

Металлокомплексный катализ в синтезе магнийорганических соединений

У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук
450075 Уфа, просп. Октября, 141, факс (3472)31–2750

Впервые обобщены и систематизированы данные по синтезу магнийорганических соединений с участием металлокомплексных катализаторов. Рассмотрены реакции гидро-, карбо- и цикломагнирования непредельных соединений под действием R^1MgR^2 ($R^1 = Alk$, Ar ; $R^2 = H, Hal$; $R^1 = R^2 = Alk$), катализируемые солями и комплексами Ti , Zr и переходных металлов. Приведены отдельные примеры применения магнийорганических реагентов в органическом синтезе.

Библиография — 206 ссылок.

Оглавление

I. Введение	886
II. Гидромагнирование α -олефинов	886
III. Гидромагнирование 1,3-диенов	888
IV. Гидромагнирование алкинов	890
V. Карбомагнирование олефинов	891
VI. Цикломагнирование олефинов и алленов	893
VII. Карбомагнирование 1,3-диенов	898
VIII. Карбомагнирование алкинов	899
IX. Заключение	901

I. Введение

Первые магнийорганические соединения (МОС) были получены Гриньяром¹ в 1900 г. взаимодействием органических галогенидов с металлическим магнием. Этот простой и эффективный способ синтеза МОС до сих пор широко применяется в синтетической практике. Реактивы Гриньяра используют для образования новой C—C-связи, что позволяет синтезировать органические соединения различных классов. Получению этим способом МОС и их применению посвящено большое количество публикаций, результаты которых обобщены в монографиях^{2–10}. Очевидно, что дальнейшее развитие «классического» метода синтеза МОС связано в основном с введением в реакцию с металлическим магнием новых, все более сложных галогенсодержащих систем.

Одним из значительных современных достижений металлоорганической химии является разработка нового нетради-

ционного подхода к синтезу магнийорганических реагентов из непредельных соединений и простых реактивов Гриньяра в условиях металлокомплексного катализа — каталитическое гидро-, карбо- и цикломагнирование под действием R^1MgR^2 ($R^1 = Alk$, Ar ; $R^2 = H, Hal$; $R^1 = R^2 = Alk$). Высокая реакционная способность и доступность исходных магнийсодержащих соединений, возможность получения магнийорганических систем различной структуры, а также мягкие условия сделали каталитические реакции перспективными для использования в органическом и металлоорганическом синтезе.

К настоящему времени в мировой литературе накоплен большой материал по получению МОС в присутствии металлокомплексных катализаторов и различных типов активаторов (см., например, обзоры^{11–15}). Авторы настоящей работы также внесли вклад в становление и развитие химии металлоорганических соединений. Цель данного обзора — обобщить опубликованные сведения по каталитическому синтезу МОС и проанализировать наиболее перспективные пути развития данной области исследований. Использование МОС в органическом синтезе представлено лишь отдельными примерами; за рамками обзора остались также многочисленные публикации по применению магнийорганических производных в качестве сокатализаторов для процессов олиго- и полимеризации непредельных соединений.

II. Гидромагнирование α -олефинов

Катализируемое солями и комплексами Ti , Zr и переходных металлов взаимодействие гидридов магния или алкилмаг-

У.М.Джемилев. Член-корреспондент РАН, директор ИНК РАН.
Телефон: (3472)31–2750, e-mail: ink@anrb.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ в органическом, металлоорганическом и нефтехимическом синтезе.

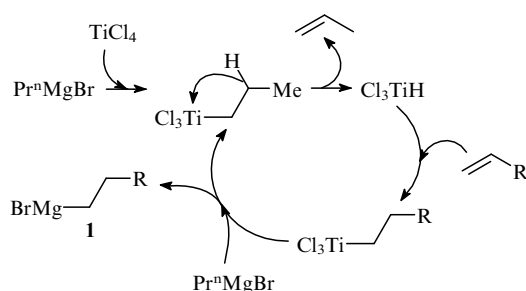
А.Г.Ибрагимов. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник того же института. Телефон: (3472)31–2750, e-mail: ink@anrb.ru

Область научных интересов: металлокомплексный катализ в магний- и алюминийорганическом синтезе.

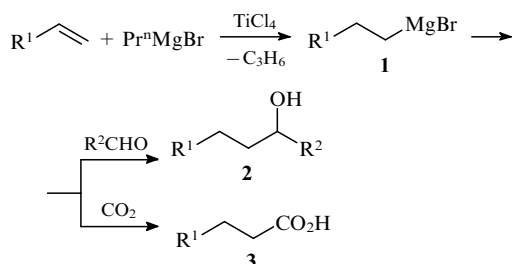
Дата поступления 30 сентября 2004 г.

нийгалогенидов с непредельными соединениями (олефинами, диенами или алкинами) является удобным методом синтеза МОС различной структуры. Многообразие непредельных соединений, а также доступность исходных реагентов делают возможным получение разнообразных нетривиальных МОС, синтез которых традиционным методом Гриньяра представляется затруднительным.

В 1961 г. появилось первое сообщение Финкбейнера и Купера¹⁶ о проведении каталитического гидромагнирования α -олефинов с помощью Pr^nMgBr под действием соединения титана. Было установлено, что в результате такой реакции из терминальных олефинов различной структуры в присутствии 3 мол.% TiCl_4 образуются соответствующие магнийорганические производные **1** (выходы 20–50%) и выделяется эквимольное количество пропилена. Последнее обстоятельство косвенно свидетельствует о генерировании в этих условиях гидридных соединений Ti, ответственных за последующее гидрометаллирование исходных олефинов.

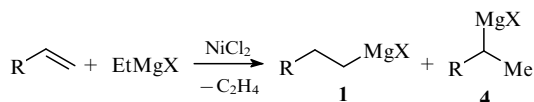


Полученные этим методом МОС **1** при взаимодействии с альдегидами или диоксидом углерода превращаются в соответствующие спирты **2** или карбоновые кислоты **3**.



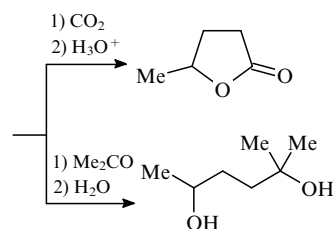
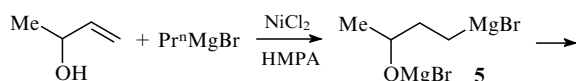
$\text{R}^1 = \text{Alk}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11} (\text{Cy}), \text{Bn}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}.$

Наряду с TiCl_4 в указанной реакции в качестве катализаторов могут быть использованы $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, Cp_2TiCl_2 (Cp — циклопентадиенил), ZrCl_4 , VCl_4 (см.^{17,18}). В отличие от Ti-содержащих систем комплексы никеля характеризуются меньшей селективностью в реакции α -олефинов с RMgX . Так, например, в присутствии каталитических количеств NiCl_2 образуются первичные (соединения **1**) и вторичные МОС **4**, соотношение которых зависит от структуры исходных олефинов и природы гидрометаллирующих реагентов.^{19,20}

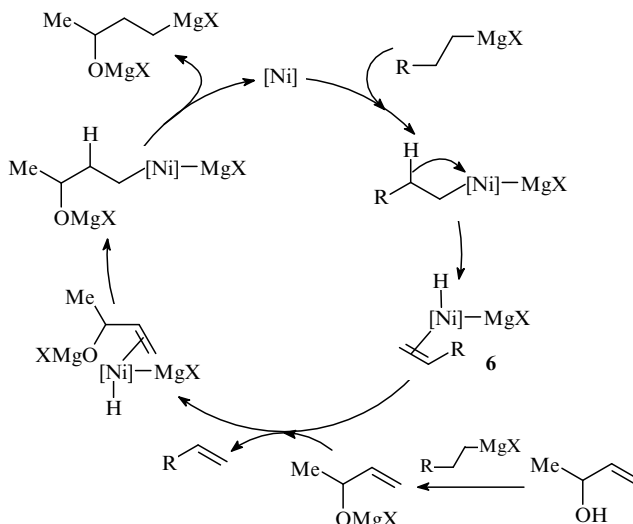


$\text{R} = \text{Alk}; \text{X} = \text{Br}, \text{Cl}.$

В то же время катализируемое NiCl_2 гидромагнирование аллильных спиртов *n*-пропилмагнийбромидом протекает селективно с образованием первичных структур. В работе²¹ этим методом получено МОС **5**, которое в дальнейшем вводило в реакции с CO_2 и ацетоном.

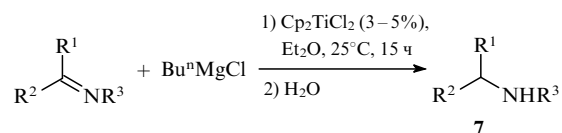


Авторы полагают, что ключевой стадией синтеза МОС **5** является генерирование гидридных комплексов никеля **6**, ответственных за гидрометаллирование исходных аллильных спиртов. Каталитический цикл может быть представлен следующим образом.



Реакцию гидромагнирования изучали²² на примере катализируемого комплексом Cp_2TiCl_2 взаимодействия α -олефинов с большим набором магнийорганических реагентов (EtMgCl , EtMgBr , Pr^nMgCl , Pr^iMgBr , Bu^nMgCl , Bu^iMgCl , Bu^tMgCl , Bu^iMgBr , Bu^tMgI , Et_2Mg , Pr_2^iMg , Pr_2^tMg , Bu_2^iMg , Bu_2^tMg , Bu_2^iMg), при этом с удовлетворительными выходами были получены высшие гомологи МОС.

Под действием Bu^nMgCl (1.2 экв.) и каталитических количеств Cp_2TiCl_2 в мягких условиях (Et_2O , 25°C, 15 ч) осуществлено гидрометаллирование не только олефинов,²² но и иминов. В последнем случае образуются амиды магния, гидролиз которых приводит к соответствующим вторичным аминам **7**.²³

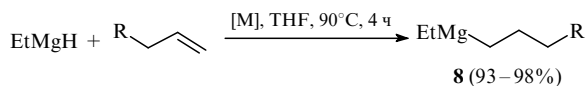


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i; \text{R}^2 = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Ph}; \text{R}^3 = \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Bn}.$

Разработан эффективный способ гидрирования олефинов водородом ($p = 1$ атм) с использованием двухкомпонентного катализатора Cp_2TiCl_2 – Pr^iMgBr (соотношение $[\text{Ti}]:[\text{Mg}]:[\text{олефин}] = 1:6:50$, 20°C, 5 ч), который приводит к соответствующим алканам практически с количественными выходами.²⁴

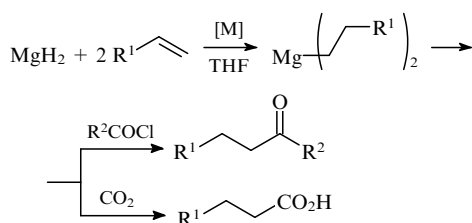
Для гидромагнирования олефинов применяют гидридные соединения магния RMgH ($\text{R} = \text{H}, \text{Hal}, \text{Alk}$). Гидрид магния, полученный *in situ* из Mg и H_2 , присоединяется к этилену, изобутилену и окт-1-ену с образованием соответствующих магнийдиалкилов с выходами 4–13%. В то же время реакция терминальных и 1,1(или 1,2)-дизамещенных олефинов с MgH_2 в присутствии каталитических количеств Cp_2TiCl_2 (ТГФ, молярное соотношение олефин:

$\text{MgH}_2\text{:}[\text{Ti}] = 2\text{:}1\text{:}0.05$) в мягких условиях (от 20 до 60°C) приводит к алкильным производным магния с высокими выходами.²⁵ Для получения гидридных комплексов магния ($\text{HMgCl}\cdot\text{MgH}_2$ или $2\text{HMgCl}\cdot\text{MgH}_2$) рекомендовано использовать в качестве активатора систему $\text{CrCl}_3\text{--}[\text{Mg--антрацен}]$ (1:1) в ТГФ.^{26,27} Магнийорганические соединения **8** образуются при гидромагнировании α -олефинов с помощью EtMgH под действием Ni- или Zr-содержащих катализаторов с почти количественными выходами.²⁸



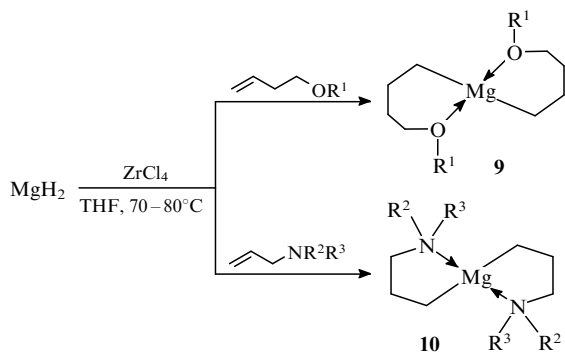
$\text{R} = \text{Alk}$; $[\text{M}] = \text{NiCl}_2, \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

Богданович с соавт.^{29–31} в реакции гидромагнирования олефинов гидридом магния использовал катализаторы на основе галогенидов Zr, Ti, Hf, Cr и Fe. Из образующихся МОС были получены соответствующие кетоны и карбоновые кислоты.



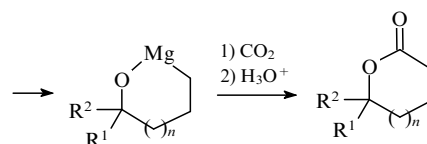
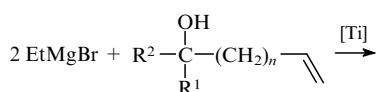
$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{cyclo-Alkenyl}$; $[\text{M}] = \text{ZrI}_4, \text{ZrCl}_4, \text{ZrBr}_4, \text{TiCl}_4, \text{Cp}_2\text{TiCl}_2, \text{HfCl}_4, \text{CrCl}_3, \text{FeCl}_2$; $\text{R}^2 = \text{Alk}$.

Гидромагнирование ω -N(или O)-замещенных α -олефинов под действием MgH_2 в присутствии ZrCl_4 приводит к магнийсодержащим соединениям **9** и **10**, стабилизированным за счет внутримолекулярной координации атомов азота или кислорода с центральным атомом магния.³²

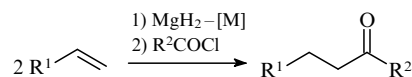
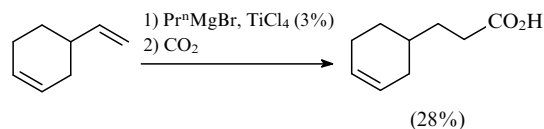


$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alk}$.

Каталитическое гидромагнирование α -олефинов и последующая функционализация полученных МОС по активной связи Mg--C с успехом использована для синтеза стероидов,³³ а также спиртов,^{16,18,21} γ - и δ -лактонов,³⁴ кетонов, карбоновых кислот^{16,31} и других классов органических соединений. Ниже приведены примеры таких реакций.



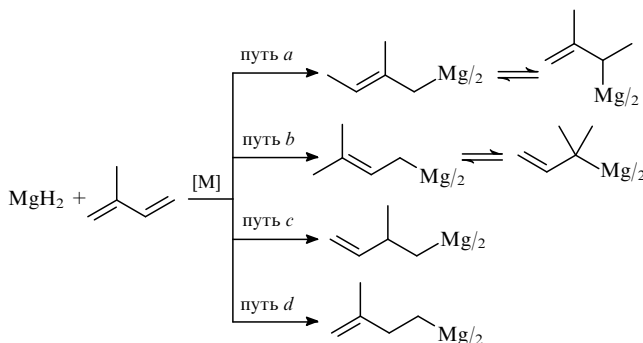
$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}$; $\text{R}^1\text{--R}^2 = \text{cyclo-Alk}$; $n = 1, 2$; $[\text{Ti}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alk}, \text{Alkenyl}$; $\text{R}^2 = \text{Alk}$; $[\text{M}] = \text{TiCl}_4, \text{ZrCl}_4, \text{ZrI}_4$.

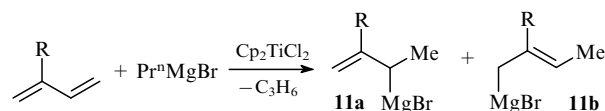
III. Гидромагнирование 1,3-диенов

Одним из эффективных методов синтеза непредельных МОС является каталитическое гидромагнирование 1,3-диенов под действием гидридов магния.^{35,36} Наибольшей каталитической активностью в данной реакции, как и в случае олефинов, обладают Ti-содержащие катализаторы — Cp_2TiCl_2 и TiCl_4 . При использовании последних конверсия исходного диена обычно составляет $\sim 75\%$. В экспериментах, в которых в качестве катализаторов применяли Cp_2ZrCl_2 , ZrCl_4 , HfCl_4 или CrCl_3 , конверсия диена не превышала 30%, а процесс протекал неселективно. В качестве примера можно привести каталитические реакции изопрена с гидридом магния, где возможны 4 пути превращения: 1,4-присоединение с образованием связи $\text{Mg--C}(1)$ (путь *a*) или $\text{Mg--C}(4)$ (путь *b*), 1,2-присоединение с образованием связи $\text{Mg--C}(1)$ (путь *c*) или $\text{Mg--C}(4)$ (путь *d*). При гидромагнировании в присутствии Cp_2TiCl_2 , Cp_2ZrCl_2 , TiCl_4 или ZrCl_4 реализуется 1,4-присоединение гидрида магния к изопрену.³⁵



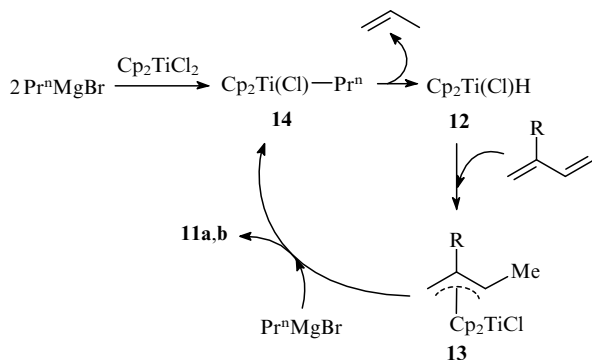
$[\text{M}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2, \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2, \text{TiCl}_4, \text{ZrCl}_4$.

Самым простым и доступным способом синтеза непредельных МОС является гидромагнирование 1,3-диенов (бутадиена, изопрена, мирцена) или стирола под действием Pr^nMgBr в присутствии каталитических количеств Cp_2TiCl_2 .³⁷ Этим работам предшествовали исследования по гидромагнированию α -олефинов пропилмагнийбромидом в присутствии TiCl_4 .^{16–18} Попытка применить TiCl_4 для гидромагнирования 1,3-диенов оказалась безуспешной, в то время как при использовании Cp_2TiCl_2 2-замещенные 1,3-диены образуют региоизомерные аллильные МОС **11a,b**.³⁷ Следует отметить, что для 1-замещенных 1,3-диенов такое превращение неизвестно.

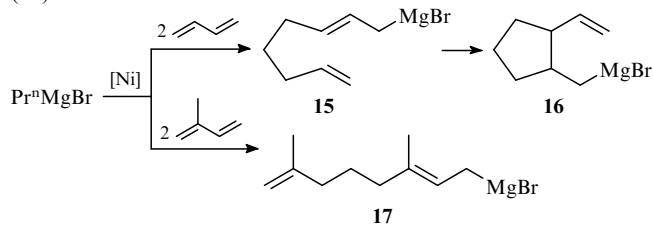


$\text{R} = \text{H}, \text{Me}, (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CMe}_2$.

В работе³⁷ обсуждается предположительный механизм каталитического гидромагнирования 1,3-диенов, согласно которому активными гидрометаллирующими интермедиатами в этих реакциях являются органические гидриды титана **12**, образующиеся при взаимодействии Cp_2TiCl_2 с Pr^nMgBr . Они присоединяются к 1,3-диену, давая аллильные комплексы бис(циклопентадиенил)титана **13**.³⁸ Последние перемагнируются избытком Pr^nMgBr , превращаясь в региоизомерные аллилмагниобромиды **11a,b** с одновременной регенерацией каталитически активных *n*-пропилных комплексов титана **14**.

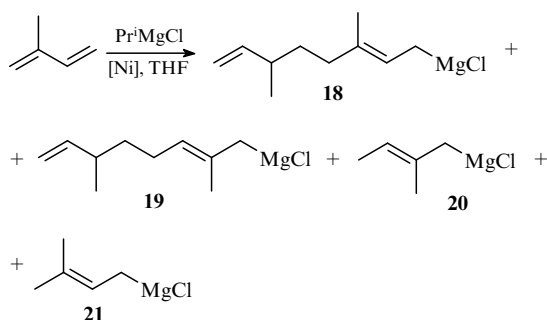


Направление гидромагнирования зависит от природы катализатора и структуры исходных 1,3-диеновых углеводородов. Так, бутadiен вступает в реакцию с Pr^nMgBr в присутствии каталитических количеств $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ с образованием окта-2,7-диенилмагниобромида (**15**), который подвергается внутримолекулярной циклизации в магниорганическое соединение **16**.³⁹ Изопрен реагирует с эфирным раствором Pr^nMgBr , давая 3,7-диметилукта-2,7-диенилмагниобромид (**17**).⁴⁰



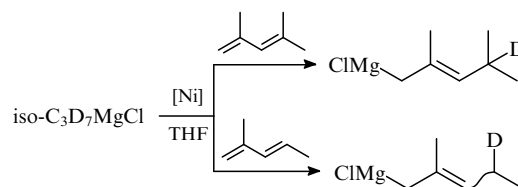
$[\text{Ni}] = \text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

С меньшей селективностью протекают реакции гидромагнирования 2-алкил-1,3-диенов (изопрена, мирцена, 2-изопропилбута-1,3-диена, 2-метил-2-пропилбута-1,3-диена) под действием RMgX ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Bu}^s$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) в присутствии никелевых катализаторов, содержащих фосфин-оксидные или азотсодержащие лиганды.^{41, 42} В этом случае наряду с региоизомерными димерными продуктами гидромагнирования **18**, **19** образуются изомеры мономерных магниосодержащих соединений аллильного типа **20** и **21**.



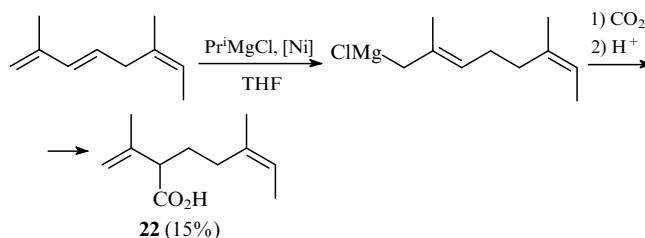
$[\text{Ni}] = \text{NiPy}_4\text{Cl}_2$.

Благодаря использованию в качестве катализатора комплексов никеля с пиридином стало возможным гидромагнирование 2-алкокси- (см.⁴³) и 1-алкилбута-1,3-диенов,^{44, 45} а также ди- и полиалкилзамещенных бута-1,3-диенов,⁴⁶ реакцию которых не удалось осуществить в присутствии Cp_2TiCl_2 .³⁷



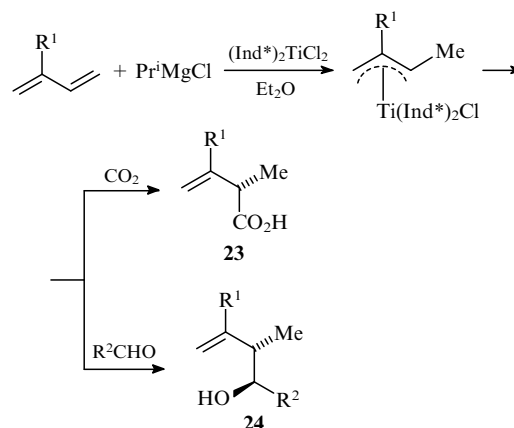
$[\text{Ni}] = \text{NiPy}_4\text{Cl}_2$.

Разработан эффективный метод синтеза изопреноидных карбоновых кислот **22** с использованием реагентов Гриньяра.^{46–48} В основе синтеза лежит реакция аллильных МОС, полученных *in situ* гидромагнированием замещенных 1,3-диенов, с CO_2 . Если вместо диоксида углерода использовать различные карбонильные соединения, то образуются соответствующие изопреноидные спирты.^{46–48}

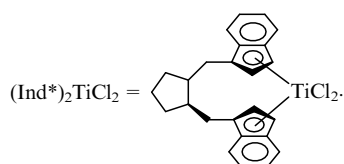


$[\text{Ni}] = \text{NiPy}_4\text{Cl}_2$.

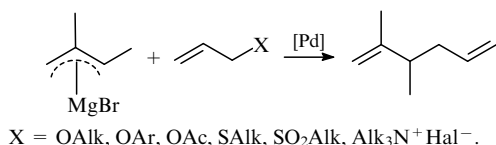
Гидрометаллированием 2-алкилбутадиенов под действием Pr^iMgCl и хирального инденильного комплекса Ti получены аллильные комплексы Ti , обработка которых CO_2 или альдегидами открывает удобный путь к синтезу оптически активных β, γ -ненасыщенных карбоновых кислот **23** или *трео*-гомоаллильных спиртов **24** с высокой энантиомерной чистотой (96%).⁴⁹



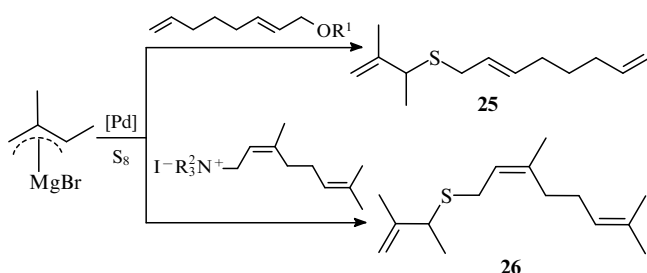
$\text{R}^1 = n\text{-C}_9\text{H}_{19}, \text{Me}_2\text{C} = \text{CH}(\text{CH}_2)_3$; $\text{R}^2 = \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Bu}^i, \text{Ph}$;



Кросс-сочетанием N-, O- и S-функциональных производных аллильных соединений с диенмагниевыми реагентами под действием комплексов переходных металлов с высокими выходами получены непредельные углеводороды изопреноидной структуры.⁵⁰



По аналогичной схеме осуществлен синтез полиеновых сульфидов **25**, **26**.⁵¹ В этом случае при взаимодействии «изопренмагневых» реагентов с аллильными электрофилами одновременно происходит включение серы (из молекулы S_8) по связи $\text{Mg}-\text{C}$.



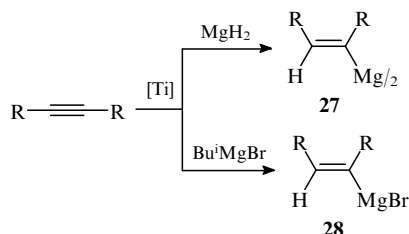
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}; \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}.$

Если в реакцию вводить CS_2 , то образуются соответствующие тиоэфиры.⁵¹

Более подробно синтез и превращения МОС «негриньяровского» типа, полученных из 1,3-диенов и высокоактивного металлического Mg, обсуждаются в обзоре¹³.

IV. Гидромагнирование алкинов

Каталитическое гидромагнирование алкинов гидридами магния или алкилмагнийгалогенидами в присутствии комплексов Ti происходит с образованием винилмагнийорганических соединений. Направление и селективность этой реакции зависят от природы катализатора, структуры исходного алкина и используемого гидромагнирующего реагента. Гидромагнирование симметричных дизамещенных ацетиленов под действием MgH_2 ,²⁵ $\text{MgH}_2 \cdot \text{CuI}$, $\text{MgH}_2 \cdot \text{CuOBu}^t$ (см.⁵²) или Bu^tMgHal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{11, 53} в присутствии каталитических количеств Cp_2TiCl_2 приводит к алкенилмагнийевым соединениям **27** или **28**, содержащим двойную связь E-конфигурации.

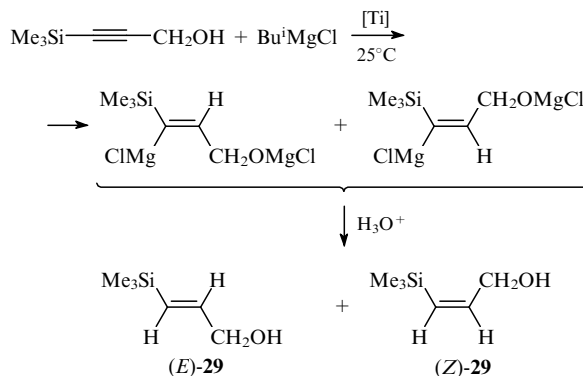


$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}; [\text{Ti}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2.$

При гидромагнировании несимметричных диалкилацетиленов образуются два региоизомерных алкенилмагнийгалогенида примерно в равных соотношениях. Более селективно протекает катализируемое Cp_2TiCl_2 гидромагнирование алкиларилацетиленов⁵³ и алкил(триметилсилил)ацетиленов.^{54–59} В эфире при 20°C происходит

преимущественное (>95%) присоединение атома магния к атому углерода, связанному с фенильным или силильным заместителем.⁶⁰

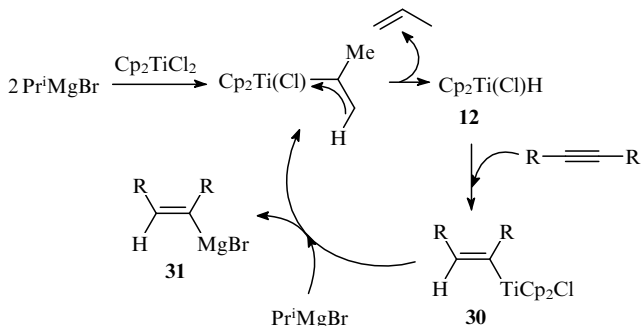
Гидромагнирование 3-триметилсилилпроп-2-ин-1-ола с помощью Bu^tMgCl в присутствии Cp_2TiCl_2 ([алкин]:[Mg]:[Ti] = 1:2.4:0.08; 25°C, 6 ч) приводит после гидролиза реакционной смеси к стереоизомерным спиртам **29** с общим выходом 98% и соотношением $E:Z = 95:5$.⁶¹



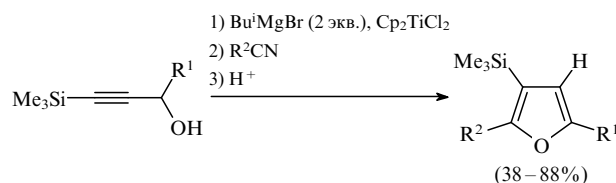
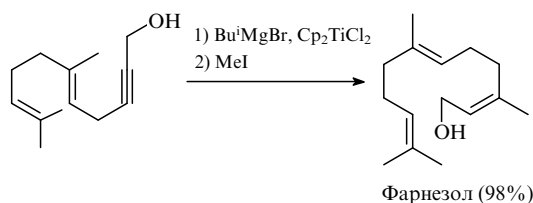
$[\text{Ti}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2.$

В работе⁶² обсуждается катализируемое Cp_2TiCl_2 гидромагнирование дизамещенных ацетиленов под действием МОС типа R^1MgR^2 . Показано, что в данной реакции реагенты, содержащие циклические и аллильные заместители, являются менее активными по сравнению с Alk_2Mg , а МОС с третичными и винильными заместителями в нее практически не вступают.

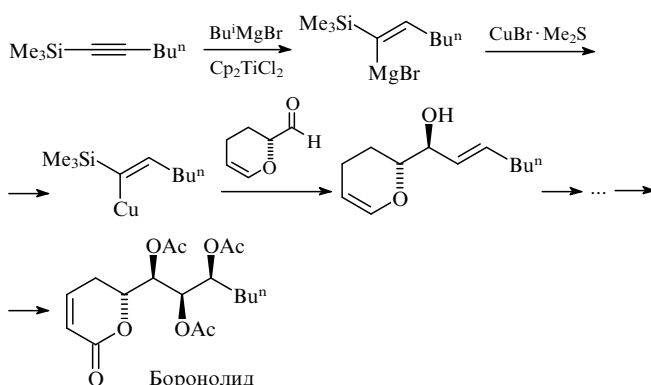
Механизм гидромагнирования дизамещенных ацетиленов реагентами Гриньяра в присутствии комплексов Ti предполагает генерирование в условиях реакции активных гидридов титана **12**. Эти интермедиаты гидротитанируют исходный алкин с образованием алкенилтитановых комплексов **30**. Указанная стадия определяет регио- и стереоселективность формирования целевых продуктов: переметаллирование комплексов **30** с помощью AlkMgX в случае симметричных алкинов приводит к E-алкенилмагнийгалогенидам **31**.⁶⁰ Региоселективность присоединения гидридного комплекса титана **12** к несимметричным дизамещенным ацетиленам зависит от природы заместителей, определяющих электронную плотность на атомах углерода связи $\text{C} \equiv \text{C}$.



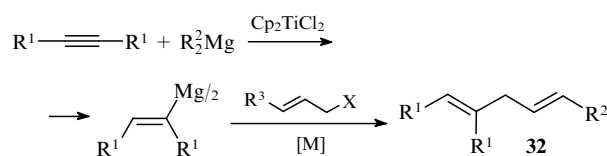
Винильные магнийорганические соединения, полученные гидромагнированием дизамещенных ацетиленов, нашли применение в селективном синтезе Z- (см.^{25, 62, 63}) и E-олефинов,⁶⁴ терпеноидов,⁶⁵ E-аллильных спиртов,⁶⁶ Z-α,β-непредельных кетонов,⁶⁷ замещенных фуранов,^{68, 69} биологически активных и душистых веществ различного строения.^{55, 70–73} Некоторые примеры использования этой реакции для получения соединений с практически ценными свойствами приведены ниже.



$R^1 = \text{H}, \text{Pr}^n; R^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i, \text{Ph}.$

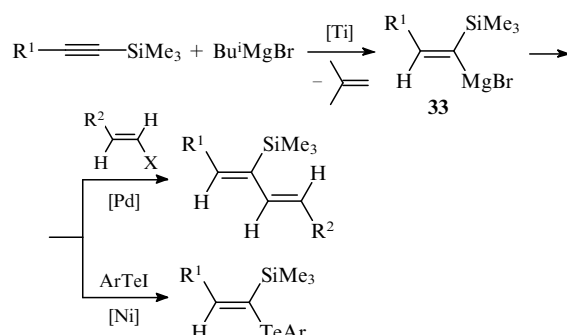


Кросс-сочетание винильных МОС с аллильными эфирами, сульфонами, сульфидами и четвертичными аммониевыми солями, катализируемое комплексами Pd, Ni и Cu, приводит к 1,4-диенам **32** с тризамещенной двойной связью *E*-конфигурации.⁷⁴



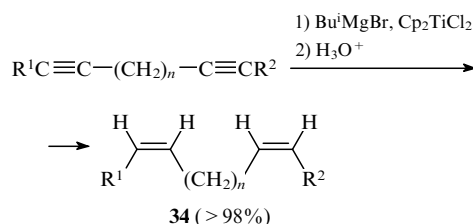
$R^1 = \text{Et}, \text{Pr}^n; R^2 = \text{Pr}^n, \text{Pr}^i, \text{Bu}^n, \text{Bu}^i; R^3 = \text{H}, (\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2;$
 $X = \text{OR}^4, \text{SR}^4, \text{SO}_2\text{R}^4 (R^4 = \text{Et}, \text{All}, \text{Ph}), \text{Et}_3\text{N}^+; [\text{M}] = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Cu}.$

Катализируемое комплексом Cp_2TiCl_2 (5 мол.%) гидромагнирование алкилсиланов под действием Bu^iMgBr и последующее кросс-сочетание образующихся *in situ* винильных магнийорганических соединений **33** с винил-, арилтеллурил- или триалкилстаннилгалогенидами является методом стереоселективного синтеза 1,3-диенилсиланов,⁷⁵ *E*- α -арилтеллурилвинилсиланов,⁷⁶ *E*- α -силилвинилстаннанов⁷⁷ и *E*-1,2-дизамещенных винилстаннанов.⁷⁸



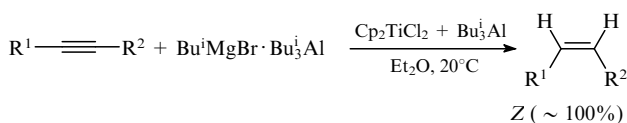
$R^1, R^2 = \text{Alk}; X = \text{Br}, \text{I}; \text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4;$
 $[\text{Ti}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2, [\text{Pd}] = \text{Pd}(\text{PPh}_3)_4; [\text{Ni}] = \text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2.$

Диины, в которых тройные связи разделены углеводородным мостиком, реагируют с Bu^iMgBr с высокой регио- и стереоселективностью, превращаясь в *Z*-олефины **34**.⁷⁹



$R^1, R^2 = \text{Alk}; n = 1-4.$

Смешанный реагент $\text{Bu}^i\text{MgBr} \cdot \text{Bu}_3^i\text{Al}$ также проявляет высокую стереоселективность действия при гидромагнировании алкинов.⁷⁹



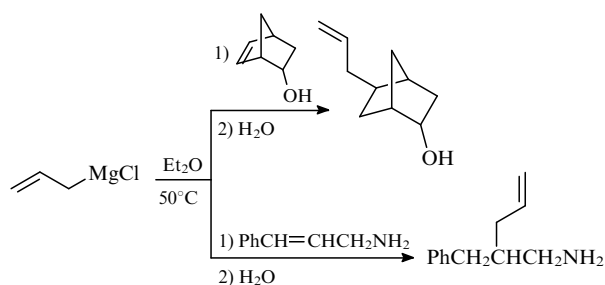
$R^1, R^2 = \text{Alk}.$

Таким образом, катализируемое комплексами титана гидромагнирование дизамещенных ацетиленов гидридами магния и алкилмагнилгалогенидами является одним из эффективных методов стереоселективного превращения алкинов в *Z*-олефины.

V. Карбомагнирование олефинов

В 1978 г. Негиши с соавт.⁸⁰ для реакции 1,2-присоединения металлоорганических реагентов к непредельным соединениям предложил термин «карбометаллирование», ставший впоследствии общепринятым.^{81–84}

Известно,^{81,85,86} что в реакцию термического карбомагнирования под действием аллилмагнилгалогенидов могут быть введены лишь олефины с активированной двойной связью, например бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-ол или (*E*)-3-фенилаллиламин.

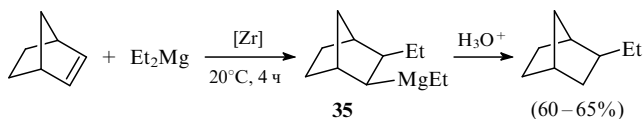


Каталитическое карбомагнирование α -олефинов с неактивированной двойной связью реагентами Гриньяра удалось осуществить благодаря применению катализаторов на основе хлоридов титана и переходных металлов (NiCl_2 , CoCl_2).^{19,20,87} Эти катализаторы не получили широкого распространения в синтетической практике вследствие их низкой регио- и стереоселективности.

В 1983 г. авторам настоящего обзора впервые удалось осуществить региоселективное карбомагнирование α -олефинов, не содержащих активированные двойные связи. Продукты образуются с высокими выходами под действием Et_2Mg или EtMgBr в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 .⁸⁸ Реакция, получившая название «каталитическое этилмагнирование», может быть применена к широкому кругу олефинов.^{88–91}

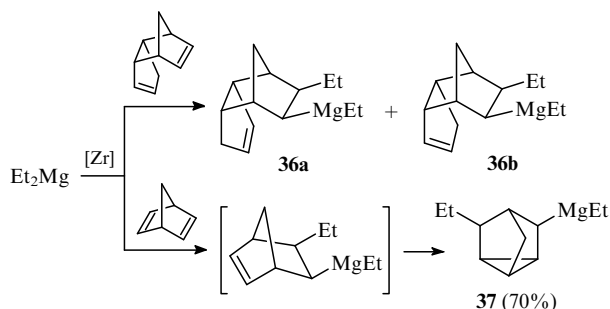
Так, бицикло[2.2.1]гепт-2-ен взаимодействует с эквивалентным количеством Et_2Mg в присутствии катали-

ческих количеств Cp_2ZrCl_2 (Et_2O , 20°C , 4 ч) с образованием соединения **35**, гидролиз которого приводит к 2-экто-этил-бицикло[2.2.1]гептану.



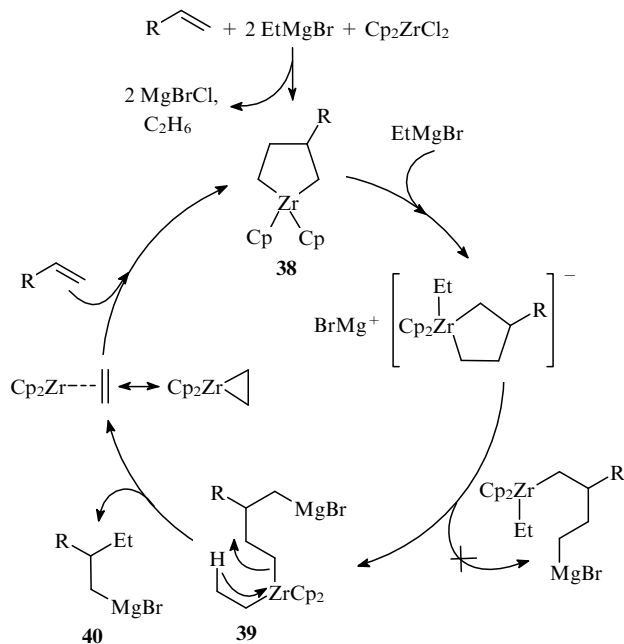
$[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

Реакция Et_2Mg с *эндо*-трицикло[5.2.1.0^{2,6}]дека-3,8-диеном (Et_2O , 20°C , катализатор — Cp_2ZrCl_2) дает смесь региоизомерных МОС **36a,b** (суммарный выход 60%, соотношение изомеров ~1:1), различающихся положением этильной группы по отношению к двойной связи. В этих условиях из бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена и Et_2Mg получено магнийорганическое соединение **37**, гидролиз которого приводит к 3-этилнортрициклону.⁹⁰

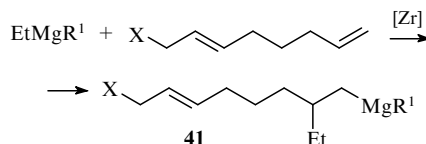


$[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

Предложенный Негиши и Такахаси предположительный механизм реакции этилмагнирования олефинов под действием EtMgBr в присутствии Cp_2ZrCl_2 в качестве катализатора включает последовательное образование цирконациклопентанового интермедиата **38** и биметаллического комплекса **39**, который превращается в МОС **40**.^{92–95}



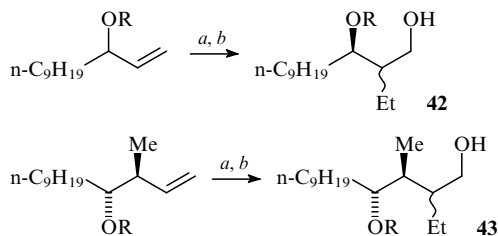
В реакцию этилмагнирования были введены N-, O- и S-содержащие олефины.^{91,96–121} Этилмагнирование окта-2,7-диениловых эфиров и окта-2,7-диениламинов под действием EtMgR ($\text{R} = \text{Br}, \text{Et}$) и катализатора Cp_2ZrCl_2 идет по терминальной двойной связи с образованием соответствующих O- и N-функциональных производных МОС **41**.



$\text{R}^1 = \text{Br}, \text{Et}; \text{X} = \text{OR}^2, \text{SR}^2 (\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n), \text{NEt}_2; [\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

В катализируемой Cp_2ZrCl_2 реакции этилмагнирования α -олефинов соединения типа EtMgOR , EtMgSR , EtMgO-C(O)R , $\text{EtMgC}\equiv\text{CR}$ ($\text{R} = \text{Alk}$) оказались неактивными.⁹¹

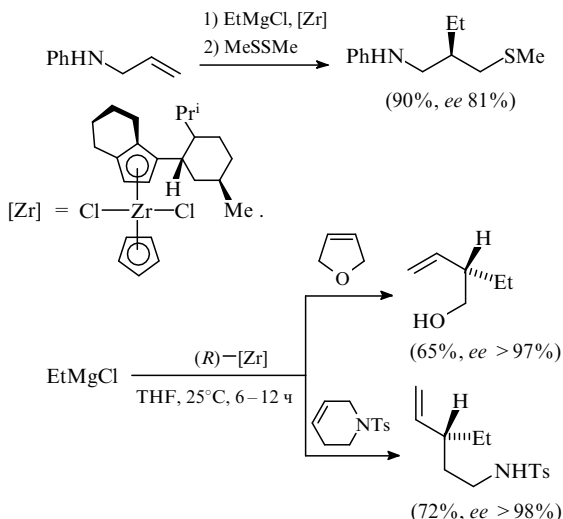
Этилмагнирование аллильных и гомоаллильных спиртов, а также эфиров избыточком EtMgCl в присутствии Cp_2ZrCl_2 изучено в работах^{96–99}. Эта реакция с хорошими выходами и высокой стереоселективностью приводит к β -этилзамещенным магнийорганическим соединениям, структура которых установлена анализом продуктов окисления **42** и **43**. Высокая стереоселективность этилмагнирования, по мнению авторов, обусловлена координацией гетероатома исходного неперделного соединения с центральным атомом металла катализатора.



a — EtMgCl (4 экв.), Cp_2ZrCl_2 (5%), Et_2O , 25°C , 12 ч;
b — B(OMe)_3 , H_2O_2 , -78°C .

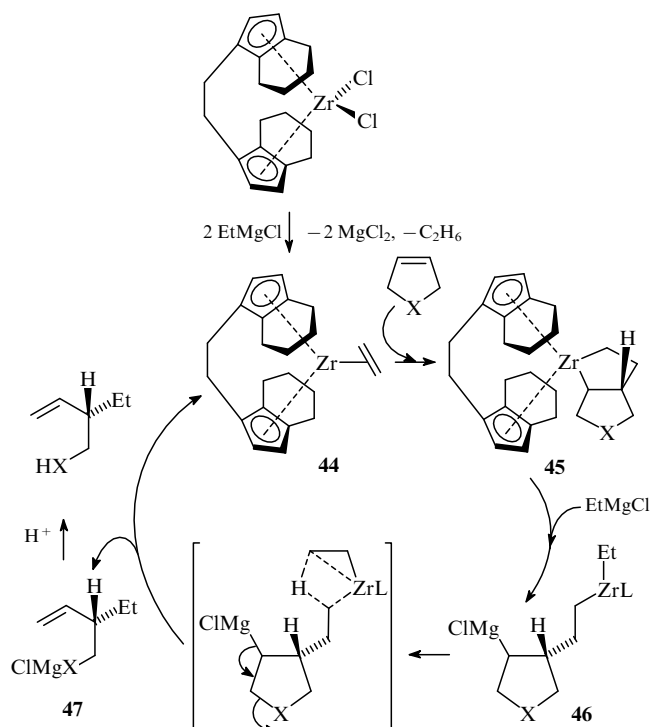
R	Соотношение <i>анти</i> : <i>син</i>		Выход, %	
	42	43	42	43
H	5 : 95	> 99 : 1	70	75
Me	89 : 11	97 : 3	80	65

Под действием хиральных Zr-содержащих катализаторов асимметрическое этилмагнирование α -олефинов, ациклических и циклических аллильных спиртов, эфиров и аминов^{100–117} идет с высокой диастereo- и энантиоселективностью. Энантиоселективному формированию C—C-связей под действием хиральных комплексов Zr и Ti посвящены обзоры^{110–113}. Ниже представлены примеры таких асимметрических синтезов.



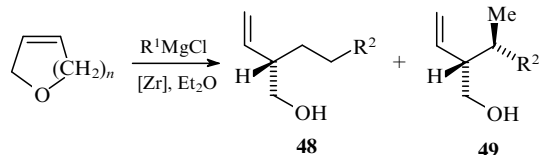
$[\text{Zr}] = \text{этилен-1,2-бис}(\eta^5\text{-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил})\text{цирконий-дихлорид}$.

Вероятный механизм каталитического взаимодействия EtMgCl с циклическими аллильными эфирами и аминами включает энантиоселективное присоединение исходного непредельного соединения к комплексу **44** с образованием цирконациклопентанового интермедиата **45**.¹⁰⁴ Региоконтролируемое раскрытие цирконациклопентанового фрагмента под действием EtMgCl дает стерически менее затрудненный комплекс **46**, внутримолекулярные перегруппировки в котором приводят к γ -этилзамещенному α -олефину **47**.



$\text{X} = \text{O}, \text{NC}_9\text{H}_{19-n}$; $\text{L} = 1,2\text{-бис}(\eta^5\text{-4,5,6,7-тетрагидро-1-инденил})\text{-этилен}$.

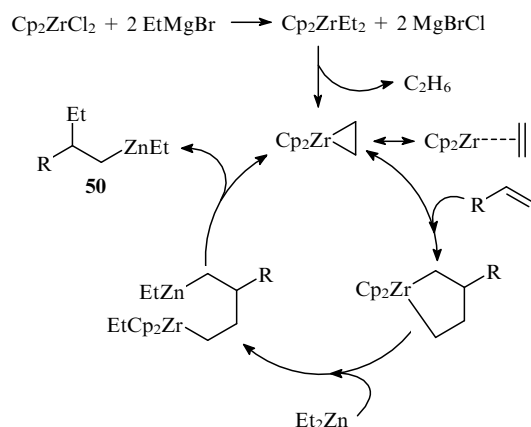
Энантиоселективное алкилирование циклических аллильных эфиров или ациклических гомоаллильных спиртов (или эфиров) под действием Pr^nMgCl или Bu^nMgCl в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 приводит к γ -замещенным терминальным олефинам. При этом образуются изомеры, содержащие первичные (соединения **48**) и вторичные (соединения **49**) алкильные группы. Региоселективность реакции зависит от структуры исходных реагентов и температуры.^{121, 122} В качестве растворителя обычно используют эфир, поскольку в тетрагидрофуране селективность и выход продуктов снижаются.



$[\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

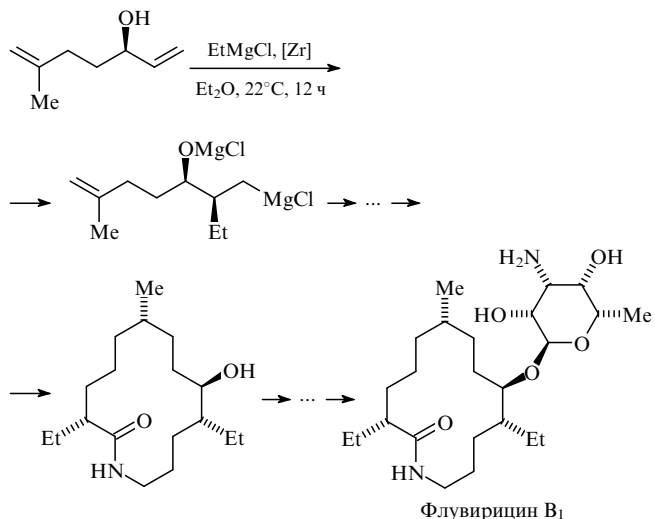
n	R^1	R^2	Температура, °C	Соотношение 49 : 48	ee , %
1	Pr^n	Me	22	2 : 1	99
1	Bu^n	Et	20	2 : 1	> 99
			70	15 : 1	> 90
2	Pr^n	Me	22	> 25 : 1	98

По аналогии с этилмагнированием⁸⁸ осуществлена реакция этилцинкации¹²³ α -олефинов под действием Et_2Zn и каталитических количеств Et_2ZrCp_2 . Последний генерировали из Cp_2ZrCl_2 и EtMgBr . В результате этого взаимодействия получены цинкорганические соединения **50**.



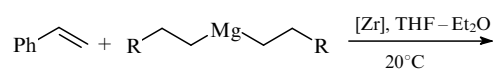
$\text{R} = \text{Alk}$.

Реакция этилмагнирования олефинов, катализируемая комплексами Zr , нашла применение в синтезе биологически активных соединений,^{109, 118–120, 124} например природного антибиотика флувирицина **B1** (см.¹¹⁸).

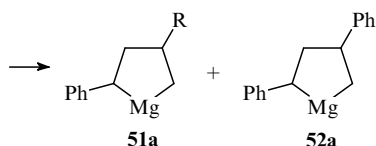


VI. Цикломагнирование олефинов и алленов

Использование результатов исследований^{125, 126} в области каталитического циклоалюминирования олефинов в алюма-циклопентаны под действием триалкил- или алкилгалогеналанов позволило в 1989 г. осуществить реакцию цикломагнирования олефинов с помощью R_2Mg и катализатора Cp_2ZrCl_2 .¹²⁷ Было установлено, что при взаимодействии стирола с Alk_2Mg ($\text{Alk} = \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}$) в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 в смеси ТГФ– Et_2O образуется смесь 2,4-дизамещенных магнезациклопентанов **51a** и **52a** в соотношении $\sim 1 : 3$ (общий выход $\sim 80\%$).^{127, 128}

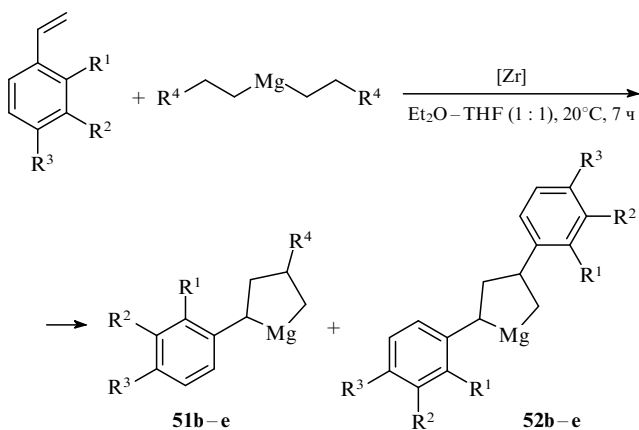


† Здесь и далее выходы МОС рассчитаны исходя из продуктов гидролиза реакционной смеси.



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Bu}^n; [\text{Zr}] = \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$.

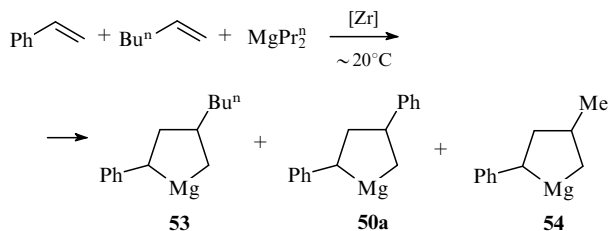
Замещенные в кольцо стиролы (2-, 3- и 4-метил-, 3-*н*-пропил-) также вступают в катализируемую Cp_2ZrCl_2 реакцию с R_2Mg с образованием магнезациклопентанов **51b–e**, **52b–e** (соотношение $\sim 1:1$) с выходами $> 70\%$.^{129–131}



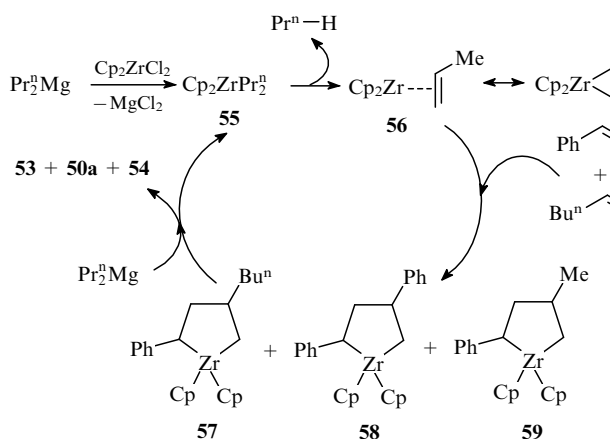
$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (b); $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$ (c);

$\text{R}^3 = \text{Me}, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (d); $\text{R}^3 = \text{Bu}^n, \text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ (e); $\text{R}^4 = \text{Me}, \text{Et}$.

Цикломагнирование смеси, состоящей из стирола и гекс-1-ена, под действием Pr^n_2Mg в присутствии катализатора Cp_2ZrCl_2 в смеси ТГФ– Et_2O приводит к 2,4-дизамещенным магнезациклопентанам **53**:**50a**:**54** в соотношении $\sim 35:35:30$ с общим выходом 85% .¹³²

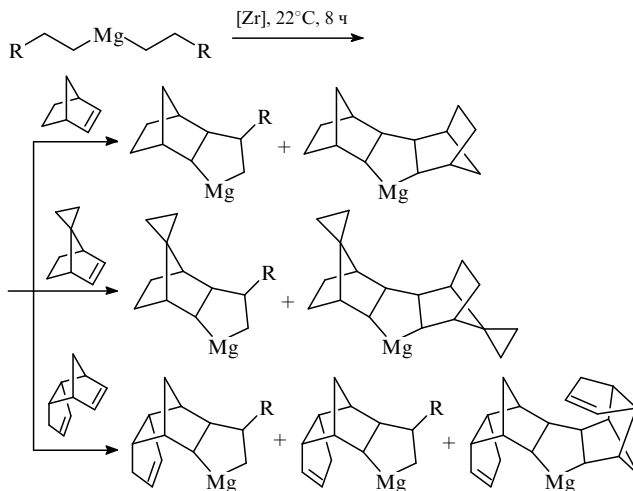


Полученные результаты позволили предположить¹³¹ вероятный механизм катализируемой Cp_2ZrCl_2 реакции цикломагнирования олефинов ди(*n*-пропил)магнем. Он включает алкилирование Cp_2ZrCl_2 до ди(*n*-пропил)цирконацена **55**, внутримолекулярный β -гидридный перенос¹³³ с



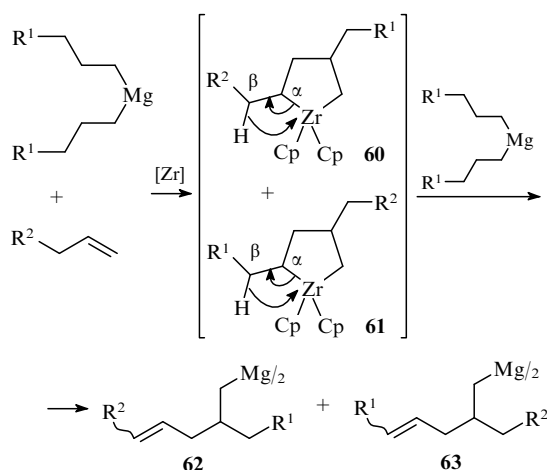
элиминированием пропана и образованием пропиленцирконацевого интермедиата **56**. Из последнего в результате реакции со смесью олефинов получаются 2,4-дизамещенные цирконациклопентаны **57–59**,¹³⁴ которые под действием исходного реагента (Pr^n_2Mg) превращаются⁹² в соответствующие 2,4-дизамещенные магнезациклопентаны **50a**, **53** и **54**.

Цикломагнирование норборненов под действием Pr^n_2Mg или Bu^n_2Mg и катализатора Cp_2ZrCl_2 (3 мол.%) в растворе ТГФ– Et_2O приводит к смесям полициклических МОС с выходами $80–95\%$.¹³⁵



$\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$.

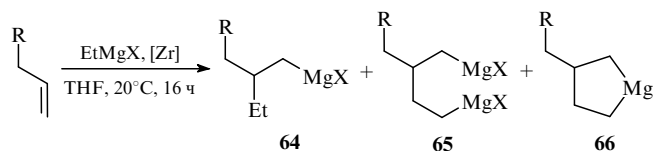
Алифатические α -олефины вступают в реакцию с Alk_2Mg ($\text{Alk} = \text{Pr}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) в присутствии Cp_2ZrCl_2 с преимущественным образованием ациклических непредельных магниорганических соединений.^{131, 136} Вероятно, в условиях реакции образуются промежуточные 2,4-диалкилзамещенные цирконациклопентаны **60** и **61**, которые в результате внутримолекулярного β -гидридного переноса под действием исходного магниевого реагента превращаются в изомерные ациклические непредельные МОС **62** и **63**. Следует отметить, что 2-арилцирконациклопентаны **57–59** не содержат атома водорода при β -углеродном атоме и не подвержены таким превращениям с раскрытием металлацикла.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Pr}^n, n\text{-C}_5\text{H}_{11}; \text{R}^2 = \text{Alk}$.

В отличие от Alk_2Mg ($\text{Alk} = \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_6\text{H}_{13}, n\text{-C}_8\text{H}_{17}$) магниевые реагенты EtMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) или Et_2Mg взаимодействуют с α -олефинами в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 с образованием продуктов этилмагнирования **64** или цикломагнирования **65** и/или **66** (схема 1). Направление реакции зависит от условий ее проведения: природы растворителя, температуры и соотношения исход-

ных реагентов. Например, в ТГФ (2 экв. EtMgHal , $\sim 20^\circ\text{C}$, 16 ч) образуются с высокой селективностью продукты этилмагнирования (соотношение **64**: (**65** + **66**) = 95:5), а при проведении этой реакции в Et_2O с 4 экв. Et_2Mg (0°C , 16 ч) получены преимущественно 1,4-димагниеые соединения (соотношение **64**: (**65** + **66**) = 15:85).¹³⁷

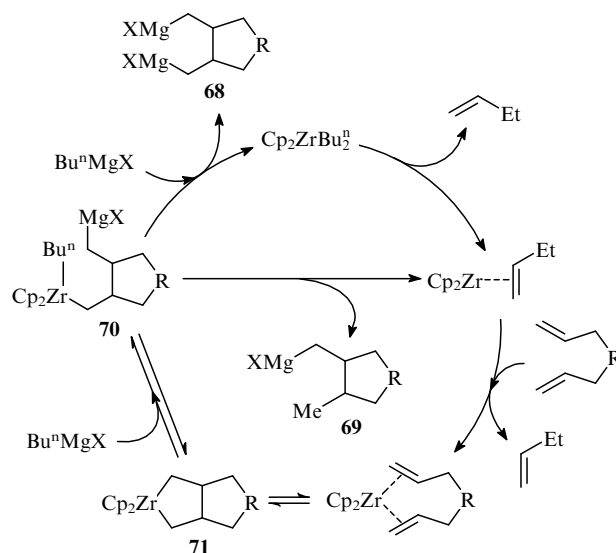


$\text{R} = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (70%), $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}$ (65%), $\text{C}_5\text{H}_8\text{NCH}_2$ (75%), $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$ (65%), $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{NCH}_2$ (75%), BnO (54%), BnOCH_2 (56%), $\text{BnO}(\text{CH}_2)_2$ (65%), $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{SiO}(\text{CH}_2)_2$ (70%), PhS (80%), Me_3Si (63%); $\text{X} = \text{Cl}, \text{Et}$.

Для объяснения экспериментальных результатов был предложен возможный механизм реакции, представленный на схеме 1. На первой стадии происходит алкилирование Cp_2ZrCl_2 диэтилмагнием, затем формирование цирконациклопентановых интермедиатов **67**, последующие превращения которых под действием Et_2Mg в зависимости от условий реакции приводят к продуктам этил- (**64**) или цикломагнирования **65**, **66**.^{137, 138}

Реакции несопряженных α,ω -диенов с Bu^nMgX или Bu^n_2Mg под действием катализатора Cp_2ZrCl_2 (1–10 мол.%) в эфирных растворителях приводят к 1,2-бис-(магнезиометил)карбоциклам **68** или 1-(магнезиометил)-2-метилкарбоциклам **69**^{139–142} через образующиеся в этих условиях цирконациклопентановые интермедиаты.^{143, 144} Скорость образования и выходы целевых продуктов, селективность и стереохимия процесса зависят от строения исходного α,ω -диена (это может быть гепта-1,6-диен, окта-1,7-диен, 9,9-диаллилфлуорен), используемого магнийорганического соединения (Bu^nMgHal , Bu^n_2Mg), температуры реакции (от 0 до 120°C), растворителя (Et_2O , ТГФ, Pr_2O , Bu^n_2O) и соотношения исходных реагентов. Так, при проведении реакции с участием Bu^n_2Mg в Et_2O при 20°C преимущественно образуются 1,2-бис(*n*-бутилмагнезиометил)циклоалканы **68**. Взаимодействие α,ω -диолефинов с Bu^nMgHal в ТГФ приводит в основном к 1-(галогенмагнезиометил)-2-

метилкарбоциклам **69**. Следует отметить, что суммарный выход МОС **68** и **69** при проведении реакции в Et_2O больше, чем в ТГФ. С повышением температуры соотношение *транс*–*цис*-изомеров в продуктах **68**, **69** увеличивается. Стадия переметаллирования биметаллических комплексов **70** исходными магнийорганическими реагентами является ключевой в каталитическом цикле и определяет хемоселективность реакции.^{141, 142}



$\text{R} = \text{CH}_2, (\text{CH}_2)_2, \text{флуоренил}; \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{Bu}^n$.

Для выяснения механизма рассмотренных выше превращений Негиши с соавт.¹⁴⁵ изучил взаимодействие Bu^nMgCl и Bu^n_2Mg с 3-бис(η^5 -циклопентадиенил)цирконабицикло-[3.3.0]октаном **71** ($\text{R} = \text{CH}_2$) в двух растворителях — ТГФ и Et_2O (схема 2). Комплекс **71** ($\text{R} = \text{CH}_2$) является возможным интермедиатом в катализируемой Cp_2ZrCl_2 реакции гепта-1,6-диена с Bu^nMgX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Bu}^n$).

Было установлено, что формирование мономagneйового производного **72** наблюдается лишь в том случае, если реакция проходит в ТГФ с участием Bu^nMgCl . В других случаях (Bu^nMgCl в Et_2O и Bu^n_2Mg в любом из этих растворителей) основным продуктом является 1,4-димагниеое производное **73**. Этот факт можно объяснить следующим образом. Известно, что реагенты Гриньяра AlkMgHal в

Схема 1

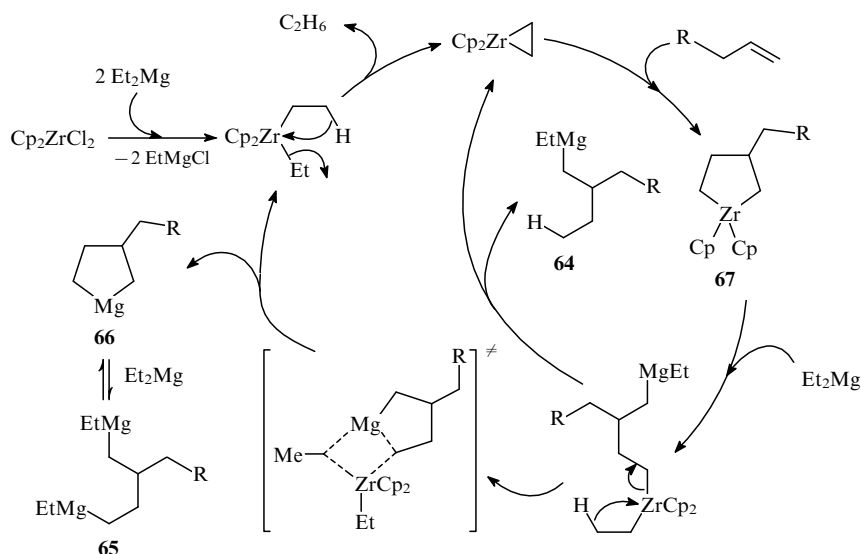
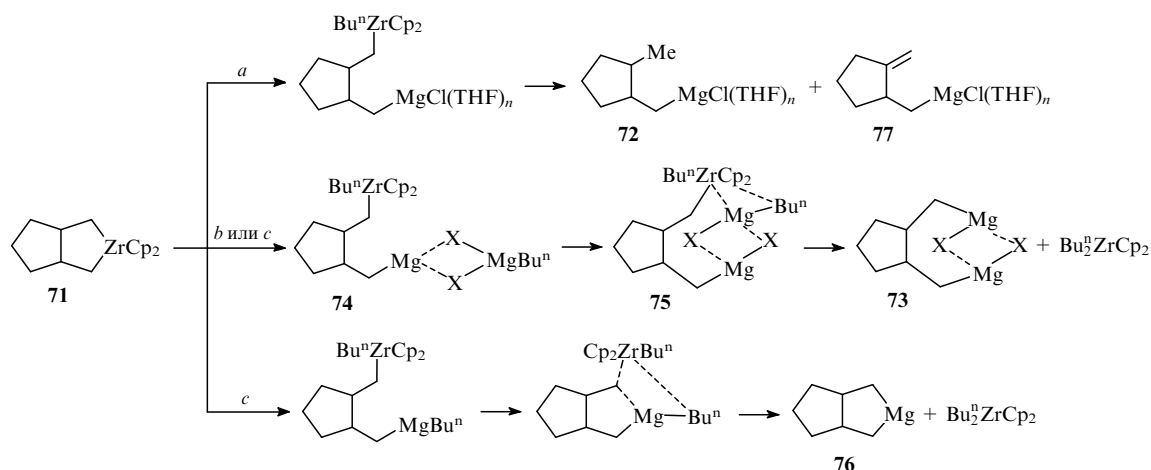


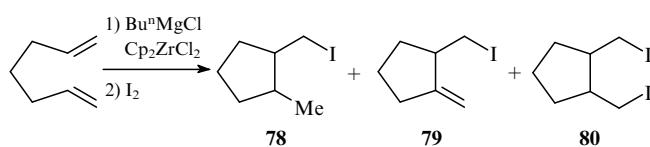
Схема 2



a — Bu^nMgCl , THF; b — Bu^nMgCl , Et_2O ; c — Bu_2Mg , Et_2O (THF); $n = 1$ или 2 ; $X = \text{Cl}$ (для условий b), Bu^n (для условий c).

тетрагидрофуране существуют в виде мономеров, а в диэтиловом эфире — в виде димеров.¹⁴⁶ При использовании димерных структур (Bu^nMgCl в Et_2O или Bu_2Mg) в комплексах **74**, **75** происходит внутримолекулярный перенос бутильной группы от магния к цирконию с образованием 1,4-димагниевого соединения **73**. Подобный процесс невозможен в случае мономеров (Bu^nMgCl в ТГФ) или при молярном соотношении комплексов **71** : Bu_2Mg , отличном от 1 : 1 или 1 : 2. Наряду с соединением **73** при проведении этой реакции с участием Bu_2Mg в обоих растворителях образуется магнийсодержащий бицикл **76**.

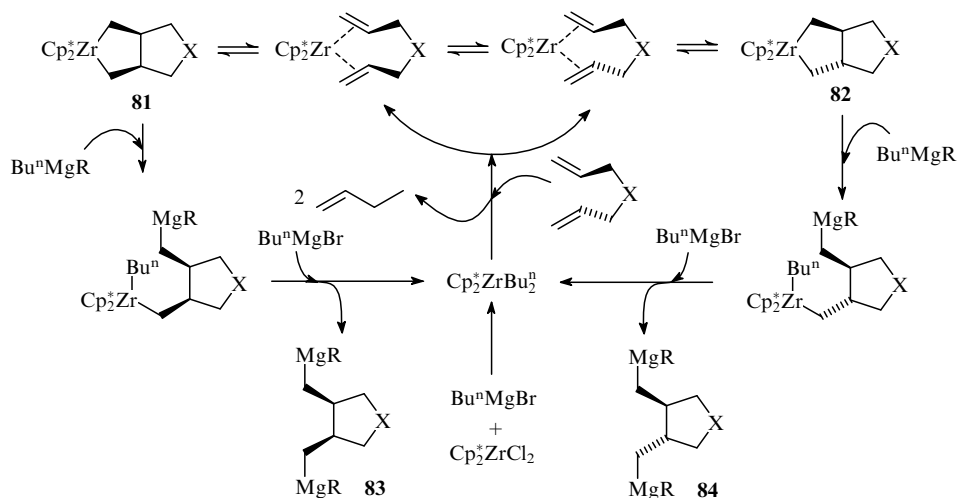
Непредельные мономатиевые соединения **77** образуются с выходом $\sim 10\%$ лишь при взаимодействии Bu^nMgCl с гепта-1,6-диеном в ТГФ или Et_2O в присутствии каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 . Этот вывод сделан на основании данных анализа продуктов последующего иодирования **78–80**.



Растворитель	Выход, %		
	78	79	80
THF	45	10	следы
Et_2O	10	10	40

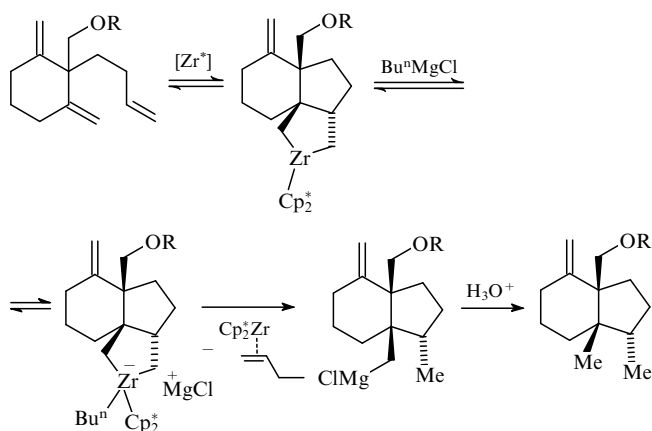
Стереохимия карбо- и цикломатирования α -олефинов или несопряженных диенов под действием Alk_2Mg или AlkMgHal с участием хиральных комплексов циркония обсуждается в работах^{147–149}. Селективное формирование в условиях реакции промежуточных *цис*- (**81**) и *транс*-циркона-циклопентанов **82** и их последующие превращения приводят к *цис*- и *транс*-димагниевающим соединениям **83** и **84** (схема 3).¹⁴⁹

Схема 3

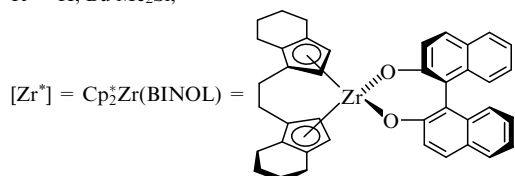


$X = (\text{CH}_2)_n$ ($n = 1, 2$), NBu^t , SiMe_2 ; $R = \text{Bu}^n$, Cl ; $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2 = 2,2'$ -бифенил-бис(3,4-диметилциклопентафенил)цирконийдихлорид.

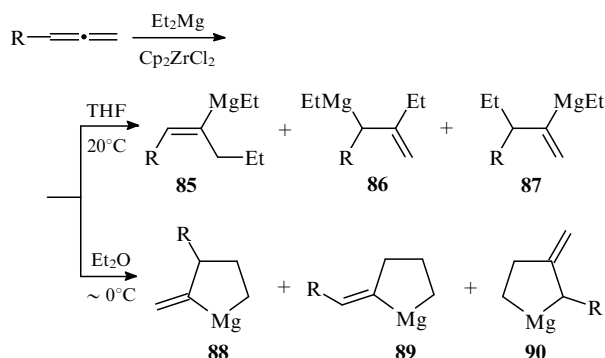
Реакция карбоциклизации непредельных соединений с участием МОС и Zr-содержащих катализаторов нашла применение в синтезе производных гидрированных инданов, в том числе оптически активных.^{150–160} Приведенная ниже последовательность превращений осуществлена в работе¹⁵³.



R = H, Bu^tMe₂Si;

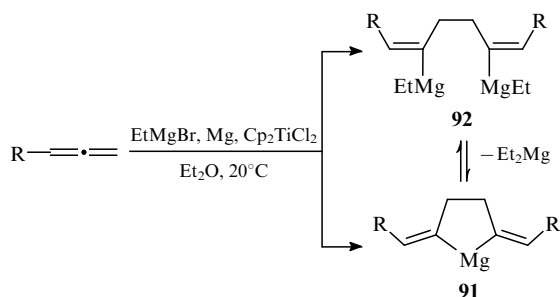


Аллены вступают в реакцию с Et₂Mg в присутствии Cp₂ZrCl₂. В различных условиях образуются продукты карбо- (85–87) или цикломагнирования 88–90.¹⁶¹



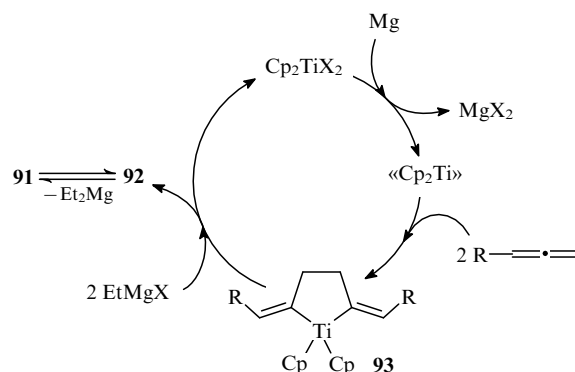
R = n-C₅H₁₁, n-C₇H₁₅, Bn.

2,5-Диалкилиденмагнезаацклопентаны **91** и 1,4-димагниеые соединения **92** (в соотношении ~1:1) получены¹⁶¹ цикломагнированием замещенных алленов под действием EtMgX (X = Cl, Br), активированного Mg (см. также работу¹⁶²) и катализатора Cp₂TiCl₂.



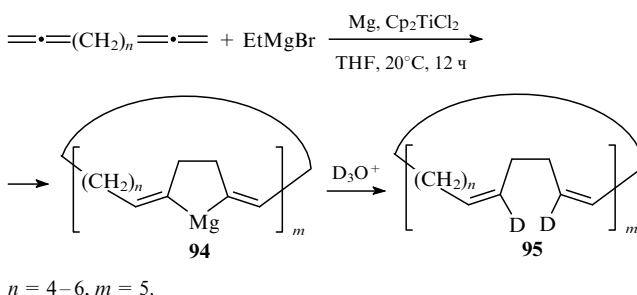
R = n-C₅H₁₁, n-C₇H₁₅, Bn.

Наиболее вероятными промежуточными стадиями, объясняющими образование непредельных МОС **91** и **92**, являются: формальное восстановление Cp₂TiCl₂ до «Cp₂Ti», селективное формирование промежуточных 2,5-диалкил-идентитанаацклопентанов **93** и их переметаллирование EtMgX.



X = Cl, Br.

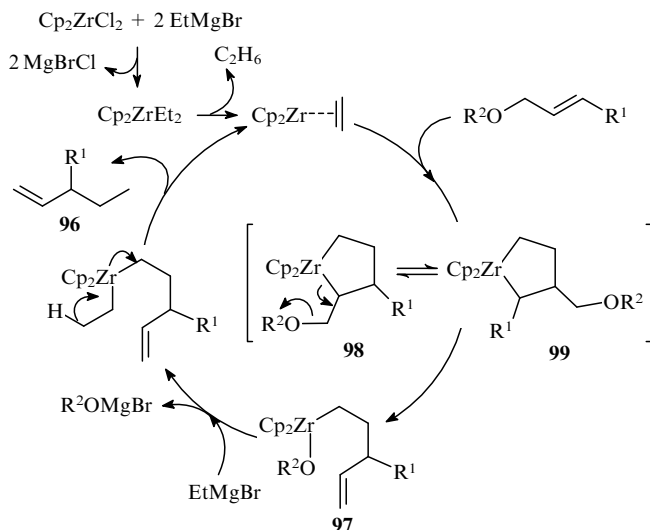
Межмолекулярное цикломагнирование α,ω-диалленов под действием EtMgX и активированного магния в присутствии катализатора Cp₂TiCl₂ (10 мол.%) позволило осуществить синтез Mg-содержащих макроциклов **94**. Реакция проходит в мягких условиях с высокими выходами (>90%).¹⁶¹ При обработке МОС **94** дейтерированной кислотой получают макроциклические соединения **95** с чередующимися *цис*-двойными связями.



n = 4–6, m = 5.

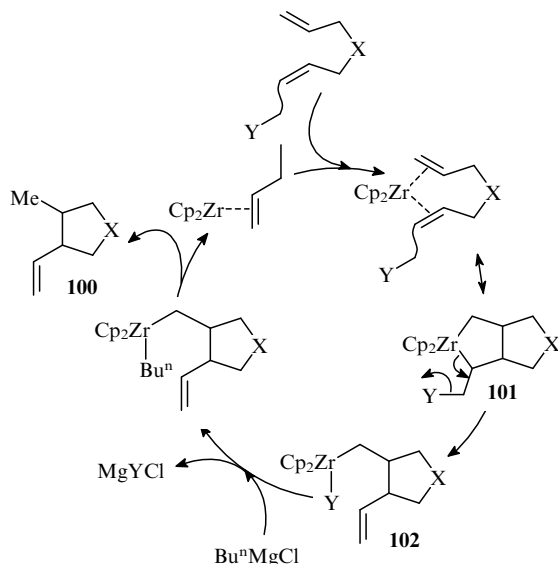
Принцип формирования цирконаацклопентановых интермедиатов при взаимодействии аллильных эфиров с EtMgBr в присутствии каталитических количеств Cp₂ZrCl₂ положен в основу эффективного способа образования C–C связей. В этих реакциях, в отличие от цикло- или карбомагнирования (см. раздел V), целевыми продуктами являются не магнийорганические, а непредельные соединения. Например, под действием Cp₂ZrCl₂ реакция аллильных эфиров, содержащих дизамещенную двойную связь, с EtMgBr (ТГФ, 20°C, 6 ч) приводит к региоселективному образованию связи C–C по γ-углеродному атому аллильного эфира, т.е. к непредельному соединению **96**.¹⁶³ Высокая региоселективность реакции обусловлена формированием алкоксида циркония **97** из региоизомерных¹⁶⁴ цирконаацклопентановых интермедиатов **98** и **99**.

Наряду с Cp₂ZrCl₂ в качестве катализаторов этих реакций можно использовать Cp₂HfCl₂. Однако удовлетворительных выходов в таких экспериментах удается достичь за более длительное время (65 ч). При замене EtMgBr на MeMgBr, не содержащий β-водородных атомов, целевые продукты **96** не образуются.



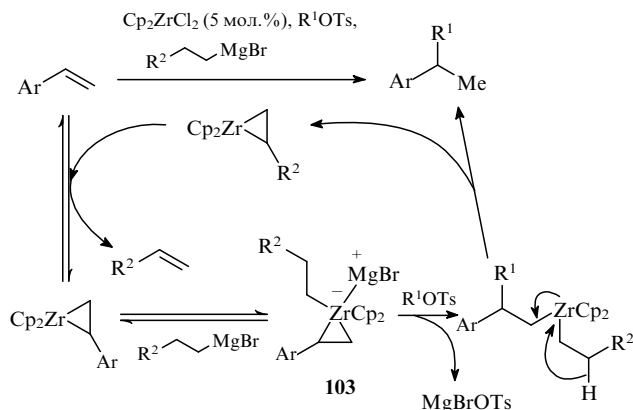
$\text{R}^1 = \text{Pr}^n$; $\text{R}^2 = \text{Me, Bn, Ph}$.

Под действием Bu^nMgCl и каталитических количеств Cp_2ZrCl_2 с высокой селективностью осуществлены циклизации 2-бром- α,ω -диенов,¹⁶⁵ а также диеновых эфиров и аминов с аллильными двойными связями^{166,167} в непредельные карбо- и гетероциклы **100**. Ключевой стадией этих реакций является образование цирконациклопентановых интермедиатов **101**. Последующая внутримолекулярная перегруппировка происходит через алкоксидные комплексы циркония **102**, переметаллирование которых осуществляется исходным реагентом Bu^nMgCl . Элиминирование непредельного циклического продукта **100** приводит к замыканию каталитического цикла.



$\text{X} = \text{CH}_2, \text{NPr}^n, \text{NPh}$; $\text{Y} = \text{OMe, OPh}$.

Через промежуточные цирконамагниевые комплексы типа **103** (см.¹⁶⁸) проведено электрофильное алкилирование олефинов, инденов и хроменов с участием алкилтозилатов, алкилсульфатов или алкилбромидов.^{168–170}

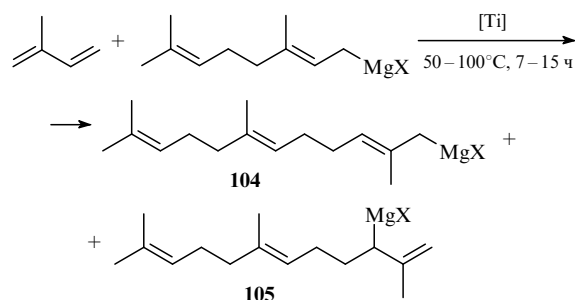


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}$.

VII. Карбомагнирование 1,3-диенов

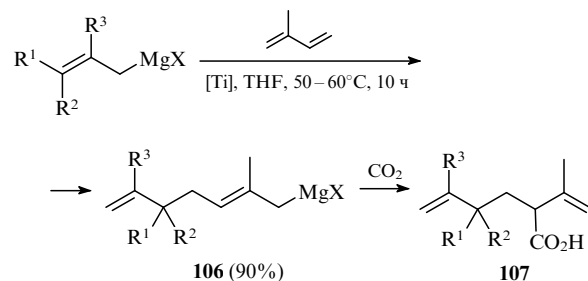
Термическое карбомагнирование сопряженных диенов удается осуществить лишь с применением аллильных МОС.^{171,172} Алкил- и арилмагниггалогениды в этих условиях не вступают в реакцию с 1,3-диенами.

В 1974 г. было показано,¹⁷³ что геранилмагниггалогенид вступает в реакцию карбомагнирования с изопреном в относительно мягких условиях в присутствии Ti-содержащих катализаторов. Полученные этим методом МОС **104**, **105** превращены в соответствующие изопреноидные спирты.



$[\text{Ti}] = \text{Ph}_2\text{TiCl}_2, (\text{RO})_2\text{TiCl}_2 (\text{R} = \text{Alk, Ar})$.

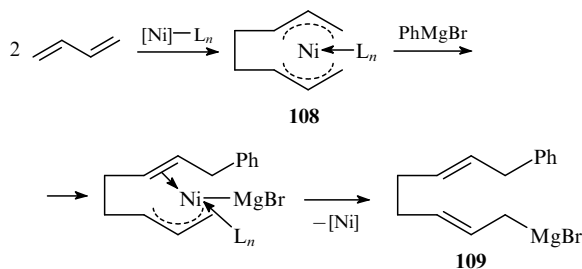
Реакция карбомагнирования изопрена под действием аллильных МОС и катализатора Cp_2TiCl_2 проходит при нагревании в ТГФ.^{174,175} Окислением полученных МОС **106** или реакцией с CO_2 могут быть получены соответствующие спирты или карбоновые кислоты **107**.



$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$ (25%); $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, \text{R}^3 = \text{H}$ (20%); $[\text{Ti}] = \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$.

Одним из первых примеров карбомагнирования 1,3-диенов под действием арилмагниггалогенидов следует считать работу¹⁷⁶, в которой приведены данные по присоединению PhMgBr к бутadiену в присутствии комплексов низковалентного Ni, активированных $\text{P}(\text{OPh})_3$. Ключевой стадией в этой реакции является образование промежуточных бис- π -ал-

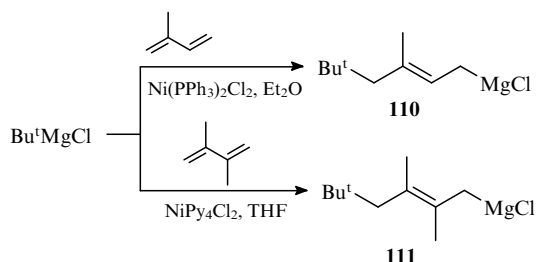
лильных комплексов никеля **108**. Последующее окислительное присоединение PhMgBr к такому комплексу и восстановительное элиминирование Ni^0 селективно приводит к (*E,E*)-окта-2,7-диенилмагнибромиду **109**.



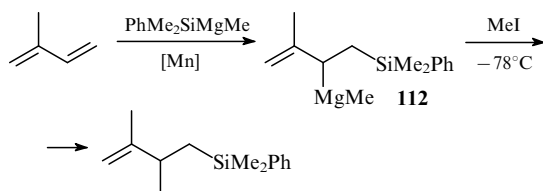
$\text{L}_n = \text{P(OPh)}_3$.

В качестве лигандов для никелевых комплексов могут быть использованы фосфины и ацетилацетон. Активность Ni -содержащих катализаторов в реакции арилмагнигалогенидов с бутадиеном убывает в ряду $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 > \text{Ni}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{acac})_2 > \text{Ni}(\text{acac})_2$.¹⁷⁷ Для фенилмагнибромид в качестве катализаторов был исследован ряд солей и комплексов на основе Pd , Cu , Rh , Ni , Co , Cr , Fe с различной степенью окисления, координацией переходного металла, природой лигандов и противоионов. В присутствии солей и комплексов Fe(III) алка-1,3-диены реагируют с арилмагнигалогенидами с образованием 1-арилалка-1,3-диенов. Катализ этой реакции фосфиновыми комплексами Ni(II) приводит к теломерным 1-арилалка-2,7- и 1-арилалка-2,6-диенам.^{178, 179}

В отличие от арилмагнигалогенидов Bu^tMgCl вступает в реакцию с 1,3-диенами под действием комплексов никеля с образованием продуктов 1,4-присоединения **110** и **111**.^{40, 46}



По аналогии с реакцией карбомагнирования осуществлено силилмагнирование 1,3-диенов под действием марганцевых катализаторов, приводящее к непредельным Si -содержащим МОС **112**.¹⁸⁰

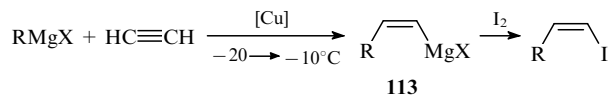


Карбомагнирование 1,3-диенов алкильными, арильными и аллильными МОС в присутствии металлокомплексных катализаторов позволяет получать непредельные магниорганические реагенты, синтезы которых традиционными методами представляют определенные трудности.

VIII. Карбомагнирование алкинов

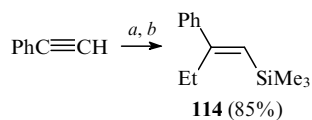
Регио- и стереоселективное карбомагнирование алкинов используется в синтетической практике для получения замещенных олефинов с *Z*-конфигурацией двойной связи.¹⁸¹

Некаталитическое карбомагнирование алкинов проходит, как правило, в жестких условиях в течение длительного времени.¹⁸² Применение металлокомплексных катализаторов позволяет существенно снизить температуру и сократить время реакции, а также увеличить выходы целевых продуктов. Так, карбомагнирование ацетилена реагентами Гриньяра в присутствии соединений одновалентной меди протекает за 1–2 ч при низкой температуре. При этом образуются магниорганические соединения **113**, содержащие двойную связь *Z*-конфигурации.¹⁸³



$\text{R} = \text{Alk}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $[\text{Cu}] = \text{CuBr}, \text{CuCN}, \text{PhSCu}, \text{Bu}^t\text{OCu}, \text{MeCu}$.

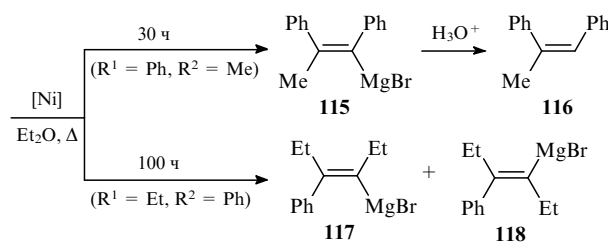
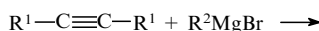
Карбомагнирование монозамещенных ацетиленов в присутствии солей меди заключается в присоединении атома магния к незамещенному α -углеродному атому исходного ацетилена. Последующая функционализация образующихся МОС хлорсиланами представляет интерес как метод синтеза непредельных силанов типа **114**, содержащих *Z*(или *E*)-тризамещенную двойную связь.¹⁸⁴



$a - \text{EtMgCl}, \text{CuI}, \text{LiBr}, \text{THF}, -60^\circ\text{C}, 14 \text{ ч};$

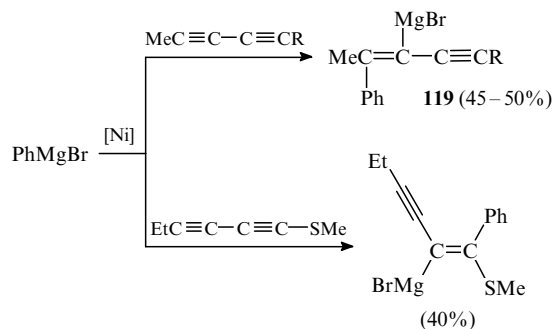
$b - \text{Me}_3\text{SiCl}, \text{HMPA}, -60 \rightarrow 20^\circ\text{C}, 5 \text{ ч}.$

Карбомагнирование дизамещенных ацетиленов приводит к получению МОС, содержащих *E*- и *Z*-двойные связи. Например, при длительном кипячении дифенилацетилена с двукратным избытком MeMgBr в эфире в присутствии $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (10 мол.%) образуется непредельное МОС **115**, гидролиз которого дает индивидуальный тризамещенный олефин **116** с *цис*-положением фенильных заместителей.¹⁸⁵ В аналогичных условиях из гекс-3-ина и PhMgBr образуются *цис*- (**117**) и *транс*-изомеры **118** в соотношении 9 : 1. Авторы работы¹⁸⁵ предполагают, что в последнем случае *цис* – *транс*-изомеризация магниорганических соединений объясняется формированием промежуточных π -аллильных комплексов никеля.^{186, 187}



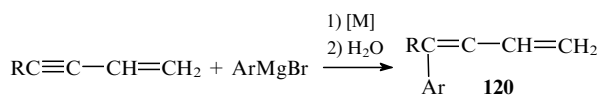
$[\text{Ni}] = \text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

Диацетилены вступают в реакцию карбомагнирования в присутствии NiCl_2 с образованием МОС **119**, содержащих ениновый фрагмент.¹⁸⁸ Под действием Ni -содержащих катализаторов в реакцию карбомагнирования введены и функциональнзамещенные алкадины, например алкил-(алкилтио)диацетилены.¹⁸⁹



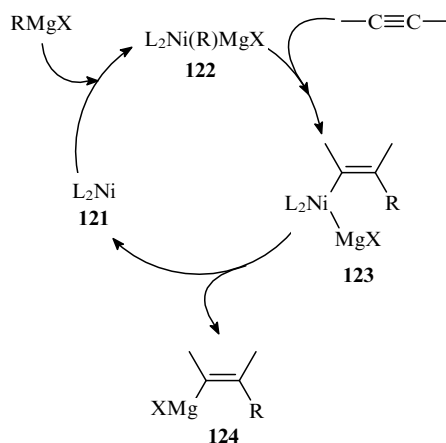
R = Me, Bu^t.

Карбомагнирование сопряженных енинов проходит с образованием алкадиенилмагнийгалогенидов, гидролиз которых открывает удобный путь к синтезу 1,3-диеновых углеводородов.¹⁹⁰ В качестве катализаторов карбомагнирования 1-ен-4-инов арилмагнийбромидами могут быть использованы комплексы Pd, Fe, Ni и Co, позволяющие получать арилзамещенные 1,3-диены **120** в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров.¹⁹¹



R = Me, Et; Ar = Ph, 2-MeC₆H₄, 4-MeC₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 4-Me₂NC₆H₄; [M] = Pd, Fe, Ni, Co.

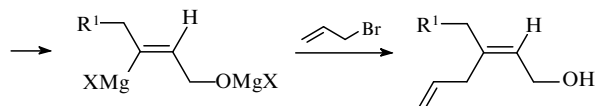
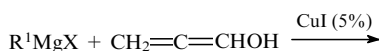
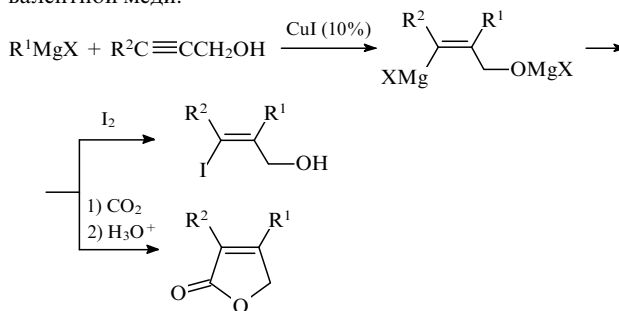
Предполагаемый механизм карбомагнирования алкинов реагентами Гриньяра в присутствии Ni-содержащих катализаторов включает окислительное присоединение RMgHal к низковалентному комплексу никеля **121**, приводящее к алкильному комплексу никеля **122**, который карбометаллирует исходный ацетилен с образованием алкенильного комплекса никеля **123**.¹⁹² Последующее восстановительное элиминирование низковалентного комплекса Ni приводит к алкенильному МОС **124**.



Карбомагнирование силилацетиленов четырехкратным избытком MeMgBr в присутствии двухкомпонентного катализатора Ni(acac)₂–Me₃Al (1:1) проходит с довольно высокой региоселективностью. Реагент Гриньяра преимущественно (~90%) присоединяется к углеродному атому, связанному с силильной группой.¹⁹³ При использовании EtMgBr и каталитической системы Ni(acac)₂–Bu₂AlH образуются алкенил- (~50%) и алкадиенилмагнийбромиды (~30%). Последние получают в результате карбомагнирования исходного ацетилена образующимся *in situ* алкенилмагнийгалогенидом.¹⁹⁴

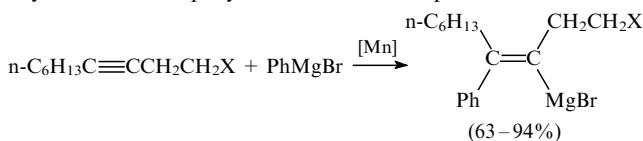
В реакции карбомагнирования пропаргиловых и аллено-вых спиртов, в отличие от алкил-, арил- и силилацетиленов,

более активными катализаторами являются соли одно-валентной меди.^{195–197}



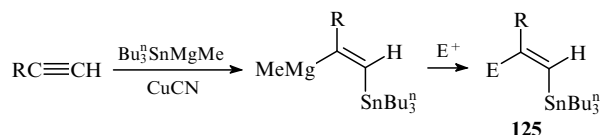
R¹ = Me, Et, Prⁱ, Bu^t, All, Bn, Ph; R² = H, Me, Ph, Buⁿ, Me₃Si; X = Cl, Br.

Пропаргиловые эфиры активно реагируют с реагентами Гриньяра (~20°C, эфир, 10 мол.% CuBr), давая продукты карбомагнирования с выходами 70–80%.¹⁹⁸ Карбомагнирование¹⁹⁹ и силилмагнирование¹⁸⁰ диамещенных ацетиленов, в том числе содержащих функциональные группы, осуществлено в присутствии катализатора MnCl₂.



X = OH, OMe, OBn, NEt₂.

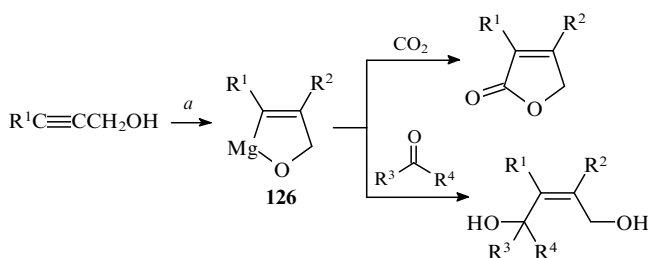
Подобно карбомагнированию проходит станилмагнирование терминальных ацетиленов в присутствии CuCN. В результате реакций с различными электрофильными реагентами с высокой регио- и стереоселективностью получены винилстанныны **125**.²⁰⁰



R = Alk, cyclo-Alk, Ph, BnO(CH₂)₂; E = H, D, Me, Et, All, PhCH(OH).

Карбомагнирование ацетиленов реагентами Гриньяра широко используется в синтезе непредельных галогенидов,²⁰¹ Δ^{α,β}-бутенолидов, алк-2-ен-1,4-диолидов,²⁰² циклопентенонов,²⁰³ винилсульфонов,²⁰⁴ различных биологически активных веществ,²⁰⁵ а также в реакциях кросс-сочетания.²⁰⁶

Так, в работе²⁰² описано получение целого ряда непредельных диолов и лактонов из магнийорганического соединения **126**, образующегося из алкина.



a — R²MgBr, CuI (10%); R¹, R² = H, Me, Et, Ph, Bz, All; R³C(O)R⁴ = EtCH(O), Me₂C(O), PhC(O)Me, (CH₂)₅C(O).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что реакция карбомагнирования алкинов реагентами Гриньяра в присутствии катализаторов на основе переходных металлов является удобным методом синтеза алкенильных, алкадиенильных и ениновых магнийорганических соединений. Функционализация таких производных открывает новые возможности для их использования в синтетической практике.

IX. Заключение

Применение металлокомплексного катализа в химии МОС позволило открыть новые реакции, разработать эффективные методы синтеза соединений разных типов и найти высокоактивные реагенты для современной органической и металлоорганической химии. Нетрадиционные «негриньяровские» магнийорганические соединения различного строения, которые стали доступны благодаря развитию металлокомплексного катализа, сегодня прочно вошли в арсенал реагентов, широко используемых химиками. Успешно развиваются исследования по гидро- и карбомагнированию олефинов, диенов и алкинов под действием гидридных и алкильных производных магния в присутствии катализаторов на основе переходных металлов, что открывает новые пути получения нетривиальных магнийсодержащих систем. Каталитическое цикломагнирование непредельных соединений под действием AlkMgHal (или Alk_2Mg) приводит к новым классам циклических МОС.

Анализ литературных данных показывает, что в области химии магнийорганических соединений в ближайшем будущем следует ожидать дальнейшего развития нескольких перспективных направлений: селективной функционализации непредельных соединений через промежуточное образование связей $\text{Mg}-\text{C}$; хирального синтеза Mg -органических реагентов и их превращений в оптически активные соединения. Можно надеяться, что каталитические реакции гидро-, карбо- и цикломагнирования α,ω -диолефинов, диалленов или диацетиленов найдут применение в синтезе металлсодержащих и полифункциональных макроциклов, необходимых для получения новых реагентов и материалов.

Литература

- V. Grignard. *Compt. Rend.*, **130**, 1322 (1900)
- С.Т.Иоффе, А.Н.Несмеянов. *Справочник по магнийорганическим соединениям. Т. 1–3*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1950
- M.S.Kharash, O.Reinmuth. *Grignard Reactions of Nonmetallic Substances*. Prentice Hall, New York, 1954
- S.T.Ioffe, A.N.Nesmeyanov. *Handbook of Magnesium-Organic Compounds*. Pergamon Press, London, 1957
- С.Т.Иоффе, А.Н.Несмеянов. *Магний. Бериллий. Кальций. Стронций. Барий*. Изд-во АН СССР, Москва, 1963
- S.T.Ioffe, A.N.Nesmeyanov. *Methods of Elemento-Organic Chemistry. Vol. 2. The Organic Compounds of Magnesium, Beryllium, Calcium, Strontium and Barium*. North-Holland, Amsterdam, 1967
- G.E.Coates, K.Wade. *Organometallic Compounds. Vol. 1*. Methuen, London, 1967
- K.Nützel. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Bd. 13/2a. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1973. S. 47
- Comprehensive Organometallic Chemistry. Vol. 1. The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*. (Eds G.Wilkinson, F.G.A.Stone, E.W.Abel). Pergamon Press, Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt, 1982. P. 155
- Dictionary of Organometallic Compounds*. (Ed. J.Buckingham). Chapman & Hall, London; New York; Toronto, 1984. P. 1235
- F.Sato. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 53 (1985)
- U.M.Dzhemilev, O.S.Vostrikova, G.A.Tolstikov. *J. Organomet. Chem.*, **304**, 17 (1986)
- U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov, G.A.Tolstikov. *J. Organomet. Chem.*, **406**, 1 (1991)
- U.M.Dzhemilev. *Tetrahedron*, **51**, 4333 (1995)
- A.H.Hoveyda, N.V.Heron. In *Comprehensive Asymmetric Catalysis*. (Eds E.N.Yacobsen, A.Pfaltz, H.Yamamoto). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 431
- H.L.Finkbeiner, G.D.Cooper. *J. Org. Chem.*, **26**, 4779 (1961)
- G.D.Cooper, H.L.Finkbeiner. *J. Org. Chem.*, **27**, 1493 (1962)
- H.L.Finkbeiner, G.D.Cooper. *J. Org. Chem.*, **27**, 3395 (1962)
- L.Farady, L.Bencze, L.Marco. *J. Organomet. Chem.*, **10**, 505 (1967)
- L.Farady, L.Marco. *J. Organomet. Chem.*, **28**, 159 (1971)
- H.Felkin, G.Swierczewski. *Tetrahedron*, **31**, 2735 (1975)
- E.C.Ashby, R.D.Ansie. *J. Organomet. Chem.*, **250**, 1 (1983)
- S.R.Amin, W.E.Crowe. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 7487 (1997)
- Y.Qian, G.Li, Y.-Z.Huang. *J. Mol. Catal.*, **54**, L19 (1989)
- E.C.Ashby, T.Smith. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 30 (1978)
- B.Bogdanovic, K.Schlichte, U.Westeppe. In *Proceedings of the XII FECHM Conference on Organometallic Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Vienna, 1985. P. 37
- B.Bogdanović, M.Schwickardi. *Z. Naturforsch.*, **39**, 1001 (1984)
- Л.Ю.Губайдуллин, Р.М.Султанов, У.М.Джемилев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 714 (1982)
- B.Bogdanović, M.Schwickardi, P.Sikorsky. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **21**, 457 (1982)
- B.Bogdanović. *Angew. Chem.*, **97**, 253 (1985)
- B.Bogdanović, P.Bons, S.Konstantinovic, M.Schwickardi, U.Westeppe. *Chem. Ber.*, **126**, 1371 (1993)
- G.-J.M.Gruter, G.P.M.van Klink, O.S.Akkerman, F.Bickelhaupt. *Chem. Rev.*, **95**, 2405 (1995)
- A.Horeau, L.Menager, H.Kagan. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3571 (1971)
- J.J.Eisch, J.E.Galle. *J. Organomet. Chem.*, **160**, C8 (1978)
- B.Bogdanović, P.Maruthamuthu. *J. Organomet. Chem.*, **272**, 115 (1984)
- B.Bogdanović, S.Liao, M.Schwickardi, P.Sikorsky, B.Splithoff. *Angew. Chem.*, **92**, 845 (1980)
- F.Sato, H.Ishikawa, M.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 365 (1980)
- F.Sato, H.Urabe, S.Okamoto. *Chem. Rev.*, **100**, 2835 (2000)
- H.Felkin, L.D.Kwart, G.S.Swierczewski, J.D.Umpleby. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 242 (1975)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **63**, 1601 (1993)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. общ. химии*, **65**, 311 (1995)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. общ. химии*, **71**, 1874 (2001)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. общ. химии*, **66**, 873 (1996)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. орг. химии*, **33**, 351 (1997)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. орг. химии*, **33**, 1788 (1997)
- Н.Б.Викторов, Л.М.Зубрицкий. *Журн. орг. химии*, **35**, 1791 (1999)
- F.Sato, M.Kusakabe, Y.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1130 (1984)
- F.Sato, Y.Takeda, H.Uchiyama, Y.Kobayashi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1132 (1984)
- H.Urabe, K.Yoshikawa, F.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 5595 (1995)
- А.Г.Ибрагимов, Е.В.Грибанова, Л.М.Халилов, Л.М.Зеленова, У.М.Джемилев. *Журн. орг. химии*, **21**, 259 (1985)
- У.М.Джемилев, Е.В.Грибанова, А.Г.Ибрагимов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 410 (1987)
- E.C.Ashby, J.J.Lin, A.B.Goel. *J. Org. Chem.*, **43**, 757 (1978)
- F.Sato, H.Ishikawa, M.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **22**, 85 (1981)
- T.Hirao, N.Yamada, Y.Oshiro, T.Agawa. *Chem. Lett.*, 1997 (1982)
- F.Sato, H.Watanabe, Y.Tanaka, T.Yamaji, M.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1041 (1983)
- K.Yamamoto, T.Kimura, Y.Tomo. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4505 (1985)
- Y.Takeda, T.Matsumoto, F.Sato. *J. Org. Chem.*, **51**, 4728 (1986)

58. M.Isobe, J.Obeyama, Y.Funabashi, T.Goto. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 4773 (1988)
59. M.A.Djadchenko, K.K.Pivnitsky, J.Spanig, H.Schick. *J. Organomet. Chem.*, **401**, 1 (1991)
60. Y.Gao, F.Sato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 659 (1995)
61. F.Sato, H.Watanabe, Y.Tanaka, M.Sato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1126 (1982)
62. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Р.М.Султанов, А.Р.Гимаева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2156 (1988)
63. F.Sato. *J. Synth. Org. Chem., Jpn.*, **60**, 891 (2002)
64. H.Zhao, M.Cai. *J. Chem. Res. (S)*, 608 (2002)
65. F.Sato, H.Ishikawa, H.Watanabe, T.Miyake, M.Sato. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 718 (1981)
66. M.Cai, C.Peng, H.Zhao, W.Hao. *J. Chem. Res. (S)*, 296 (2003)
67. H.Zhao, M.Cai. *Synth. Commun.*, **33**, 1643 (2003)
68. F.Sato, H.Katsuno. *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1809 (1983)
69. F.Sato, H.Kanbara, Y.Tanaka. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 5063 (1984)
70. C.W.Jefford, M.C.Moulin. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 336 (1991)
71. K.Tani, Y.Sato, S.Okamoto, F.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4975 (1993)
72. P.Kociński, C.Love, R.Whitby. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 2867 (1988)
73. P.Kociński, C.Love, R.Whitby, G.Costello, D.A.Roberts. *Tetrahedron*, **45**, 3839 (1989)
74. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов, Р.А.Сараев, Р.Р.Муслухов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2385 (1988)
75. M.Cai, W.Hao, H.Zhao, C.Song. *J. Organomet. Chem.*, **679**, 14 (2003)
76. M.Cai, W.Hao, H.Zhao, J.Xia. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 1714 (2004)
77. M.Cai, W.Hao, H.Zhao, J.Xia. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 3593 (2004)
78. M.Cai, J.Xia, G.Chen. *J. Organomet. Chem.*, **689**, 2531 (2004)
79. А.Р.Гимаева. Дис. канд. хим. наук. ИНК АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, 1999
80. D.E.V.Horn, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 2252 (1978)
81. J.V.N.Vara Prosad, C.N.Pillai. *J. Organomet. Chem.*, **259**, 1 (1983)
82. J.F.Normant, A.Alexakis. *Synthesis*, 841 (1981)
83. E.-i.Negishi. *Acc. Chem. Res.*, **20**, 65 (1987)
84. E.-i.Negishi, D.Y.Kondakov. *Chem. Soc. Rev.*, 417 (1996)
85. *Comprehensive Organic Transformations. A Guide to Functional Group Preparations.* (Ed. R.C.Larock). Wiley-VCH, New York, 1999
86. S.-H.Lin. *J. Org. Chem.*, **42**, 3209 (1977)
87. L.Farady, L.Bencze, L.Marko. *J. Organomet. Chem.*, **17**, 107 (1969)
88. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Р.М.Султанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 218 (1983)
89. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Р.М.Султанов, А.Г.Куковинец, Л.М.Халилов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2053 (1984)
90. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Р.М.Султанов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1430 (1985)
91. U.M.Dzhemilev, O.S.Vostrikova. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 43 (1985)
92. T.Takahashi, T.Seki, Y.Nitto, M.Saburi, C.J.Rousset, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6266 (1991)
93. C.J.Rousset, E.-i.Negishi, N.Suzuki, T.Takahashi. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1965 (1992)
94. E.-i.Negishi, T.Takahashi. *Acc. Chem. Res.*, **27**, 124 (1994)
95. E.-i.Negishi, T.Takahashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 755 (1998)
96. A.H.Hoveyda, Z.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 5079 (1991)
97. A.F.Houri, M.T.Didiuk, Z.Xu, N.R.Horan, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6614 (1993)
98. A.H.Hoveyda, Z.Xu, J.P.Morken, A.F.Houri. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 8950 (1991)
99. A.H.Hoveyda, J.P.Morken. *J. Org. Chem.*, **58**, 4237 (1993)
100. F.R.W.P.Wild, M.Wasiucionek, G.Huttner, H.H.Brintzinger. *J. Organomet. Chem.*, **288**, 63 (1985)
101. A.Schäfer, E.Karl, L.Zsolnai, G.Huttner, H.H.Brintzinger. *J. Organomet. Chem.*, **328**, 87 (1987)
102. B.Chin, S.L.Buchwald. *J. Org. Chem.*, **62**, 2267 (1997)
103. L.Bell, R.J.Whitby, R.V.H.Jones, M.C.H.Standen. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7139 (1996)
104. J.P.Morken, M.T.Didiuk, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6997 (1993)
105. J.P.Morken, M.T.Didiuk, M.S.Visser, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3123 (1994)
106. M.S.Visser, N.M.Heron, M.T.Didiuk, J.F.Sagal, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4291 (1996)
107. M.S.Visser, J.P.A.Harrity, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 3779 (1996)
108. J.A.Adams, N.M.Heron, A.-M.Koss, A.H.Hoveyda. *J. Org. Chem.*, **64**, 854 (1999)
109. C.W.Johannes, M.S.Visser, G.S.Weatherhead, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8340 (1998)
110. A.H.Hoveyda, J.P.Morken. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1262 (1996)
111. A.H.Hoveyda. In *Titanium and Zirconium in Organic Synthesis.* (Ed. I.Marek). Wiley-VCH, Weinheim, 2002. P. 181
112. A.H.Hoveyda, J.P.Morken. *Angew. Chem.*, **108**, 1378 (1996)
113. A.H.Hoveyda, N.M.Heron. In *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Eds E.N.Jacobsen, A.Pfaltz, H.Yamamoto). Springer-Verlag, Berlin, 1999. P. 431
114. M.S.Visser, A.H.Hoveyda. *Tetrahedron*, **51**, 4383 (1995)
115. L.Bell, R.J.Whitby, R.V.H.Jones, M.C.H.Standen. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 7139 (1996)
116. L.Bell, D.C.Brookings, G.J.Dawson, R.J.Whitby, R.V.H.Jones, M.C.H.Standen. *Tetrahedron*, **54**, 14617 (1998)
117. I.Marek. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 535 (1999)
118. A.F.Houri, Z.Xu, D.A.Cogan, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2943 (1995)
119. Z.Xu, C.W.Johannes, A.F.Houri, D.S.La, D.A.Cogan, G.E.Hofinela, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10302 (1997)
120. Z.Xu, C.W.Johannes, S.S.Salman, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10926 (1996)
121. A.H.Hoveyda, J.P.Morken, A.F.Houri, Z.Xu. *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 6692 (1992)
122. M.T.Didiuk, C.W.Johannes, J.P.Morken, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7097 (1995)
123. S.Gagneur, J.L.Montchamp, E.-i.Negishi. *Organometallics*, **19**, 2417 (2000)
124. В.Н.Одиноков, Г.Ю.Ишмуратов, Р.Я.Харисов, А.Г.Ибрагимов, Р.М.Султанов, У.М.Джемилев, Г.А.Толстиков. *Химия природ. соединений*, 272 (1989)
125. U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov. *J. Organomet. Chem.*, **466**, 1 (1994)
126. У.М.Джемилев, А.Г.Ибрагимов. *Успехи химии*, **69**, 134 (2000)
127. У.М.Джемилев, Р.М.Султанов, Р.Г.Гаймалдинов, Р.Р.Муслухов. В кн. *Материалы Всесоюзной конференции «Применение металлокомплексного катализа в органическом синтезе».* (Тез. докл.), Уфа, 1989. С. 40
128. У.М.Джемилев, Р.М.Султанов, Р.Г.Гаймалдинов, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1388 (1991)
129. У.М.Джемилев, Р.М.Султанов, Р.Г.Гаймалдинов, Р.Р.Муслухов, С.И.Ломакина, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 980 (1992)
130. U.M.Dzhemilev, R.M.Sultanov, R.G.Gaimaldinov. *J. Organomet. Chem.*, **491**, 1 (1995)
131. Р.М.Султанов. Дис. д-ра хим. наук. ИНК АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, 2001
132. Р.Г.Гаймалдинов. Дис. канд. хим. наук. ИНК АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, 1996
133. E.-i.Negishi, T.Nguyen, J.P.Maye, D.Choueiri, N.Suzuki, T.Takahashi. *Chem. Lett.*, 2367 (1992)
134. E.-i.Negishi, T.Takahashi. *Synthesis*, 1 (1988)
135. У.М.Джемилев, Р.М.Султанов, Р.Г.Гаймалдинов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 165 (1993)
136. У.М.Джемилев, О.С.Вострикова, Р.М.Султанов, И.Н.Баталина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1187 (1992)
137. D.P.Lewis, P.M.Müller, R.J.Whitby, R.V.H.Jones. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6797 (1991)
138. D.P.Lewis, R.J.Whitby, R.V.H.Jones. *Tetrahedron*, **51**, 4541 (1995)

139. K.S.Knight, R.M.Waymouth. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6268 (1991)
140. U.Wischmeyer, K.S.Knight, R.M.Waymouth. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 7735 (1992)
141. K.S.Knight, D.Wang, R.M.Waymouth, J.Ziller. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 1845 (1994)
142. R.H.Waymouth, K.S.Knight. *Chemtech*, **25**, 15 (1995)
143. C.J.Rousset, D.R.Swanson, F.Lamaty, E.-i.Negishi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 5105 (1989)
144. E.-i.Negishi, J.P.Maye, D.Choueiry. *Tetrahedron*, **51**, 4447 (1995)
145. E.-i.Negishi, C.J.Rousset, D.Choueiry, J.P.Maye, N.Suzuki, T.Takahashi. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 8 (1998)
146. F.W.Walker, E.C.Ashby. *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 3845 (1969)
147. Y.Yamaura, M.Mori. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3221 (1999)
148. Y.Yamaura, M.Hyakutake, M.Mori. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 7615 (1997)
149. S.Martin, H.H.Brintzinger. *Inorg. Chim. Acta*, **280**, 189 (1998)
150. I.Ojima, M.Tzamarioudaki, Z.Li, R.J.Donovan. *Chem. Rev.*, **96**, 635 (1996)
151. N.Uesaka, F.Saitoh, M.Mori, M.Shibasaki, K.Okamura, T.Date. *J. Org. Chem.*, **59**, 5633 (1994)
152. N.Uesaka, M.Mori, K.Okamura, T.Date. *J. Org. Chem.*, **59**, 4542 (1994)
153. M.Mori, T.Takaki, M.Makabe, Y.Sato. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 3797 (2003)
154. E.-i.Negishi. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 5.* (Eds B.M.Trost, I.Fleming). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 1163
155. T.V.RajanBabu, W.A.Nugent, D.F.Taber, P.J.Fagan. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7128 (1988)
156. P.A.Wender, F.E.McDonald. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4956 (1990)
157. G.Agnel, E.-i.Negishi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7424 (1991)
158. G.Agnel, Z.Owczarczyk, E.-i.Negishi. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 1543 (1992)
159. M.Mori, N.Uesaka, M.Shibasaki. *J. Org. Chem.*, **57**, 3519 (1992)
160. E.C.Lund, T.Livinghouse. *J. Org. Chem.*, **54**, 4487 (1989)
161. U.M.Dzhemilev, V.A.D'yakonov, L.O.Khafizova, A.G.Ibragimov. *Tetrahedron*, **60**, 1287 (2004)
162. Y.-H.Lai. *Synthesis*, 585 (1981)
163. N.Suzuki, D.Y.Kondakov, T.Takahashi. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 8485 (1993)
164. T.Takahashi, T.Fujimori, T.Seki, M.Saburi, Y.Uchida, C.J.Rousset, E.-i.Negishi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 182 (1990)
165. D.B.Millward, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **16**, 1153 (1997)
166. K.S.Knight, R.M.Waymouth. *Organometallics*, **13**, 2575 (1994)
167. T.Takahashi, D.Y.Kondakov, N.Suzuki. *Organometallics*, **13**, 3411 (1994)
168. J.de Armas, A.H.Hoveyda. *Org. Lett.*, **3**, 2097 (2001)
169. J.Terao, T.Watanabe, K.Saito, N.Kambe, N.Sonoda. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 9201 (1998)
170. J.de Armas, S.P.Kolis, A.H.Hoveyda. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5977 (2000)
171. H.Lehmkuhl, D.Reinehr, G.Schomburg, D.Henneberg, H.Damen, G.Schroth. *Liebigs Ann. Chem.*, 103 (1975)
172. H.Lehmkuhl, D.Reinehr, K.Mehler, G.Schomburg, H.Kotter, D.Henneberg, G.Schroth. *Liebigs Ann. Chem.*, 1449 (1978)
173. Пат. 7368511 Япония; *Chem. Abstr.*, **80**, 59449h (1974)
174. S.Akutagawa, S.Otsuka. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6870 (1975)
175. F.Barbot, P.Miginiac. *J. Organomet. Chem.*, **145**, 269 (1978)
176. У.М.Джемилев, Л.Ю.Губайдуллин, Г.А.Толстикова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 915 (1979)
177. Л.М.Зубрицкий, Н.Д.Ромашенкова, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **18**, 667 (1982)
178. Л.М.Зубрицкий, Н.Д.Ромашенкова, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **19**, 2465 (1983)
179. Н.Д.Ромашенкова, Л.М.Зубрицкий, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **17**, 2012 (1981)
180. J.Tang, H.Shinokubo, K.Oshima. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 245 (1997)
181. А.М.Моисеенков, К.В.Лебедева, Б.А.Ческис. *Успехи химии*, **53**, 1709 (1984)
182. H.G.Richey Jr., A.M.Rothman. *Tetrahedron Lett.*, **9**, 1457 (1968)
183. A.Alexakis, G.Cahiez, J.F.Normant. *J. Organomet. Chem.*, **177**, 293 (1979)
184. S.-S.P.Chou, H.-L.Kuo, C.-J.Wang, C.-Y.Tsai, C.-M.Sun. *J. Org. Chem.*, **54**, 868 (1989)
185. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *J. Organomet. Chem.*, **44**, C1 (1972)
186. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *J. Organomet. Chem.*, **96**, C47 (1975)
187. M.Zembayashi, K.Tamao, M.Kumada. *Tetrahedron Lett.*, **16**, 1719 (1975)
188. Л.А.Дорофеева, Л.Н.Черкасов, А.А.Петров, Т.Н.Тимофеева. *Журн. орг. химии*, **11**, 1127 (1975)
189. С.И.Радченко, Л.Н.Черкасов, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **12**, 909 (1976)
190. Л.М.Зубрицкий, Л.Н.Черкасов, Т.Н.Фомина, Х.В.Бальян. *Журн. орг. химии*, **11**, 210 (1975)
191. Л.М.Зубрицкий, Т.Н.Фомина, Х.В.Бальян. *Журн. орг. химии*, **17**, 69 (1981)
192. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *J. Organomet. Chem.*, **162**, 209 (1978)
193. B.B.Snider, R.S.E.Conn, M.Karras. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1679 (1979)
194. B.B.Snider, M.Karras, R.S.E.Conn. *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4624 (1978)
195. B.Jousseume, J.-G.Duboudin. *J. Organomet. Chem.*, **91**, C1 (1975)
196. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 1 (1979)
197. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *Synth. Commun.*, **9**, 53 (1979)
198. J.-L.Moreau, M.Gaudemar. *J. Organomet. Chem.*, **108**, 159 (1976)
199. H.Yorimitsu, J.Tang, K.Okada, H.Shinokubo, K.Oshima. *Chem. Lett.*, 11 (1998)
200. S.Matsubara, J.Hibino, Y.Morizawa, K.Oshima, H.Nozaaki. *J. Organomet. Chem.*, **285**, 163 (1985)
201. J.-G.Duboudin, B.Jousseume, A.Bonakdar. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 227 (1979)
202. J.-G.Duboudin, B.Jousseume. *J. Organomet. Chem.*, **168**, 233 (1979)
203. E.-i.Negishi, Y.Zhang, F.E.Cederbaum, M.B.Webb. *J. Org. Chem.*, **51**, 4080 (1986)
204. M.Xie, X.Xuang. *Synlett*, 477 (2003)
205. L.Anastasia, Y.R.Dumond, E.-i.Negishi. *Eur. J. Org. Chem.*, 3039 (2001)
206. Э.Мареk, J.F.Normant. In *Carbometallation Reactions in Metal Catalyzed Cross-Coupling Reactions.* (Eds F.Diedrich, P.J.Stang). Wiley-VCH, New York, 1998. P. 271

CATALYSIS BY METAL COMPLEXES IN THE SYNTHESIS OF ORGANOMAGNESIUM COMPOUNDS

U.M.Dzhemilev, A.G.Ibragimov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences

141, Prosp. Oktyabrya, 450075 Ufa, Russian Federation, Fax +7(3472)31–2750

Data on the synthesis of organomagnesium compounds involving metal complex catalysts are generalised and described systematically for the first time. The reactions of hydro-, carbo-, and cyclomagnesiation of unsaturated compounds by R^1MgR^2 ($R^1 = \text{Alk, Ar}$; $R^2 = \text{H, Hal}$; $R^1 = R^2 = \text{Alk}$) catalysed by Ti, Zr, and transition metal salts and complexes are considered. A number examples of application of organomagnesium reagents in organic syntheses and new reactions involving them are cited.

Bibliography — 206 references.

Received 30th September 2004