно опубликованной работе⁵⁸ сообщается о взаимодействии фенилсульфонилзамещенных

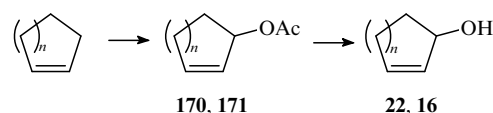
винилэпоксидов с различными ароматическими молекулами (бензол, анизол, пиррол, тиофен) в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием сульфонилсодержащих аллильных спиртов (реакция Фриделя–Крафтса).

III. Реагенты для аллильного окисления

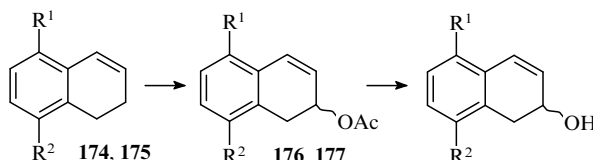
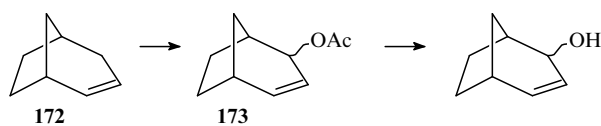
Еще одной методологией получения аллильных спиртов является α -окисление олефинов. Ниже рассматриваются реагенты, применяемые для этой цели.

1. Ацетат марганца(III) в уксусной кислоте

Олефины окисляются под действием ацетата марганца(III) в уксусной кислоте в присутствии галогенидов металлов до аллильных ацетатов,⁵⁹ которые легко превращаются в аллильные спирты. Например, из цикlopентена и циклогексена с очень хорошими выходами образуются цикlopент- и циклогекс-2-енил-3-ацетаты (**170, 171**), гидролиз которых приводит к соответствующим спиртам **22** и **16**. Аналогичным образом взаимодействует с ацетатом марганца бицикло-[3.2.1]окт-2-ен (**172**), давая с хорошим выходом ацетат **173**. Из дигидронафталинов **174** и **175** были получены ацетаты **176** и **177**, но выходы продуктов были низкими.[†] Норборнен не вступает в реакцию с ацетатом $Mn(III)$. Вместо ацетата марганца(III) можно применять ацетаты палладия,⁶⁰ таллия(III)⁶¹ и свинца.³²



$n = 1$ (**170, 22**), 2 (**171, 16**).



$R^1 = R^2 = Me$ (**174, 176**), $R^1 = H, R^2 = OMe$ (**175, 177**).

Было высказано предположение, что окисление алкена включает первоначальное отщепление атома водорода с образованием радикала, который быстро окисляется, давая аллилацетат. Следует отметить, что данная реакция протекает с хорошими выходами в случае простых олефинов, однако в случае бициклических олефинов выходы аллилацетатов нельзя считать удовлетворительными.

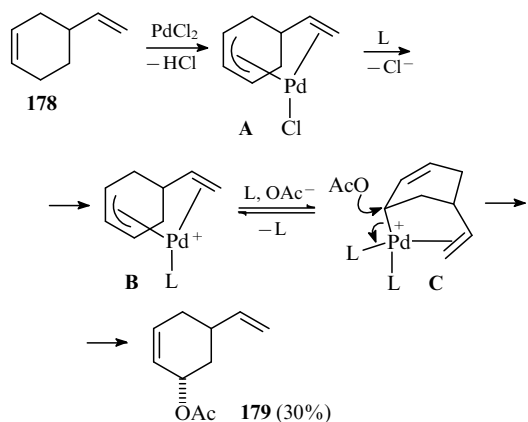
2. Ацетоксилирование винилциклоалкенов в присутствии $PdCl_2$

Взгелл с соавт.⁶² сообщил о превращении 4-винилциклогексена (**178**) в соответствующий аллилацетат **179** под действием $CuCl_2$ или $CuCl_2-LiCl-O_2$ в среде $NaOAc-AcOH$ при катализе хлоридом палладия в присутствии избытка трифенилфосфина (или бисфосфина $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) (схема 4). Несмотря на варьирование условий, аллильный ацетат был получен с низким выходом.

[†] A.K. Banerjee, W. Vera, J.A. Azocar. Неопубликованные данные.

Образование соединения **179** в виде *транс*-изомера и высокую региоселективность реакции можно объяснить в рамках механизма гомогенного катализа. Реакция протекает через промежуточное образование интермедиатов **A–C**.

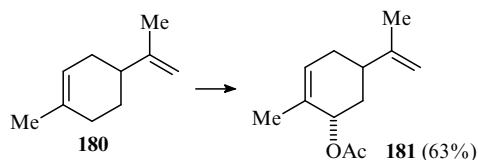
Схема 4



На основании модельного исследования было показано, что направление реакции определяется стерическими и стереоэлектронными эффектами. Причины образования именно *транс*-изомера соединения **179** связаны с тем, что трифенилфосфин (L), присутствующий в избытке, блокирует атом металла в интермедиате **C**, в результате чего более слабый ацетатный лиганд подходит только с «наружной» стороны.^{63, 64}

В соответствии с предложенным механизмом стереохимия реакции определяется винильной группой в соединении **178**, а фосфиновый лиганд, по-видимому, необходим для стабилизации промежуточных частиц **B** и **C**.

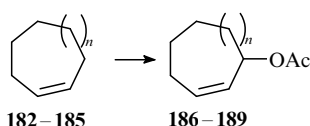
Данный реагент был использован также для превращения лимонена (**180**) в аллилацетат **181**.⁶²



В этом случае, учитывая повышенную нуклеофильность винильной группы в лимонене, реакцию ацетоксилирования можно проводить в отсутствие фосфинового лиганда.

3. Ацетоксилирование с использованием систем, включающих ацетат палладия

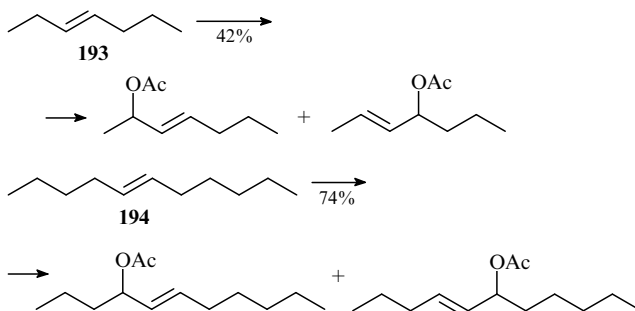
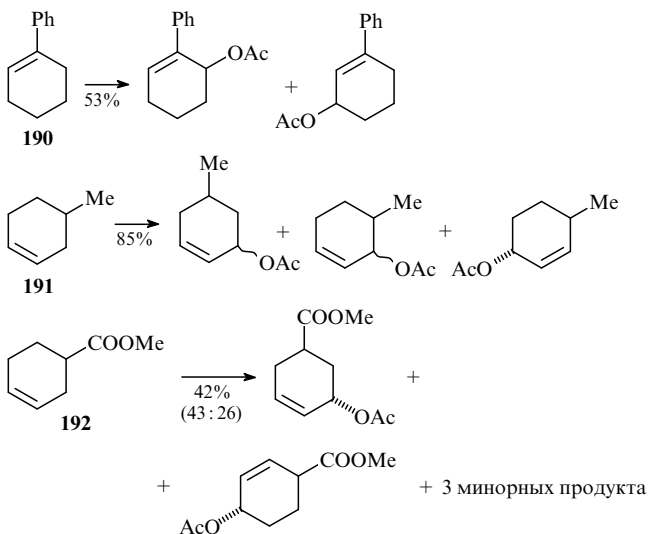
Описано аллильное ацетоксилирование алкенов и циклоалкенов под действием ацетата палладия в присутствии диоксида марганца (окислитель) и бензохинона (соокислитель) в уксусной кислоте.⁶⁵ Таким путем циклоалкены **182–185** были превращены в соответствующие ацетаты **186–189** (в случае циклооктена **183** выход аллилацетата **187** умеренный).



$n = 1$ (**182**, **186**, 73%), 2 (**183**, **187**, 35%), 4 (**184**, **188**, 78%), 6 (**185**, **189**, 72%).

Несимметричные алкены, например **190–194**, также превращаются в соответствующие аллилацетаты; суммарные

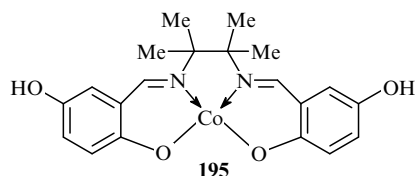
выходы продуктов достаточно высокие, однако они образуются в виде смесей изомеров.



Изучение механизма реакции показало, что аллильное ацетоксилирование протекает либо по механизму 1,2-ацетоксиаллилирования с последующим β-элиминированием гидрида палладия, либо образуется алкен-η³-аллильный комплекс, который подвергается нуклеофильной атаке ацетата. Вклад обоих механизмов зависит от структуры алкена. Для простых алкенов η³-аллильный механизм маловероятен.

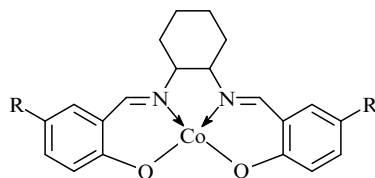
В работе⁶⁶ проведено аллильное ацетоксилирование алкенов по методу, аналогичному описанному в работе⁶⁵, с заменой MnO₂ на кислород и бензохинона на гидрохинон. Реакцию проводили в присутствии ацетата меди(II). Вместо ацетата меди можно использовать ацетаты марганца(III) или кобальта(II), хотя они менее эффективны. Ацетат палладия должен присутствовать обязательно, без него целевой продукт не образуется. Скорость реакции повышается с увеличением количества гидрохинона и не меняется при замене гидрохинона на бензохинон (в последнем случае индукционный период практически исчезает).

Вместо системы гидрохинон (или бензохинон)–ацетат меди можно использовать комплекс **195**, в состав которого входит гидрохиноновый фрагмент.



Ацетоксилирование циклогексена под действием комплекса **195** приводит к циклогексенацетату **171** с выходом 90%. Процесс протекает несколько медленнее, чем при

использовании системы ацетат меди–гидрохинон. Применение близких по строению комплексов **196** и **197** приводит к образованию ацетата **171** с выходами 68 и 19% соответственно. Если процесс вести в присутствии смеси соединения **197** (5 мол.%) и гидрохинона (10 мол.%), то выход продукта **171** повышается до 80%.



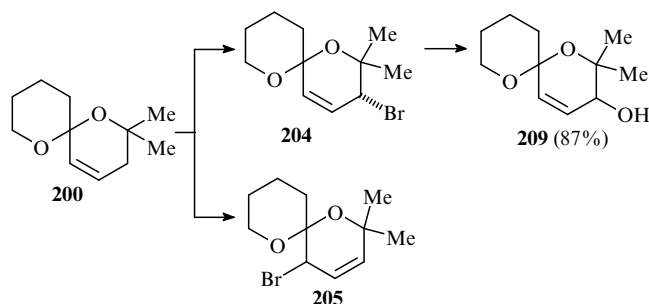
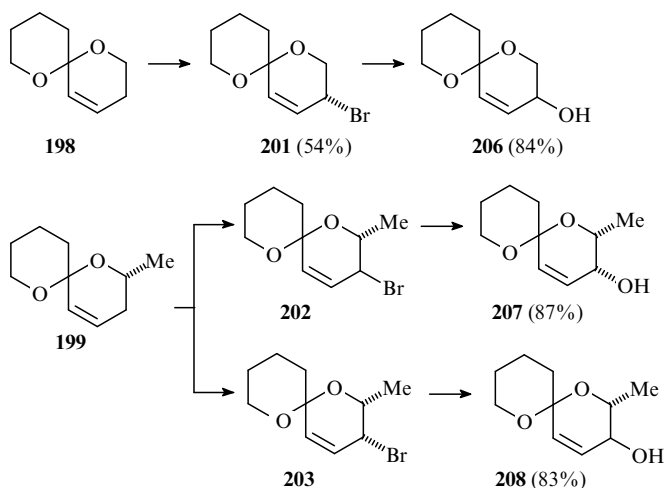
R = OH (**196**), H (**197**).

Следует отметить, что обсуждаемый метод ацетоксигирования циклоалкенов изучен недостаточно (он испытывался не для всех типов алкенов).

В работе⁶⁷ описано ацетоксигирование циклогексена с использованием системы 5 мол.% ацетата палладия–5 мол.% нитрата железа(III)–уксусная кислота в атмосфере кислорода. Циклогексенилацетат был получен с очень высоким выходом (в атмосфере аргона ацетат образуется с низким выходом).⁶⁷ При добавлении хлоридов и ацетатов переходных металлов выход снижается. Введение уксусного ангидрида повышает скорость реакции. Несимметричные 1-, 3- и 4-метилциклогексены окисляются ацетатом палладия и нитратом железа(III) с образованием смеси изомерных продуктов.

4. N-Бромсукцинимид

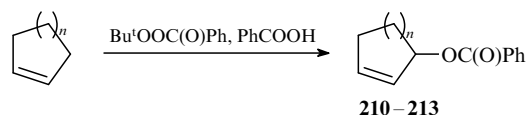
Бримбл с сотр.⁶⁸ разработал эффективный метод введения гидроксильной группы в аллильное положение ненасыщенных спирокеталей с использованием N-бромсукцинимид. Аллильное бромирование непредельных спирокеталей N-бромсукцинимидом в тетрахлорметане приводит к бромпроизводным, содержащим атом брома в аксиальном положении. При действии на них KO₂ и 18-краун-6-эфира в смеси ТГФ и ДМСО (10:1) происходит замещение атома Br на OH-группу по механизму S_N2 с образованием спирта с экваториальной гидроксильной группой. Данный метод был применен для превращения спирокеталей **198–200** в бромпроизводные **201–205**, из которых затем были получены аллильные спирты **206–209**. Было обнаружено, что спирокетали **199** и **200** при аллильном бромировании дают смеси изомерных продуктов, причем бромид **205** не вступает в реакцию замещения с образованием спирта.



В работе⁶⁹ окисление бициклического спирокетала по аллильному положению проводили с помощью диоксида селена.

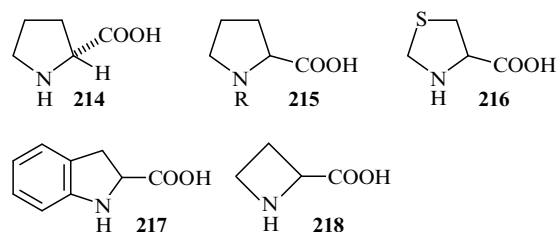
5. *трет*-Бутилпероксибензоат

В работе⁷⁰ проведено ацилоксигирование алкенов под действием Bu^tOOC(O)Ph или Bu^tOOH и карбоновых кислот RCOOH (R = CF₃, CCl₃, Me, Bu^t и др.) в присутствии каталитических количеств соединений меди и хиральных промоторов — (*S*)- и (*R*)-пролинов. Продуктами этой реакции являются оптически активные сложные эфиры. Так, из циклопентена и циклогексена были получены аллильные бензоаты **210** и **211**. В реакцию были также введены циклоалкены с большим размером кольца.



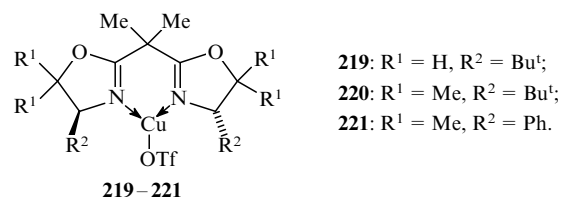
$n = 1$ (**210**, 39%, *ee* 56%), 2 (**211**, 59%, *ee* 37%),
3 (**212**, 27%, *ee* 23%), 4 (**213**, 32%, *ee* 4%).

В качестве хиральных промоторов помимо пролина (**214**) и его производных **215** были использованы также аминокислоты **216–218**, а в качестве растворителей — ацетонитрил или бензол.



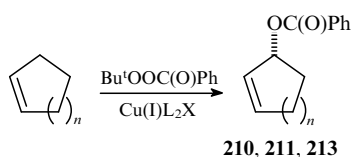
Энантиоселективность процесса определяется природой алкена и вспомогательного хирального реагента и мало зависит от природы карбоновой кислоты.

В работе Андруса с соавт.⁷¹ описано аллильное ацилоксигирование олефинов с помощью *трет*-бутилпероксибензоата в присутствии каталитических количеств соединений меди в кипящем бензоле. Так, циклические олефины и 1-октен при взаимодействии с Bu^tOOC(O)Ph в присутствии хиральных бисоксазолиновых комплексов трифлата меди(I) **219–221**

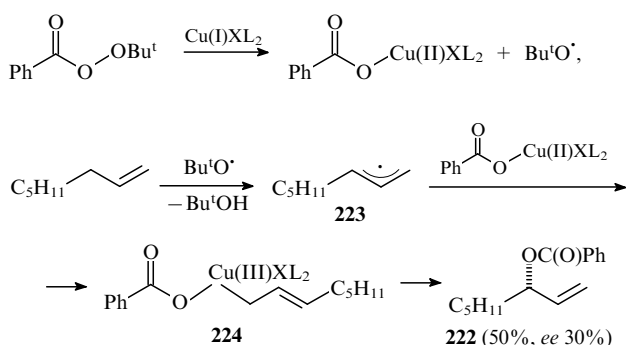


превращаются в нерацемические аллильные бензоаты **210**, **211**, **213**, **222**.

В большинстве опытов растворителем служил ацетонитрил, но в некоторых случаях (например, в синтезе соединения **222**) использовали бензол. Механизм реакции рассмотрен на примере окисления 1-октена.



Бензоат	<i>n</i>	Выход, %	<i>ee</i> , %
210	1	44	70
211	2	62	67
213	4	62	67

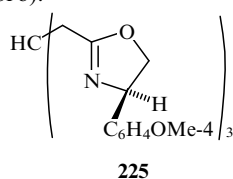


X = OTf.

Восстановительный гомолиз пероксидной связи под действием атома меди(I) приводит к образованию бензоата меди(II) и *tert*-бутоксильного радикала. Последний отщепляет аллильный атом водорода от олефина, который превращается в аллильный радикал **223**. Этот радикал быстро присоединяется к бензоату меди(II) с образованием комплекса меди(III) с аллильным лигандом (**224**). Процесс завершается перегруппировкой комплекса **224** с образованием аллильного эфира **222** и регенерацией медь(I)-содержащего катализатора.

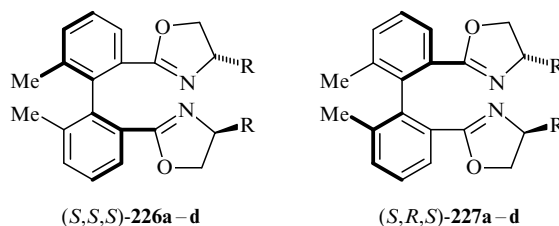
tert-Бутилпероксибензоат и комплексы меди(I), полученные *in situ* из хиральных бисоксазолинов и Cu(I)OTf, были использованы для окисления циклоалкенов также Пфальцем с соавт.⁷² Ими были получены циклоалк-2-енилбензоаты с удовлетворительными или хорошими выходами. Так, продукты превращения циклопентена и циклогептена были выделены с энантиомерным избытком 74% при 23°C и 84% при низкой температуре; в случае циклогексена энантиоселективность несколько ниже (*ee* 64–77%). Феринга с сотр.⁷³ сообщает об аллильном окислении циклогексена с помощью ряда хиральных комплексов Cu(II) с аминокислотами.

Было обнаружено,⁷⁴ что комплекс трифлата меди(II) с тридентатным трис(оксазолиновым) лигандом **225** является эффективным хиральным катализатором асимметрического аллильного окисления различных циклоалкенов с помощью *tert*-бутилпероксибензоата (реакция Хараша–Сосновского).



Циклоалкенилбензоаты образуются в этой реакции с хорошими выходами и энантиоселективностью (*ee* > 81%). Реакцию можно проводить в ацетоне, ацетонитриле и 1,2-дихлорэтано, причем в последнем случае энантиоселективность была наиболее высокой.

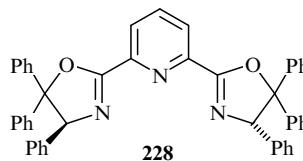
В реакции асимметрического аллильного окисления циклогексена и цикlopentена под действием *tert*-бутиловых эфиров 4-нитро-, 2-иод- и 2,4,6-трихлорзамещенных пероксибензойных кислот были испытаны также комплексы гексафторфосфата меди(I) с бис(*o*-толил)бисоксазолинами **226a–d** и **227a–d**. В результате получены аллилбензоаты с селективностью от средней до высокой.⁷⁵



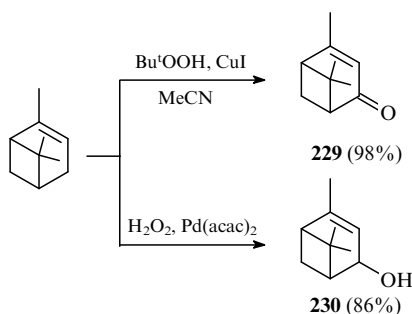
R = Ph (a), Bu^t (b), Bn (c), Prⁱ (d).

Самая высокая селективность была достигнута при использовании 4-нитрозамещенного *tert*-бутилпероксибензоата и лигандов **226a** (для циклогексена *ee* 73%) и **226c** (для цикlopentена *ee* 72%).

Индийские исследователи⁷⁶ применили для этих целей бисоксазолиновый лиганд **228**. Его использование позволило увеличить энантиоселективность реакции аллильного окисления циклогексена до 86%.



Описано каталитическое аллильное окисление α-пинена *tert*-бутилгидроксидом и пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов.⁷⁷ Найдено, что при окислении α-пинена системой Bu^tOOH–CuI основным продуктом реакции является вербенон (**229**), а при окислении системой H₂O₂–Pd(acac)₂ — вербенол (**230**).



В данную реакцию были вовлечены и другие терпеновые олефины (лимонен, 3-карен).

В работе Сартори и сотр.⁷⁸ сообщается о возможности использования цеолита Cu–Na–HSZ-320 в качестве эффективного и пригодного к многократному использованию катализатора аллильного окисления олефинов в аллильные спирты под действием *tert*-бутилпероксибензоата.

Каталитическому аллильному окислению алкенов с использованием асимметрического варианта реакции Хараша–Сосновского посвящен обзор⁷⁹.

6. Другие реагенты для α -окисления олефинов

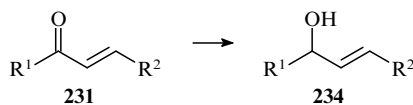
В работах^{79,80} описано окисление метиленовой группы в аллильном положении под действием SeO_2 с образованием аллильных спиртов.[‡]

Более эффективным является катализируемое SeO_2 аллильное окисление с использованием *трет*-бутилгидроксипероксида в качестве стехиометрического реагента.^{28,81} В работе⁸² эта реакция использовалась для аллильного гидроксирования винилфторидов. Описан также фотохимический синтез аллильных спиртов из алкенов.⁸³ В этом случае бензоновый или пиридиновый раствор алкена или сопряженного диена облучают в присутствии кислорода и сенсибилизатора (метиленовой голубой, некоторые производные порфирина), при этом образуется гидропероксид, который при восстановлении дает аллильный спирт. Указанный метод позволяет получать из алкенов аллильные спирты со смещением двойной связи.⁸⁴

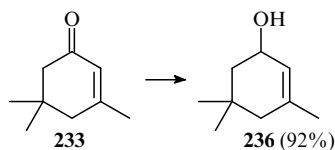
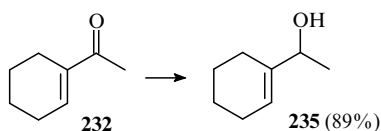
IV. Реагенты для восстановления α,β -непредельных карбонильных соединений

Восстановление α,β -непредельных карбонильных соединений (альдегидов, кетонов и сложных эфиров) является одним из основных методов синтеза аллильных спиртов. Однако применение наиболее доступных восстановителей, таких как NaBH_4 или LiAlH_4 , приводит к частичному или даже полному восстановлению двойной связи,⁸⁵ поэтому для решения данной задачи предложено использовать другие гидридные восстановители.^{86,87}

Так, в работах^{88,89} сообщается о применении $\text{Li}[(\text{CH}_2)_4\text{NBH}_3]$ для селективного восстановления кетонов **231** – **233** в аллильные спирты **234** – **236**.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}$ (99%); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{Ph}$ (99%), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (96%).



Отношение продуктов 1,2-восстановления к продуктам 1,4-восстановления во всех случаях $> 99 : 1$.

Аминоборгидриды лития не являются пирофорными веществами, поэтому они используются в технологических процессах восстановления.

Позже было показано,⁹⁰ что α,β -непредельные кетоны **237** восстанавливаются при действии системы $\text{Bu}_2\text{SnH}_2 - \text{Bu}_2\text{SnF}_2$ в сочетании с ГМФТА до аллильных спиртов **238**.

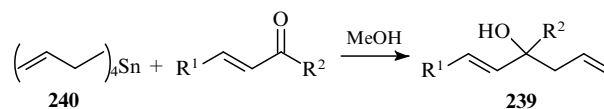


$\text{R} = \text{H}$ (75%), Me (89%), Ph (56%).

Если заменить ГМФТА на LiI , то восстанавливается двойная связь $\text{C} = \text{C}$, а кетогруппа не затрагивается.

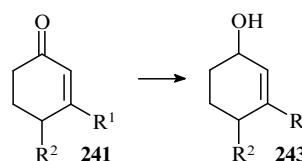
‡ Этот реагент используется также в синтезе непредельных карбонильных соединений.

Описано также получение аллилвинильных спиртов **239** действием на α,β -непредельные кетоны тетрааллилолова (**240**).⁹¹

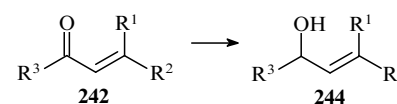


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Et}$ (73%); $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{Me}$ (91%),
 $\text{R}^1 - \text{R}^2 = (\text{CH}_2)_3$ (65%).

В работах Рану и Даса^{92,93} сообщается, что система борогидрид цинка–силикагель способна восстанавливать сопряженные кетоны до аллильных спиртов. Так, из сопряженных кетонов **241**, **242** были получены соответствующие спирты **243**, **244** с высокими выходами.



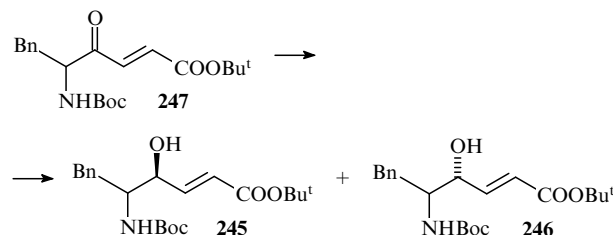
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (15%); $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}$ (80%), COOEt (82%),
 COOMe (85%).



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Me}; \text{R}^3 = \text{H}$ (80%), Me (85%);
 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{H}$ (82%), Me (85%);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ (79%).

Выход продукта восстановления α -иона составил 85%.

В недавно опубликованной работе⁹⁴ сообщается об образовании диастереомерных аллильных спиртов **245** и **246** в отношении 95 : 5 (общий выход 80%) при диастереоселективном восстановлении *N*-Вос-защищенного δ -амино- α,β -непредельного γ -кетозифра **247** под действием $\text{LiAlH}(\text{OBu}^t)_3$ в EtOH при -78°C при хелатном контроле. Если тот же процесс восстановления проводить под действием нехелатирующего *NB*-энантрида в ТГФ при -78°C (так называемый контроль Фелкина–Ана), то спирты **245** и **246** получаются в отношении 5 : 95 (общий выход 98%).



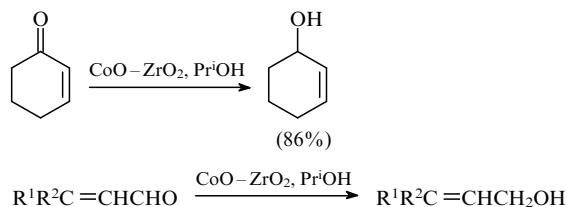
Восстановление кетозифра **247** стандартными реагентами, такими как $\text{NaBH}_4 - \text{CeCl}_3$, $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$, Bu_2AlH (DIBAL-H) или смесью Bu_2AlH с ZnCl_2 , протекает неселективно.

Восстановление енонов в аллильные спирты изучалось также в работе⁹⁵. Установлено, что восстановление аминокзамещенного енона, полученного на основе *L*-серина, различными восстановителями (*L*-селектрид–ТГФ, $\text{LiAlH}_4 - \text{Et}_2\text{O}$, $\text{NaBH}_4 - \text{MeOH}$, Red-Al –ТГФ (Red-Al — $[(\text{MeOCH}_2\text{OCH}_2)_2\text{AlH}_2]\text{Na}$) и т.д.) приводит к смеси *син*- и *анти*-изомеров аминокаллильных спиртов с очень высоким выходом. Размер гидрида влияет на диастереоселективность реакции, выход *син*-изомера тем выше, чем больше объем

гидрида. Природа растворителя также влияет на соотношение изомеров.

Каталитическое гидрирование фрагмента $C=C-C=O$ с целью получения аллильных спиртов обычно реализовать трудно, особенно в условиях гетерогенного катализа. Тем не менее в последнее время был предложен ряд катализаторов, которые позволили повысить хемо-, а в ряде случаев и энантиоселективность этой реакции.

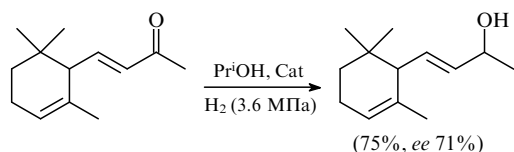
Так, в работе⁹⁶ восстановление α,β -непредельных кетонов осуществляли с использованием изопропилового спирта (в качестве источника атомов водорода) и смеси оксидов металлов $CoO-ZrO_2$ (в качестве катализатора).



$R^1 = H$; $R^2 = Pr^n$ (84%), Me (83%), Ph (80%);

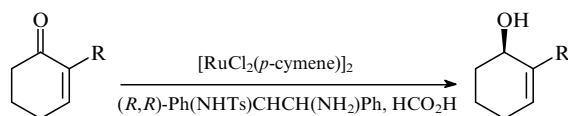
$R^1 = Me$; $R^2 = (CH_2)_2CH=CMe_2$ (71%).

Вместо оксидов металлов в качестве катализатора (Cat) можно использовать соли иридия (например, $Ir(acac)_3$), нанесенные на различные цеолиты. Данный способ был применен для хемоселективного восстановления α - и β -ионов, тестостерона, холестерина и др.⁹⁷ Например,



Эффективными катализаторами восстановления ненасыщенных кетонов до аллильных спиртов по Меервейну–Пондофу–Велею являются Zr- и Hf-катализаторы, нанесенные на мезопористые материалы типа MCM-41 и MCM-48.⁹⁸

В работе Уиллса и сотр.⁹⁹ сообщается об эффективности использования для восстановления енонов метода асимметрического гидрирования с переносом. Для проведения данного процесса разработано много каталитических систем. Наиболее часто используется система комплекс рутения(II)–хиральный монотозилированный диамин (или β -аминоспирт)–муравьиная кислота.



$R = Ph$ (47%, ee 72%), OBn (78%, ee 99%),

$NHCO_2Me$ (54%, ee > 99%).

Другие примеры каталитического гидрирования енонов можно найти в обзоре Нойори.¹⁰⁰

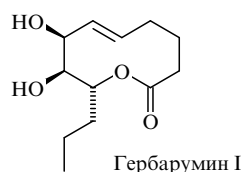
V. Прочие методы

Выше мы рассмотрели ряд наиболее важных реагентов, используемых для превращения олефинов и их производных в аллильные спирты в реакциях расщепления α -эпоксидов, аллильного гидроксирования и восстановления α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. В настоящем разделе кратко обсуждаются другие общие методы получения аллильных спиртов.

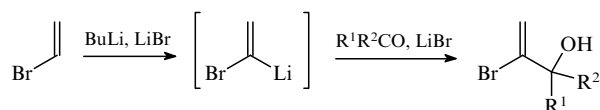
1. Реакции карбонильных соединений с алкенами и алкинами

Одним из наиболее известных методов синтеза аллильных спиртов является взаимодействие алкилмагниихгалогенидов с альдегидами или кетонами (метод Нормана). Заслуживает также внимания присоединение дивинилцинка к карбонильным соединениям.¹⁰¹ Позже данная методология получила развитие в области металлокомплексного катализа.

Сообщается¹⁰² об использовании хлорида никеля(II) и ацетата палладия(II) в качестве катализаторов кросс-сочетания иодалкенов с альдегидами, приводящего к образованию аллильных спиртов. Важно, что конфигурация двойной связи в продукте соответствует ее конфигурации в иодалкене. В работе¹⁰³ описан диастероселективный синтез аллильного спирта из α -замещенного альдегида по реакции Нозаки–Хиямы–Киши. Это превращение было использовано в синтезе (+)-гербарумина I.



Предложен эффективный способ получения бромаллильных спиртов из 1-бromo-1-литоэтена и альдегидов или кетонов.¹⁰⁴



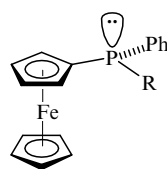
$R^1 = R^2 = Me$ (77%); $R^1 = Me, R^2 = CH_2=CH$ (78%),

$CH_2=CH(CH_2)_2$ (84%), $CH_2=CHCMe_2CH_2CH_2$ (80%);

$R^1-R^2 = (CH_2)_5$ (85%); $R^2 = H$; $R^1 = Et$ (46%), $n-C_6H_{13}$ (50%),

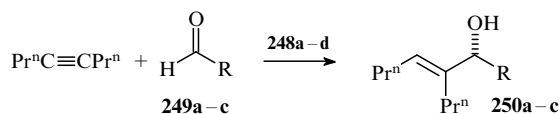
Ph (81%), $CH_2=CH$ (74%).

Фосфины, содержащие ферроценовый фрагмент, оказались эффективными лигандами для ряда каталитических реакций, а также асимметрических реакций, катализируемых металлами.^{105–107} В работе¹⁰⁸ обнаружено, что Р-хиральные монодентатные ферроценфосфины **248a–d** могут быть использованы в качестве лигандов в асимметрической каталитической реакции восстановительного сочетания окт-4-ина с альдегидами **249a–c** с образованием хиральных аллильных спиртов **250a–c** с высокими регио- и энантиоселективностями.



248a–d

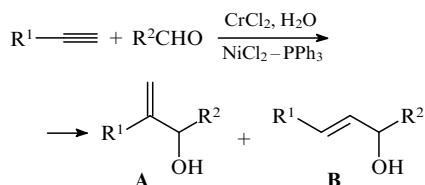
$R = Me$ (a), 4-MeOC₆H₄ (b), cyclo-C₆H₁₁ (c), Buⁿ (d);



$R = Ph$ (a), Pr^n (b), Pr^i (c).

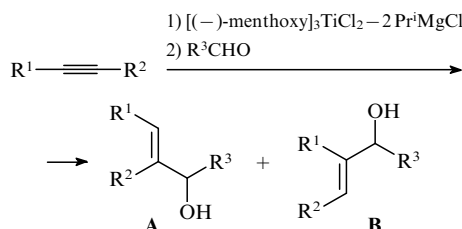
Рацемические аллильные спирты были получены также с помощью внутримолекулярного^{109, 110} и межмолекуляр-

ного¹¹¹ восстановительного сочетания алкинов и альдегидов. Восстановительное сочетание алкина с альдегидом применялось также для синтеза хиральных аллильных спиртов. Восстановительное сочетание в присутствии стехиометрических количеств переходных металлов осуществлено Такаи с сотр.,¹¹² Негиши с сотр.,¹¹³ Ливингхаузом с сотр.,¹¹⁴ Такаи и Утимото с сотр.^{115, 116} Например,¹¹²

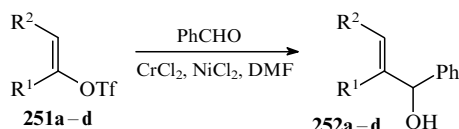


$R^1 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (82%, **A**:**B** = 95:5); $R^1 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $R^2 = \text{Ph}$ (99%, **A**:**B** = 94:6); $R^1 = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $R^2 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ (78%, **A**:**B** = 90:10); $R^1 = \text{HO}(\text{CH}_2)_2$, $R^2 = \text{Ph}(\text{CH}_2)_2$ (83%, **A**:**B** = 99:1).

В работе¹¹⁷ описано применение системы хиральный комплекс титана – алкин в синтезе хиральных спиртов.


$$\begin{aligned} R^1 = R^2 = n\text{-C}_5\text{H}_{11}; R^3 = \text{Et, Pr}^i, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; \\ R^1 = \text{Me}_3\text{Si}, R^3 = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}; R^2 = n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{Ph.} \end{aligned}$$

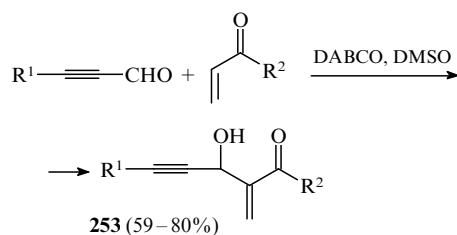
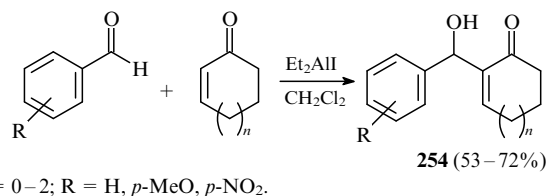
Близкой по сути является реакция между алкенилтрифлатами и альдегидами,¹¹⁸ протекающая под действием CrCl_2 в присутствии каталитических количеств NiCl_2 . Например, трифлаты **251a–c** взаимодействуют с бензальдегидом в присутствии CrCl_2 и каталитических количеств NiCl_2 в ДМФА с образованием соответствующих аллильных спиртов **252a–c** с высокими выходами. В эфире и ТГФ, в которых CrCl_2 малорастворим, реакция не идет или идет плохо. В данную реакцию можно вводить и другие альдегиды, например $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{CHO}$ или $\text{PrCH}=\text{CHCHO}$. В присутствии других катализаторов, таких как MnCl_2 , FeCl_3 , CoCl_2 , PdCl_2 , выход целевого продукта снижается. Кроме того возможно разложение трифлатов. Стерические факторы, связанные с наличием заместителей на ход двойной связи, могут оказать значительное влияние на ход реакции.



$R^1 = Bu, R^2 = H$ (**a**); $R^1 = n-C_{10}H_{21}, R^2 = H$ (**b**);
 $R^1-R^2 = (CH_2)_4$ (**c**); $R^1 = Me, R^2 = Ph$ (**d**).

Для данного превращения предложен механизм, включающий восстановление хлорида никеля(II) до никеля(0) с помощью CrCl_2 . Никель образует с трифлатами никельорганические соединения, которые подвергаются переметаллированию. Образовавшиеся хроморганические соединения далее реагируют с альдегидами.

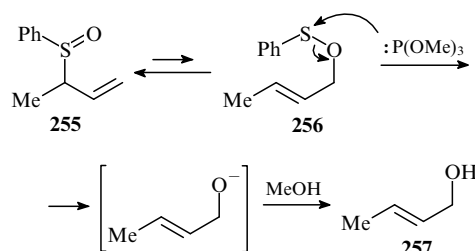
Для получения функционально замещенных аллильных спиртов применяют реакцию Бейлиса–Хиллмана. Эти спирты являются важными полупродуктами в синтезе многих природных соединений: алкалоидов, пиретроидов, стероидов, феромонов и др. Таким путем были получены, в частности, аллилпропаргильные спирты **253** (см.¹¹⁹) и 2-(α -гидроксibenзил)циклогекс-2-енон (**254**).¹²⁰


$$R^1 = \text{Ph, n-C}_6\text{H}_{13}; R^2 = \text{Me, OEt; DABCO — диазабициклооктан.}$$


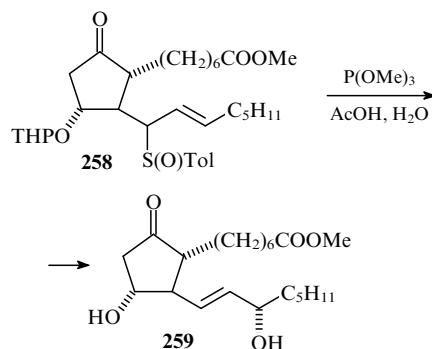
2. [2,3]-Сигматропные перегруппировки халькогеноксидов

Выше отмечалось, что окислительное элиминирование селеновой группы является одним из общих методов синтеза олефинов.²⁸ Однако при окислении аллильных селенидов промежуточно образующийся селеноксид претерпевает [2,3]-сигматропную перегруппировку с участием двойной связи, что приводит к селеноновому эфиру «перегруппированного» аллильного спирта и в конечном счете к соответствующему аллильному спирту.

Для аналогичных соединений серы такая реакция менее характерна, хотя отдельные примеры известны (см. обзор¹²¹). Так, в присутствии триметилфосфита аллильный сульфоксид **255** при нагревании частично перегруппировывается в аллильный эфир сульфеновой кислоты **256**.¹²¹ Как правило, равновесие в данной реакции в значительной степени смещено в сторону сульфоксида, но при действии на реакционную смесь тиофильным реагентом (такими реагентами являются триметилфосфит и диэтиламин) сульфенат необратимо превращается в аллильный спирт **257**.



В работе ¹²² сообщается о превращении сульфоксида **258** в аллильный спирт **259**, который представляет собой рацемическую форму простагландина E (PGE₁).

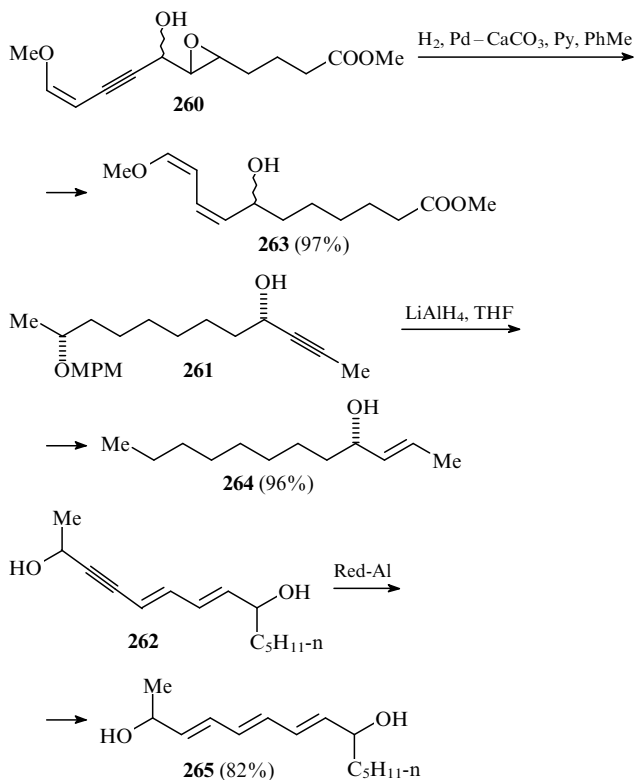


Другие примеры перегруппировки сульфоксидов и сульфонов и использование продуктов таких перегруппировок в

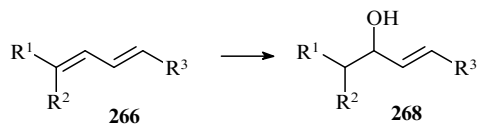
полных синтеза природных соединений приведены в обзоре Прилежаевой.¹²³

3. Прочие методы

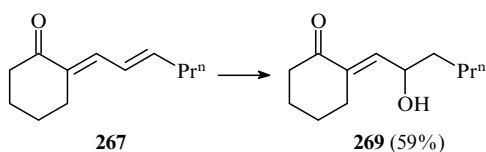
В заключение хотелось бы отметить, что аллильные спирты образуются при частичном гидрировании многих ацетиленовых спиртов. В качестве восстановителей используют LiAlH_4 , Red-Al , водород с участием специальных катализаторов, например $\text{Pd}-\text{CaCO}_3$ (катализатор Линдлара) и др. Так, при восстановлении ацетиленов **260**–**262** были получены аллильные спирты **263**–**265**.^{124–126}



По реакции восстановления–окисгенирования под действием молекулярного кислорода и триэтилсилана при катализе порфирином кобальта(II) с последующей обработкой триметилфосфитом соединения **266**, **267** превращаются в соединения **268**, **269**, содержащие фрагмент аллильного спирта.¹²⁷



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{COOEt}$ (81%); $\text{R}^1 = \text{Bu}^n$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CHO}$ (54%); $\text{R}^1 = \text{n-C}_6\text{H}_{13}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{COOBu}^t$ (73%); $\text{R}^1 = \text{Pr}^n$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{COOEt}$ (82%).



Литература

- J.K.Crandall, M.Apparu. *Org. React.*, **29**, 345 (1983)
- J.G.Smith. *Synthesis*, 629 (1984)
- A.S.Rao, S.K.Paknikar, J.G.Kirtane. *Tetrahedron*, **39**, 2323 (1983)

- P.Mosset, S.Manna, J.Viala, J.R.Falck. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 299 (1986)
- J.K.Crandall, L.H.Chang. *J. Org. Chem.*, **32**, 532 (1967)
- M.Asami. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5803 (1985)
- M.Asami. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 721 (1990)
- M.Asami, T.Ishizaki, S. Inoue. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1893 (1995)
- D.Bhuniya, V.K.Singh. *Synth. Commun.*, **24**, 375 (1994)
- B.Colman, S.E.de Sousa, P.O'Brien, T.D.Towers, W.Watson. *Tetrahedron: Asymmetry*, **10**, 4175 (1999)
- M.Asami, M.Ogawa, S. Inoue. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1563 (1999)
- P.O'Brien, T.D.Towers, M.Voith. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 8175 (1998)
- P.O'Brien. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1439 (1998)
- M.J.Sodergren, S.K.Bertilsson, P.G.Andersson. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6610 (2000)
- M.J.Sodergren, P.G.Andersson. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 10760 (1998)
- S.K.Bertilsson, P.G.Andersson. *Tetrahedron*, **58**, 4665 (2002)
- A.Gayet, S.K.Bertilsson, P.G.Andersson. *Org. Lett.*, **4**, 3777 (2002)
- S.V.Malhotra. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 645 (2003)
- A.Johansson, P.Abrahamsson, Ö.Davidson. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 1261 (2003)
- A.Yasuda, H.Yamamoto, H.Nozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 1705 (1979)
- S.Murata, M.Suzuki, R.Noyori. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2738 (1979)
- G.A.Kraus, K.Frazier. *J. Org. Chem.*, **45**, 2579 (1980)
- M.E.Jung, M.A.Lyster. *J. Org. Chem.*, **42**, 3761 (1977)
- M.R.Detty. *J. Org. Chem.*, **45**, 924 (1980)
- G.A.Olah, S.C.Narang, B.G.B.Gupta, R.Malhotra. *J. Org. Chem.*, **44**, 1247 (1979)
- M.E.Jung, T.A.Blumenkopf. *Tetrahedron Lett.*, 3657 (1978)
- T.L.Ho, G.A.Olah. *Synthesis*, 417 (1977)
- K.C.Nicolaou, N.A.Petasis. *Selenium in Natural Products Synthesis*. CIS INC, Philadelphia, 1984
- X.Huang, W.Xu. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5495 (2002)
- C.Baylon, M.P.Heck, C.Mioskowski. *J. Org. Chem.*, **64**, 3354 (1999)
- R.J.Davoille, D.T.Rutherford, S.D.R.Christie. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1255 (2000)
- L.Alcaraz, A.Cridland, E.Kinchin. *Org. Lett.*, **3**, 4051 (2001)
- G.A.Molander, B.E.La Belle, G.Hahn. *J. Org. Chem.*, **51**, 5259 (1986)
- J.M.Aurrecoechea, W.H.Okamura. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4947 (1987)
- K.C.Nicolaou, M.E.Duggan, T.Ladduwahetty. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 2069 (1984)
- T.Katsuki, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 5974 (1980)
- L.A.Sarandeses, A.Mouriño, J.-L.Luche. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 818 (1991)
- J.S.Yadav, T.Shekharam, V.R.Gadgil. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 843 (1990)
- J.S.Yadav, V.R.Gadgil. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1824 (1989)
- J.S.Yadav, T.Shekharam, D.Srinivas. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7973 (1992)
- E.Vedejs, J.M.Dolphin, W.T.Stolle. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 249 (1979)
- S.Chandrasekhar, M.Takhi, J.S.Yadav. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 307 (1995)
- Y.Gao, R.M.Hannon, J.M.Klunder, S.Y.Ko, H.Masamune, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5765 (1987)
- L.Dehoux, E.Doris, C.Mioskowski. *Chem. Commun.*, 549 (1996)
- D.M.Hodgson, M.A.H.Stent, F.X.Wilson. *Org. Lett.*, **3**, 3401 (2001)
- D.M.Hodgson, C.R.Maxwell, T.J.Miles, E.Paruch, M.A.H.Stent, I.R.Matthews, F.X.Wilson, J.Witherington. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4313 (2002)
- J.A.Marshall. *Chem. Rev.*, **89**, 1503 (1989)
- J.P.Marino, N.Hatanaka. *J. Org. Chem.*, **44**, 4467 (1979)
- J.P.Marino, R.F.Pradilla, E.Labrode. *J. Org. Chem.*, **52**, 4898 (1987)
- Y.Yamamoto. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **25**, 947 (1986)
- B.H.Lipshutz. *Synlett*, 119 (1990)

52. E.Nakamura. *Synlett*, 539 (1991)
53. S.K.Kang, D.H.Lee, H.S.Sim, J.S.Lim. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 91 (1993)
54. K.Mori, T.Suguro, M.Uchida. *Tetrahedron*, **34**, 3119 (1978)
55. F.Badalassi, P.Crotti, F.Macchia, M.Pineschi, A.Arnold, B.L.Feringa. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7795 (1998)
56. H.B.Kagan, J.C.Fiaud. *Top. Stereochem.*, **18**, 249 (1988)
57. O.Molt, T.Schrader. *Synthesis*, 2633 (2002)
58. S.Brandange, J.E.Backvall, H.Leijonmarck. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 2051 (2001)
59. J.R.Gilmore, J.M.Mellor. *J. Chem. Soc.*, 2355 (1971)
60. W.Kitching, Z.Rappaport, S.Winstein, W.G.Young. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 2054 (1966)
61. G.H.Whitham. *J. Chem. Soc.*, 2232 (1961)
62. A.Heumann, M.Reglier, B.Waegell. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 366 (1982)
63. B.M.Trost. *Tetrahedron*, **33**, 2615 (1977)
64. B.M.Trost, T.R.Verhoeven, J.M.Fortunak. *Tetrahedron Lett.*, 2301 (1979)
65. S.Hansson, A.Heumann, T.Rein, B.Aakermark. *J. Org. Chem.*, **55**, 975 (1990)
66. S.B.Bystroem, E.M.Larsson, B.Aakermark. *J. Org. Chem.*, **55**, 5674 (1990)
67. E.M.Larsson, B.Aakermark. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 2523 (1993)
68. M.A.Brimble, M.K.Edmonds, G.M.Williams. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 7509 (1990)
69. B.Bernet, P.M.Bishop, M.Caron, T.Kawamata, B.L.Roy, L.Ruest, G.Sauve, P.Soucy, P.Deslongchamps. *Can. J. Chem.*, **63**, 2810 (1985)
70. A.Levina, J.Mazart. *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 147 (1995)
71. M.B.Andrus, A.B.Argade, X.Chen, M.G.Pamment. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 2945 (1995)
72. A.S.Gokhale, A.B.E.Mindis, A.Pfaltz. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1831 (1995)
73. M.T.Rispens, C.Zondervan, B.L.Feringa. *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 661 (1995)
74. Y.Kohmura, T.Katsuki. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 3941 (2000)
75. M.B.Andrus, D.Asgari. *Tetrahedron*, **56**, 5775 (2000)
76. R.M.Kamble, G.Sekar, V.K.Singh. *Proc. Indian Natl. Sci. Acad.*, **68**, 423 (2002)
77. B.A.Allal, L.El Firdoussi, S.Allaoud, A.Karim, Y.Castanet, A.Mortreux. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **200**, 177 (2003)
78. S.Carloni, B.Frullanti, R.Maggi, A.Mazzacani, F.Bigi, G.Sartori. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 8947 (2000)
79. J.Eames, M.Watkinson. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 3567 (2001)
80. G.Aranda, M.BertranneDelahaye, R.Azerad, M.Maurs, M.Cortes, H.Ramirez, G.Vernal, T.Prange. *Synth. Commun.*, **27**, 45 (1997)
81. M.A.Umbreit, K.B.Sharpless. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5526 (1977)
82. T.Ernet, G.Haufe. *Synthesis*, 953 (1997)
83. R.W.Denny, A.Nickon. *Org. React.*, **20**, 133 (1973)
84. A.K.Banerjee, A.Martin, T.Nakano, A.Usabillaga. *J. Org. Chem.*, **38**, 3807 (1973)
85. R.S.Varma, G.W.Kabalka. *Synth. Commun.*, **15**, 985 (1985)
86. J.M.Fortunato, B.Ganem. *J. Org. Chem.*, **41**, 2194 (1976)
87. E.J.Corey, J.O.Link. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6275 (1989)
88. Y.Okude, S.Hirano, T.Hiyama, H.Nozaaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3179 (1977)
89. J.C.Fuller, E.L.Stangeland, C.T.Goralski, B.Singaram. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 257 (1993)
90. T.Moriuchi-Kawakami, H.Matsuda, I.Shibata, M.Miyatake, T.Suwa, A.Baba. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 465 (1999)
91. S.K.Leitch, A.McCluskey. *Synlett*, 699 (2003)
92. B.C.Ranu. *Synlett*, 885 (1993)
93. B.C.Ranu, A.R.Das. *J. Org. Chem.*, **56**, 4796 (1991)
94. J.Vabena, M.Brisander, T.Lejan, K.Luthman. *J. Org. Chem.*, **67**, 9186 (2002)
95. A.M.P.Koskinen, P.M.Koskinen. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 6765 (1993)
96. S.U.Sonavane, R.V.Jayaram. *Synlett*, 146 (2004)
97. M.De Bruyn, S.Coman, R.Bota, V.I.Parvulescu, D.E.De Vos. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 5333 (2003)
98. M.De Bruyn, M.Limbourg, J.Denayer, G.V.Baron, V.I.Parvulescu, P.J.Grobet, D.E.De Vos, P.A.Jacobs. *Appl. Catal. A*, **254**, 189 (2003)
99. J.Hannedouche, J.A.Kenny, T.Walsgrove, M.Wills. *Synlett*, 263 (2002)
100. R.Noyori. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 2008 (2002)
101. W.Oppolzer, R.N.Radinov. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 5645 (1988)
102. H.Jin, J.-i.Uenishi, W.J.Christ, Y.Kishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 5644 (1986)
103. A.A.Sabino, R.A.Pilli. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2819 (2002)
104. Y.Y.Novikov, P.Sampson. *Org. Lett.*, **5**, 2263 (2003)
105. K.Tanaka, S.Quio, M.Tobisu, M.M.Lo, G.C.Fu. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 9870 (2000)
106. C.J.Richards, A.J.Locke. *Tetrahedron: Asymmetry*, **9**, 2377 (1998)
107. R.Shintani, M.M.Lo, G.C.Fu. *Org. Lett.*, **2**, 3695 (2000)
108. E.A.Colby, T.F.Jamison. *J. Org. Chem.*, **68**, 156 (2003)
109. J.Montgomery. *Acc. Chem. Res.*, **33**, 467 (2000)
110. X.-Q.Tang, J.Montgomery. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6950 (2000)
111. W.S.Huang, J.Chan, T.F.Jamison. *Org. Lett.*, **2**, 4221 (2000)
112. K.Takai, S.Sakamoto, T.Isshiki. *Org. Lett.*, **5**, 653 (2003)
113. K.Takagi, C.J.Rousset, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1440 (1991)
114. B.C.van Wagenen, T.Livinghouse. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3495 (1989)
115. K.Takai, Y.Kataoka, K.Utimoto. *J. Org. Chem.*, **55**, 1707 (1990)
116. Y.Kataoka, J.Miyai, K.Oshima, K.Takai, K.Utimoto. *J. Org. Chem.*, **57**, 1973 (1992)
117. Y.Takayanagi, K.Yamashita, Y.Yoshida, F.Sato. *Chem. Commun.*, 1725 (1996)
118. K.Takai, M.Tagashira, T.Kuroda, K.Oshima, K.Utimoto, H.Nosaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6048 (1986)
119. P.R.Krishna, E.R.Sekhar, V.Kannan. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 4973 (2003)
120. W.Pei, H.-X.Wei, G.Li. *Chem. Commun.*, 2412 (2002)
121. D.A.Evans, G.C.Andrews. *Acc. Chem. Res.*, **7**, 147 (1974)
122. Y.Masaki, K.Hashimoto, K.Kaji. *Chem. Pharm. Bull.*, **32**, 3959 (1984)
123. E.H.Прилежаева. *Vcnexu xumuu*, **70**, 1013 (2001)
124. E.J.Corey, J.O.Albright. *J. Org. Chem.*, **48**, 2114 (1983)
125. S.Takano, T.Murakami, K.Samizu, K.Ogasawara. *Heterocycles*, **39**, 67 (1994)
126. M.Mladenova, M.Alami, G.Linstrumelle. *Synth. Commun.*, **26**, 2831 (1996)
127. Y.Matsushita, K.Sugamoto, T.Nakama, T.Sakamoto, T.Matsui, M.Nakayama. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 1879 (1995)

SYNTHESIS OF ALLYLIC ALCOHOLS FROM ALKENES AND THEIR DERIVATIVES

A.K.Banerjee, P.S.Poon, M.S.Laya, W.J.Vera

Venezuelan Scientific Institute, Centre of Chemistry

Apartado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela, Fax + 58(2)504-1350

The reagents used for the transformation of epoxides, alkenes and α,β -unsaturated carbonyl compounds into allylic alcohols are considered.

Bibliography — 127 references.

Received 16th June 2003