

УДК 546.98 + 541.127

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИКЛОПАЛЛАДИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИНТЕЗЕ

Рубов А. Д.

Обзор посвящен применению в органическом синтезе палладийорганических соединений с внутримолекулярной координационной связью. Рассмотрены реакции с алкенами, алкинами, монооксидом углерода, изоцианидами, литий- и магнийорганическими соединениями и другими реагентами. Обсуждены механизмы данных процессов.

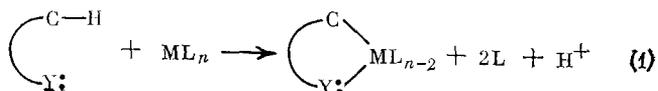
Библиография — 129 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	253
II. Синтез и диссоциация палладоциклов	254
III. Реакции с алкенами	256
IV. Реакции с алкинами	266
V. Реакции с монооксидом углерода	268
VI. Реакции с изоцианидами и диоксидом углерода	277
VII. Галогенирование	280
VIII. Алкилирование, ацилирование, фосфинирование	281
IX. Другие реакции	285

I. ВВЕДЕНИЕ

Открытие реакций циклометаллирования органических соединений комплексами переходных металлов [1], ведущих к образованию связей переходный металл — углерод и металл — донорный атом



положило начало широкому и всестороннему изучению циклометаллированных молекул. Одна из причин пристального внимания к этим веществам — возможность моделирования ряда каталитических реакций с участием комплексов переходных металлов, в которых в качестве ключевых стадий постулировалось образование лабильных связей металл — углерод [2]. За последние годы было синтезировано большое число циклометаллированных комплексов, что нашло отражение в обзорных статьях [3—7]. Вскоре оказалось, что химия циклометаллированных соединений¹ переросла границы чисто модельных проблем, и эти комплексы стали самостоятельно применяться в органическом синтезе. Их использование позволяет добиваться абсолютной региоселективности, а в случае *o*-арильных комплексов и родственных соединений — получать труднодоступные *орто*-замещенные продукты.

В настоящем обзоре суммированы литературные данные о применении циклометаллированных комплексов в органическом синтезе. Так как наиболее широко используются комплексы палладия (II), то, естественно, основное внимание уделено реакциям этих соединений. В обзор включены также некоторые процессы, потенциально важные для органического синтеза. Кратко даны методы получения циклопалладирован-

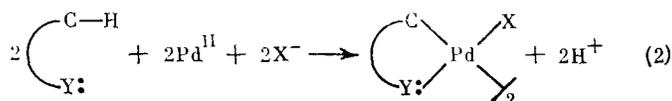
¹ Циклопалладированные соединения или циклопалладированные комплексы в последнее время называют также палладоциклами. Все эти равнозначные термины употребляются в данном обзоре

ных комплексов, а также способы расщепления связей палладия — углерод в них, приводящие к освобождению органических фрагментов комплексов.

II. СИНТЕЗ И ДИССОЦИАЦИЯ ПАЛЛАДОЦИКЛОВ

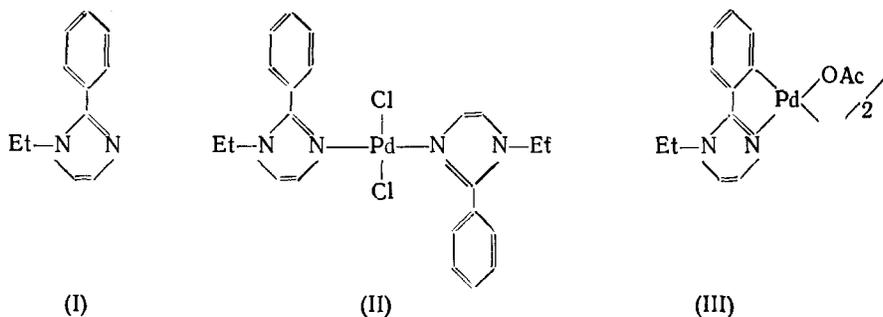
Подробно эти вопросы рассмотрены в обзорных статьях [3—7]. Ниже кратко изложены лишь общие подходы к получению тех циклопалладированных комплексов, которые применяются в органическом синтезе. Это делается, в частности, и для того, чтобы подчеркнуть доступность исходных соединений типа ди- μ -хлоро-бис(циклометаллированный лиганд)дипалладий(II).

Прямое палладирование. Реакция включает непосредственное взаимодействие органического лиганда с солью палладия(II):



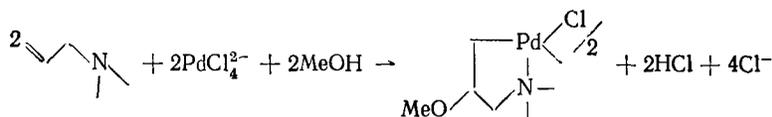
Используются M_2PdCl_4 , $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{—MOAc}$, Pd(OAc)_2 , где $\text{M}=\text{Li}$, Na . Палладирование проводят в метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, хлороформе, уксусной кислоте, а также в бинарных водно-органических смесях. Как правило, палладирование гладко протекает при комнатной температуре, но в ряде случаев необходимо нагревание. Наиболее «мягким» металлирующим агентом является тетрахлоропалладат(II) лития или натрия; система $\text{M}_2\text{PdCl}_4\text{—}$ ацетат щелочного металла или амин часто оказывается более эффективной. Ацетат-анион выступает в роли общего основания, облегчающего разрыв связи C—H [8].

В тех случаях, когда действие M_2PdCl_4 на лиганд не приводит к циклопалладированным продуктам (при этом обычно образуются так называемые бис-аддукты состава PdCl_2L_2), эффективным может быть ацетат палладия(II). Например, Li_2PdCl_4 реагирует с 1-этил-2-фенилимидазолом (I), давая бис-аддукт (II), тогда как желаемый циклометаллированный комплекс (III) получается по реакции соединения (I) с ацетатом Pd^{II} в кипящей уксусной кислоте [9].

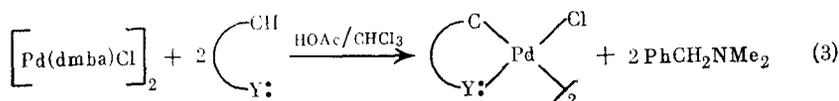


В ряде случаев комплексы типа PdCl_2L_2 удается превратить в циклопалладированные продукты вида $[\text{Pd(L—H)Cl}]_2$ нагреванием или действием оснований (см., например, [10, 11]).

Прямое палладирование позволяет получать комплексы с ароматическими, псевдоароматическими и алифатическими лигандами. Последние можно также синтезировать, исходя из аллиламинов [12] и аллилсульфидов [13], действием на них PdCl_4^{2-} в присутствии нуклеофилов:



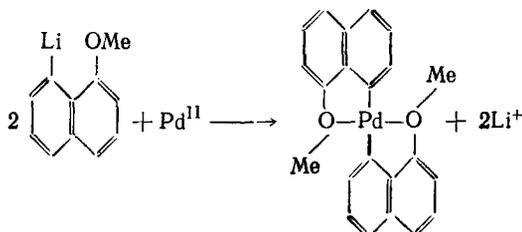
Обмен лиганда. Суть недавно предложенного метода [14] заключается во взаимодействии какого-либо орто-палладированного комплекса со свободным лигандом, которое приводит к новому палладоциклу:



Здесь и далее $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$ — ди- μ -хлоро-бис-(N,N-диметилбензил-амин-2 C,N) дипалладий(II), $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_2)\text{Cl}]_2$. Уксусная кислота является необходимым компонентом реакционной смеси; без нее обмен не идет. Метод позволяет получать комплексы с донорными атомами N и P; лиганды с кислородсодержащими донорными группами в реакцию не вступают.

Этот метод особенно удобен для синтеза соединений, которые невозможно получить прямым палладированием соответствующих лигандов, в частности, для синтеза ди- μ -хлоро-бис-(N,N-диэтил-4-нитробензил-амин-2 C,N) дипалладия(II) [14].

Трансметаллирование. Метод состоит в том, что лиганд обрабатывают подходящим литийорганическим соединением, получая его литиевое производное, к которому затем добавляют соль металла. Таким путем, например, синтезируют комплексы 1-метоксинафталина [15]:



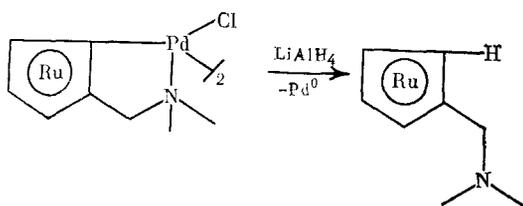
Использование литийорганических соединений для этих целей подробно рассмотрено в обзоре [5].

Другой перспективный метод включает взаимодействие ртутьорганических соединений с комплексами Pd^0 типа $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ или Pd_2 (дибензилденацетон) $_3$ [16, 17]. Эти реакции идут по механизму окислительного присоединения; их закономерностям посвящены обзорные статьи [18, 19].

Таким образом, как следует из приведенного выше рассмотрения, циклопалладированные соединения — достаточно легко доступные вещества; они устойчивы на воздухе и могут храниться в течение неограниченного времени. Все это создает предпосылки для применения этих комплексов в органическом синтезе.

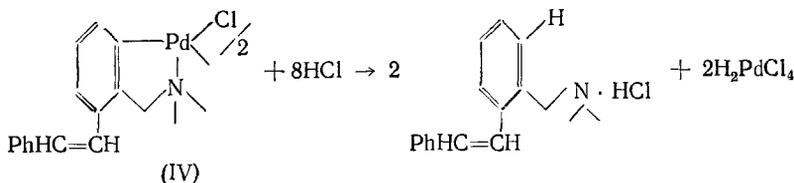
Не менее важны также процессы, сопровождающиеся разрывом σ -связи металл — углерод в металлоцикле, поскольку в ряде случаев взаимодействие исходного комплекса с каким-либо субстратом ведет к образованию нового комплекса, но уже с модифицированным циклометаллированным органическим лигандом. Для использования таких процессов в синтезе необходимо располагать избирательными методами, позволяющими так разрушать металлоциклы, чтобы можно было легко выделить модифицированный органический лиганд. Далее описаны некоторые из таких методов.

Восстановление литийалюмогидридом. В органических растворителях, например в сухом диэтиловом эфире, восстановление палладоциклов под действием LiAlH_4 приводит к образованию свободного лиганда и Pd^0 , как, в частности, в случае производного рутеноцена [20].



Использование LiAlD_4 ведет к селективному дейтерированию. В качестве других восстановителей используют NaBH_4 и H_2 .

Ацидолиз. Связь палладий—углерод в рассматриваемых соединениях разрушается в присутствии сильных протонных кислот типа HCl , HClO_4 , HNO_3 и т. д. Например, обработка (IV) хлористоводородной кислотой в водном растворе диоксана ведет к образованию свободного лиганда и аниона PdCl_4^{2-} [21]



Индукцируемый хлорид-ионом ацидолиз в НОАс. Как правило, димерные циклопалладированные соединения не разрушаются в уксусной кислоте. Однако мономерные комплексы — продукты расщепления хлоридных мостиков трифенилфосфином, ацидолизуются в НОАс в присутствии LiCl [22, 23]:



В результате образуется нерастворимый комплекс Pd^{II} и свободный лиганд. В DOAc получают *орто*-дейтерированные продукты [23].

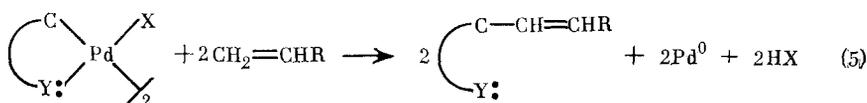
III. РЕАКЦИИ С АЛКЕНАМИ

Впервые на возможность взаимодействия циклопалладированных комплексов с алкенами с образованием продуктов формального замещения палладия(II) на винильную группу указано в обзорной статье [24], автор которой констатировал, что стирол легко реагирует с $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$ в уксусной кислоте при комнатной температуре, приводя к 2-диметиламинометилстильбену:



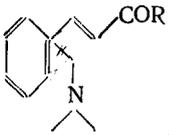
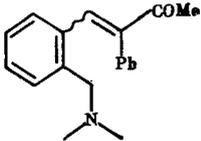
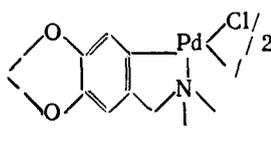
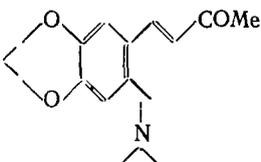
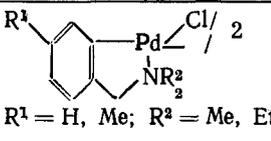
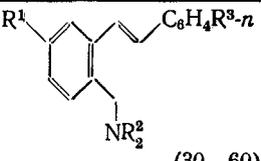
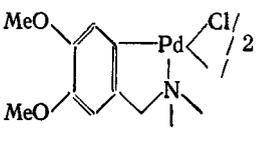
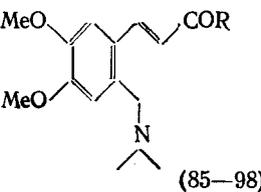
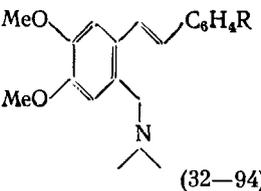
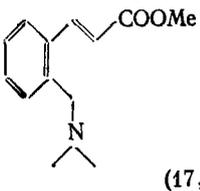
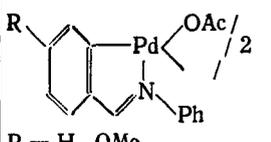
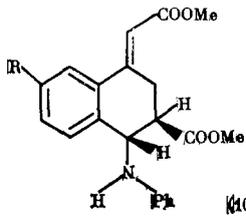
Вслед за этой работой появилось множество статей, посвященных реакциям палладоциклов с алкенами; результаты этих исследований суммированы в табл. 1.

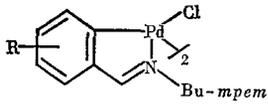
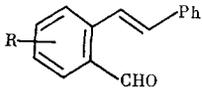
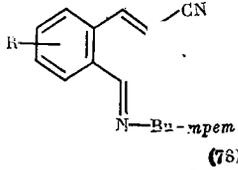
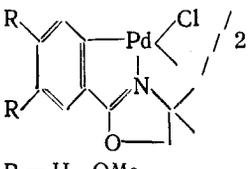
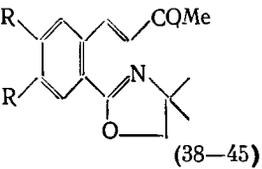
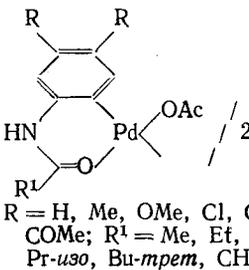
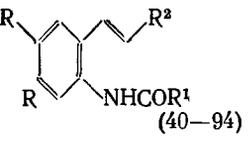
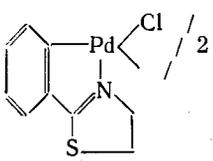
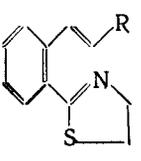
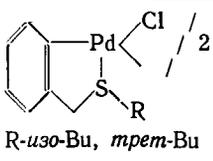
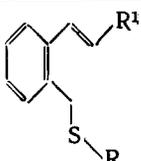
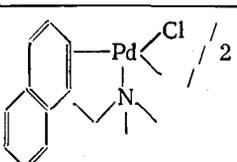
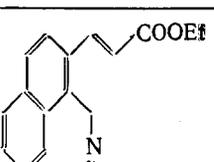
Стехиометрия и продукты реакции. Реагенты взаимодействуют в молярном соотношении 1 : 1, т. е. один палладоцикл реагирует с одной молекулой алкена:



Реакции типа (5) являются окислительно-восстановительными и сопровождаются восстановлением Pd^{II} до Pd^0 . Реагируют только α -олефины. Процесс идет стереоспецифично: палладий замещается на α -углерод алкена, и получающийся продукт имеет *E*-конфигурацию. На это указывают величины констант спин-спинового взаимодействия oleфиновых протонов $^3J(\text{HH})$, равные 15—17 Гц [25]. В ИК-спектрах продуктов наблюдается полоса деформационных колебаний *транс*- $\text{HC}=\text{CH}$ -связей при 950—990 cm^{-1} [21]. Единственное известное пока исключение составляет реакция соединения (V) с *о*-хлорстиролом [25]. В этом случае наряду с основным продуктом (VI) получают *Z*-стильбен (VII) и 1,1-диарилэтилен (VIII). Однако количество двух последних примесей не превышает 5% от содержания основного продукта (VI). Эти примеси легко удаляются при перекристаллизации соответствующих гидрохлори-

Винилирование циклопалладированных комплексов

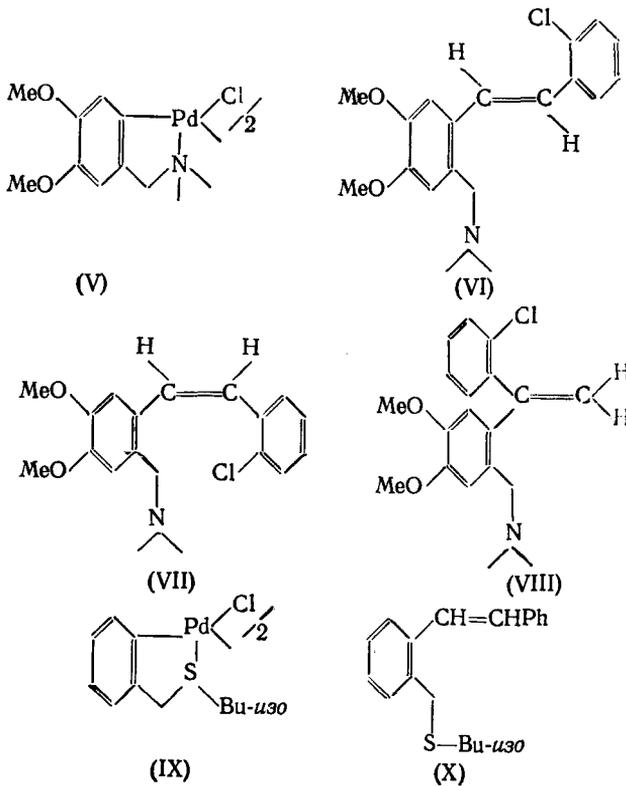
№ п/п	Комплекс	Алкен	Продукт (Выход, %)	Ссылки
1	$[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOR}$ $\text{R} = \text{Me, Et, C}_6\text{H}_{11}$	 (92—96)	[28]
2	То же	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{Ph})\text{COMe}$	 (80)	[28]
3		$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOMe}$	 (80)	[28]
4	 $\text{R}^1 = \text{H, Me; R}^2 = \text{Me, Et}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R}^3$ $\text{R}^3 = \text{H, Me, OMe, Cl, Br}$	 (30—60)	[24]
5		$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOR}$ $\text{R} = \text{Me, OEt}$	 (85—98)	[25]
6	То же	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{R}$ $\text{R} = \text{H, n-OMe, o-, m-, p-Cl, o-, m-, p-NO}_2$	 (32—94)	[25]
7	$[\text{Pd}(\text{dmba})\text{OAc}]_2$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCOOMe}$	 (17,5)	[37]
8	 $\text{R} = \text{H, OMe}$	То же	 (10—11)	[37]

№ п/п	Комплекс	Алкен	Продукт (выход, %)	Ссылки
9	 <p>R = H, Cl, OMe, (OMe)₂</p>	H ₂ C=CHPh	 <p>(67-91)</p>	[43]
10	То же	H ₂ C=CHCN	 <p>(78)</p>	[42]
11	 <p>R = H, OMe</p>	H ₂ C=CHCOMe	 <p>(38-45)</p>	[115]
12	 <p>R = H, Me, OMe, Cl, COOEt, COMe; R¹ = Me, Et, Ph, Пр-изо, Бу-трет, CH₂=CH</p>	H ₂ C=CHR ² R ² = H, Ph, CN, COOMe, OAc, CH(OEt) ₂ , 3,4-OCH ₂ OC ₆ H ₃ , 3-AcO-4-MeO-C ₆ H ₃	 <p>(40-94)</p>	[36, 116]
13		H ₂ C=CHR R = COMe, Ph	 <p>(10-56)</p>	[117]
14	 <p>R-изо-Бу, трет-Бу</p>	H ₂ C=CHR ¹ R ¹ = COMe, Ph	 <p>(10-21)</p>	[26]
15		H ₂ C=CHCOOEt	 <p>(70)</p>	[118]

№ п/п	Комплекс	Алкен	Продукт (выход, %)	Ссыл-ки
16		$H_2C=CHR$ $R = COMe,$ Ph	 (13-44)	[119]
17		$H_2C=CHPh$	 (13-44)	[120]
18		$H_2C=$ $CHCOR^1$ $R^1 = Me, Et,$ $n-C_6H_{13}, OEt$	 (15-86)	[34]
19		$H_2C=$ $CHCOMe$	 (90)	[121]
20		$H_2C=CHR$ $R = COMe,$ $Ph, CN,$ $CO_2Et, COPh$	 (27-80)	[122, 123]
21		$H_2C=$ $CHCOPh$	 R_cS_p, S_cR_p	[65]
22		$H_2C=$ $CHCOC_5H_{11}$ $-H$	 (61)	[29]

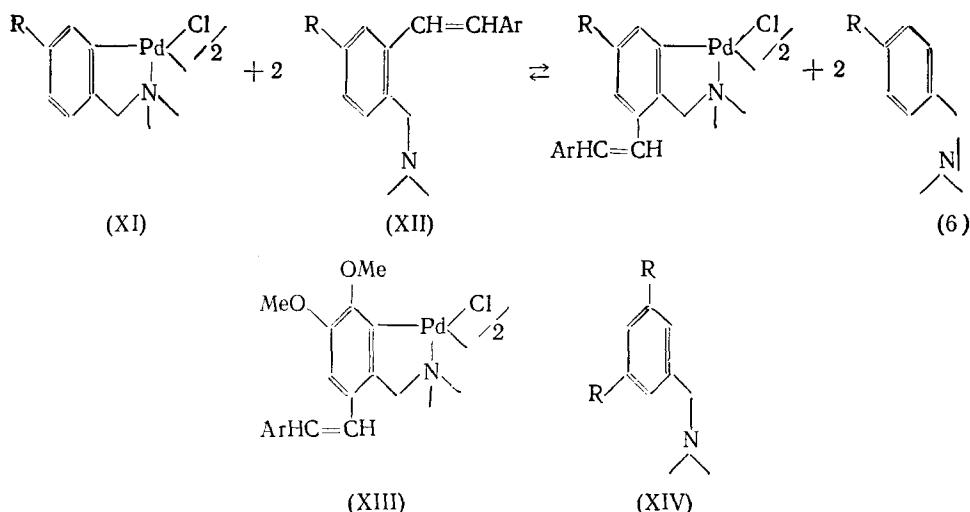
№ п/п	Комплекс	Алкен	Продукт (выход, %)	Ссылки
23		$H_2C=CHCOR$ $R = Me, Ph$	 (8-20)	[122]
24		$H_2C=CHR$ $R = COMe, COPh, Ph$	 (89-94)	[20]
25		$H_2C=CHR$ $R = H, Ph, COMe, COPh, ферроценил$	 (30-57)	[124]

ДОВ ИЗ ЭТАНОЛА.



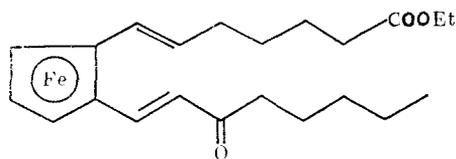
В реакции $[\text{Pd}(\text{ba})\text{OAc}]_2$ (ди- μ -ацетато-бис(бензилиденанилин-2С,N)дипалладия(II)), $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{NPh})\text{OAc}]_2$ с метилакрилатом (см. табл. 1, № 8) проявляется иная стехиометрия, а именно, один палладоцикл реагирует с двумя молекулами алкена. Строение продукта реакции в данном случае было установлено методом рентгеноструктурного анализа [37].

Наиболее часто побочными продуктами реакций являются свободные лиганды, образующиеся в результате диссоциации исходных комплексов. Например, при взаимодействии комплекса (IX) со стиролом в кипящем *о*-ксилоле в присутствии NEt_3 выходы *транс*-2-(изобутилтиометил)стильбена (X) и PhCH_2SBU -*изо* составляют 21 и 76% соответственно [26]. В уксусной кислоте возможно также вторичное палладирование образующихся арилолефинов. Так, в реакции (XI) с *пара*-замещенными стирилами в смеси $\text{HOAc} - \text{PhH}$ наряду со свободными стильбенами (см. табл. 1, № 4) образуются продукты палладирования последних (XII) [21]. Комплексы (XII) получают либо в результате прямого палладирования стильбенов палладием(II), либо в результате обмена лиганда (6). Обменная реакция, которая по своей природе аналогична реакции (3), объясняет появление свободных лигандов в уксуснокислых средах [21].



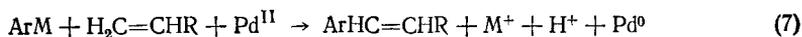
Процесс (6) ведет к непродуктивному расходованию исходного комплекса и к снижению выхода конечного продукта. Подавление реакции (6) повышает выходы стильбенов [25]. В реакциях соединений (V) со стирилами гипотетический комплекс (XIII) вряд ли может существовать по чисто стерическим причинам, как не существуют [27] продукты палладирования *N,N*-диметил-3,5-диалкилбензиламинов (XIV), содержащие связи $\text{Pd}-\text{C}$ в *орто*-положении к алкильному заместителю.

Менее понятны причины образования свободных лигандов в отсутствие HOAc . Считалось [28], что они получаются в результате расщепления связей $\text{Pd}-\text{C}$ в исходных комплексах под действием освобождающейся в ходе реакции (5) хлористоводородной кислоты, так как в присутствии третичных аминов, потенциальных акцепторов HCl , свободных лигандов не образуется. Однако в дальнейшем (см., например, [26]) было показано, что диссоциация идет также в присутствии аминов. Роль последних в реакции (5) вообще пока остается неясной. Лишним подтверждением тому служит факт образования продукта (XV) с выходом 10% при проведении кетовинилирования производного ферроцена (см. табл. 1, № 22) в отсутствие NEt_3 [29].



(XV)

В целом реакция (5) является вариантом известных процессов арилирования олефинов углеводородами (реакция Фудзивары — Моритани) [30, 31] или металлоорганическими соединениями (реакция Хека) [32, 33] в присутствии солей Pd^{II} :



где $\text{M}=\text{H}$ или HgX . Как и в реакции (5), арильная группа присоединяется к наименее разветвленному углеродному атому при двойной связи, и образующийся продукт имеет *E*-геометрию. Таким образом, реакция (5) может служить удобной моделью процессов Фудзивары — Моритани или Хека, в которой исходный комплекс содержит стабильную связь палладий — углерод.

Природа циклопалладированного комплекса и олефина. Как видно из табл. 1, в реакции с олефинами вступает целый ряд палладоциклов с хелатообразующими донорными атомами различной природы (табл. 1, № 1—17). Наиболее подробно изучены производные *N,N*-диалкилбензиламинов (табл. 1, № 1—7), бензилиденаминов и анилинов (№ 8—10). Донорными атомами в реагирующих комплексах являются азот, кислород и сера. Реагируют пяти- и шестичленные палладоциклы. Алифатические комплексы с азотным донорным атомом также вступают в реакцию (см. табл. 1, № 18, 19), тогда как аналогичные комплексы с *S*-донором в цикле не реакционноспособны [34]. Легко реагируют с олефинами и такие палладоциклы, как производные ферроцена, рутеноцена, циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенокобальта (табл. 1, № 20—25). Возможность асимметрического палладирования этих соединений [35] создает предпосылки для синтеза энантиомерных и диастереомерных винильных соединений (табл. 1, № 21, 22).

Как упоминалось выше, в реакцию (5) вступают только α -олефины. Разветвленные алкены, например 3-пентен-2-он, не взаимодействуют с $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$. В то же время конечной алкен 3-фенил-3-бутен-2-он реагирует, причем выход равен 80% [28]. Заместители при двойной связи оказывают слабое влияние на выходы продуктов винилирования, см. например [36]. В целом выходы определяются скорее природой исходного комплекса, чем природой алкена. Как правило, если с каким-нибудь из алкенов процесс (5) идет с хорошим выходом, то и с другими, отличающимися по природе алкенами, реакция проходит достаточно гладко. Исключение составляют уже упоминавшиеся аналоги $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$. Эти комплексы легко реагируют с винилкетонами (табл. 1, № 1—3, 5) в кипящем бензоле или толуоле в присутствии третичных аминов, однако, в этих же условиях они инертны по отношению к лишенным кето-группы олефинам [21, 25, 37].

Винилирование этими алкенами *N,N*-диалкилбензиламиновых комплексов удается провести только в присутствии карбоновых кислот; отмечено, что реакция существенно ускоряется в присутствии перхлоратов натрия или лития [21].

Условия проведения реакции. Обычно реакцию (5) ведут в ароматическом углеводороде в качестве растворителя (бензол, толуол, ксилолы) в присутствии третичных аминов, обычно NEt_3 , (метод А) или в уксусной кислоте, к которой добавляют бензол или хлористый метилен для повышения растворимости исходных комплексов (метод Б). Реакции проводят при 75° С и выше при использовании метода А и при более низких температурах в случае метода Б. Время реакции определяется природой исходного палладоцикла и может меняться в широких преде-

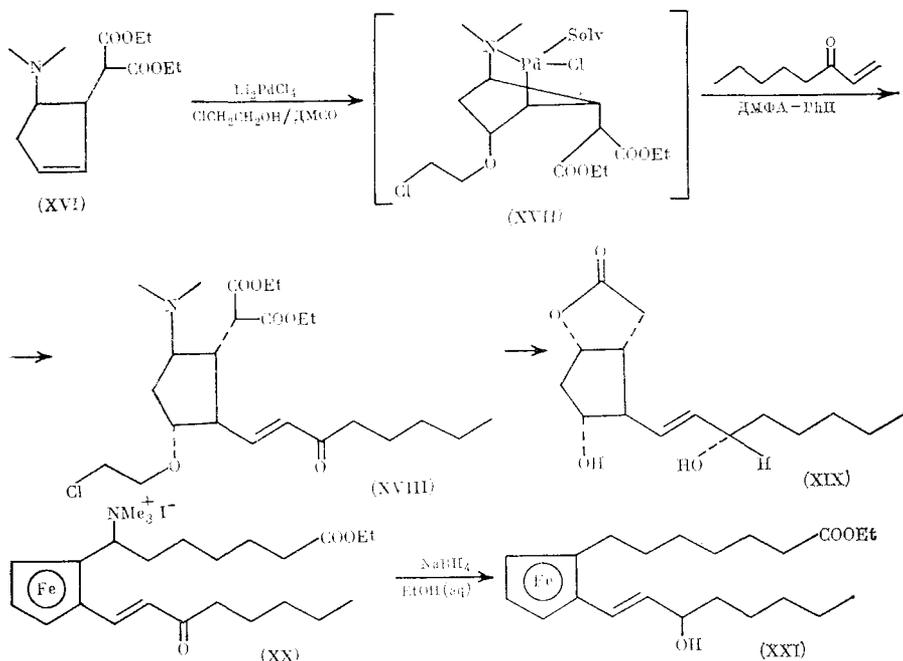
лах. Как правило [21, 25, 28], винилирование производных бензиламинов ускоряется в присутствии уксусной кислоты, но иногда в этом растворителе реакция не идет [34].

Скорость катализируемых НОАс реакций сильно возрастает при добавлении к уксуснокислым растворам перхлоратов Li, Na или Mg [21, 38]. Их каталитическое действие заключается в том, что они реагируют с НОАс по реакции (8) и действительным катализатором процесса (5) является хлорная кислота.



Равновесие (8) сильно сдвинуто влево: при $[\text{NaClO}_4] = 0,1 \text{ M}$ концентрация HClO_4 составляет всего $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ($K_8 = 4,3 \cdot 10^{-9}$ моль/л). Циклопалладированные комплексы устойчивы к таким низким концентрациям HClO_4 , и в этих условиях не разрушаются. Добавление в реакционную смесь незначительных количеств HClO_4 также приводит к повышению скорости реакции [38].

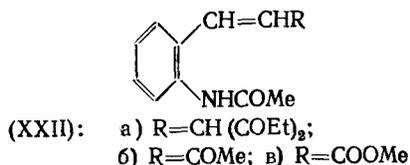
Синтез аналогов простагландинов. В табл. 1 приведены примеры реакций алкенов с предварительно выделенными в индивидуальном виде циклопалладированными комплексами. Вместе с тем можно проводить винилирование палладоциклов, образующихся *in situ*. Автор работы [39] использовал этот подход для синтеза простагландинов. Палладирование енамина (XVI) в смеси этиленхлоргидрина и ДМСО ведет к бициклическому циклометаллированному комплексу (XVII) с пятичленным палладоциклом; последний, не выделяя в индивидуальном виде, обрабатывают *n*-пентилвинилкетонам. В результате был получен винилкетон (XVIII), который затем традиционными химическими методами [39] может быть превращен в лактон-диол Коре (XIX), являющийся предшественником простагландина $\text{PGF}_{2\alpha}$ [40].



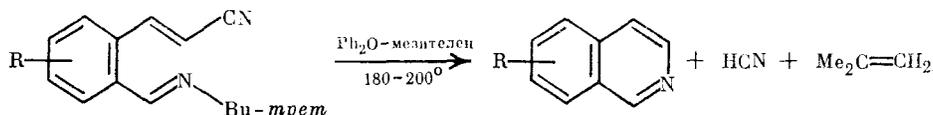
Кетовинилирование продуктов асимметрического палладирования производных ферроцена также является ключевой стадией синтеза моделей природных простагландинов [29]. Метилирование 1-(3-оксоокт-1-ен-1-ил)-2-(6-этоксикарбонил-1-диметиламиногекс-1-ил)ферроцена (табл. 1, № 22) с последующим мягким восстановлением иодметилата (XX) под действием NaBH_4 приводит к (XXI).

Синтез гетероциклов. Винилирование орто-палладированных соединений, ведущее в частности к орто-замещенным стильбенам, является

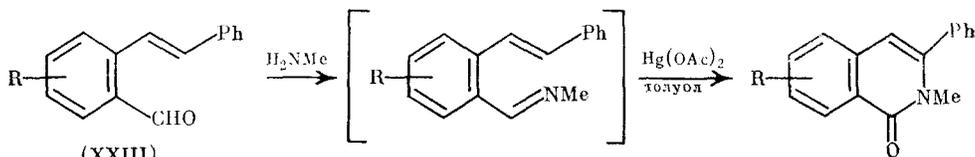
удобным методом синтеза этого класса соединений (см., например, [41]). Однако дополнительный интерес к аналогичным продуктам связан с возможностью их использования для получения гетероциклических соединений. Ниже приведены несколько примеров. Обработка (XXIIa) концентрированной HCl в течение нескольких минут с высоким выходом приводит к хинолину [36]. Из (XXIIб, в) аналогично получают хинальдин и карбостирил соответственно [36].



Недавно был предложен синтетический подход [42] к замещенным *изо*-хинолинам, исходя из продуктов реакций *орто*-палладированных оснований Шиффа с акрилонитрилом (табл. 1, № 10).



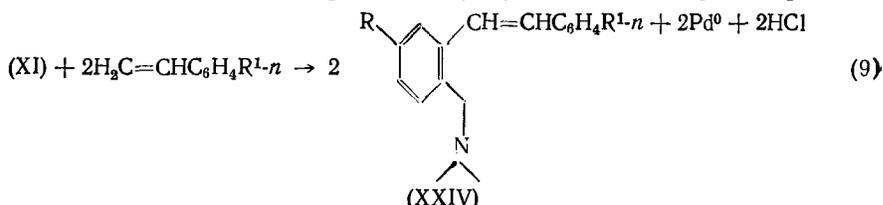
3-Арилизохинолоны могут быть получены [43] по схеме:



Исходные соединения получают в соответствии с табл. 1, № 9.

Привлекательность указанных методов заключается в их простоте и высоких выходах целевых продуктов.

Механизм реакции. Кинетика реакции циклопалладированных комплексов с алкенами изучалась на примере взаимодействия комплекса (XI) с *пара*-замещенными стиролами в уксусной кислоте [38, 44]:

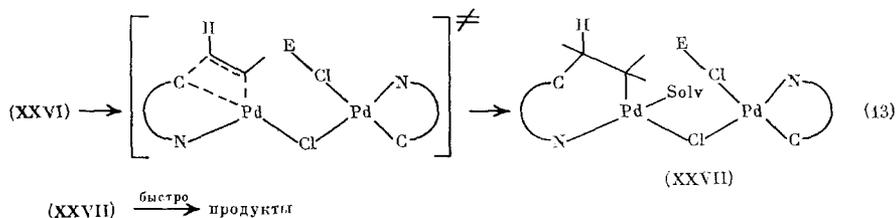
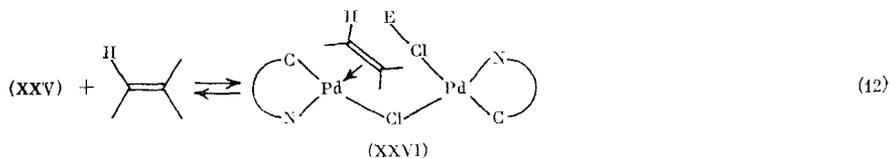
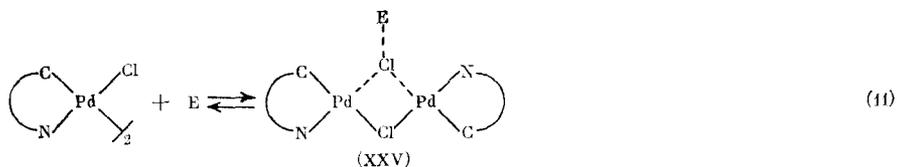


$$d[(\text{XXIV})]/dt = k_2[(\text{XI})][\text{H}_2\text{C=CHC}_6\text{H}_4\text{R}^{1-n}] \quad (10)$$

Скорость реакции описывается кинетическим уравнением (10). Интересной особенностью реакции (9) является значительный положительный солевой эффект. В присутствии перхлоратов Bu_4N^+ , Na^+ , Li^+ и Mg^{2+} величина k_2 резко возрастает. Каталитический эффект в приведенном выше ряду катионов увеличивается слева направо и при $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2] = 0,1 \text{ M}$ достигает почти двух порядков.

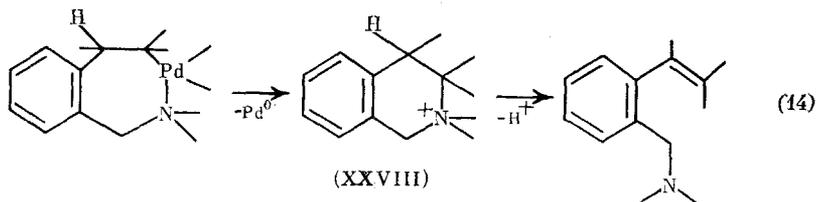
Показано [38, 44], что действие соли связано с существованием в уксусной кислоте равновесия (8). Хлорная кислота катализирует процесс в соответствии с кинетическим уравнением вида $k_2 = k_3 + k_4[\text{HClO}_4]$, т. е. реакция протекает по двум параллельным маршрутам — «сольволитическому» (k_3) и кислотнo-катализируемому (k_4). Так как реакция (9) не идет в отсутствие HOAc, то принимается, что сольволитический маршрут прототируется уксусной кислотой. Электрофильный катализатор E (HOAc и HClO₄ для маршрутов k_3 и k_4 соответственно) вступает во взаимодействие с мостиковыми хлоро-лигандами исходного комплекса (уравнение (11)), в результате чего облегчается координация Pd^{II} с мо-

лекумой алкена.



Вообще говоря, промежуточный комплекс (XXV) может иметь только один мостиковый лиганд: подобные соединения недавно были охарактеризованы рентгеноструктурными методами [45]. Далее (XXV) обратимо взаимодействует с алкеном с образованием π -комплекса (XXVI). Последний претерпевает скоростьлимитирующую π - σ -перегруппировку через циклическое четырехцентровое переходное состояние. На это указывают низкие по абсолютной величине значения полученных гамметовских параметров $\rho(R^1)$ и $\rho(R)$, которые не превышают единицы, а также низкие значения энтропий активации ΔH^\ddagger [38].

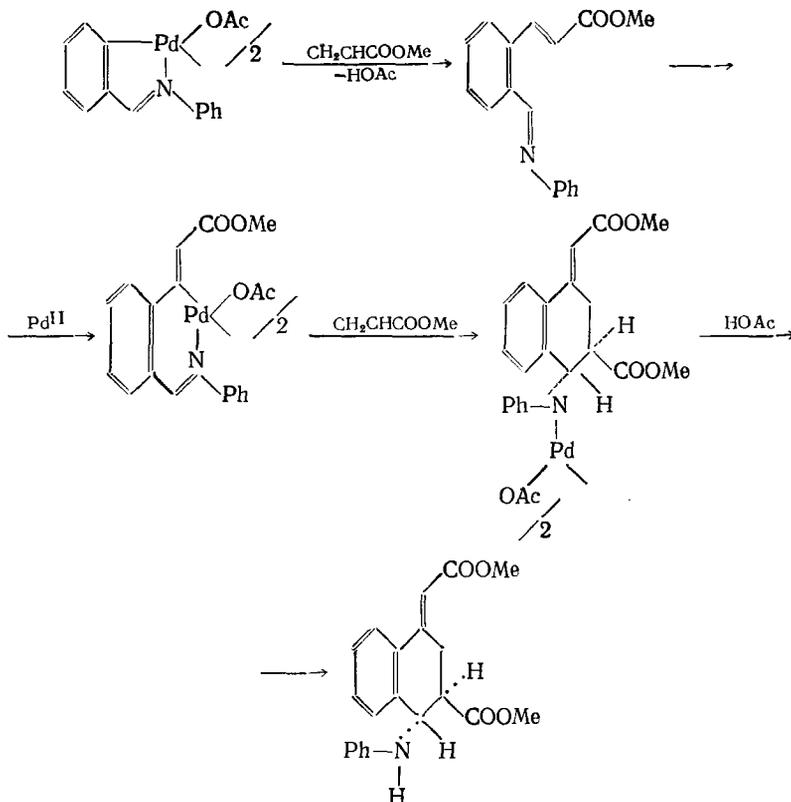
Отщепление водорода в промежуточном комплексе (XXVII), ведущее к конечным продуктам, является быстрой стадией. Об этом свидетельствует значение кинетического изотопного эффекта $k_2(\text{PhCHCH}_2)/k_2(\text{PhCHCD}_2)$, равное единице. В работах [25, 38] предполагалось, что водород уходит в виде гидрида палладия HPd^+ в результате процесса 1,3-отщепления. Такой же механизм реализуется в реакциях Фудзивары — Моритани или Хека, см. уравнение (7), [46—48]. Другая возможность превращения комплекса (XXVII) в продукты реакции включает восстановительное элиминирование палладия(0), которое ведет к производным тетрагидроизохинолина типа (XXVIII). Последние достаточно лабильны и легко превращаются в арилолефины в присутствии оснований по Гофману [49].



Механизм (11)—(13), вероятно, справедлив в общих чертах и для других палладоциклов. Отличия могут быть в способе вхождения алкена в координационную сферу палладия(II). Олефин в принципе может замещать донорный атом в циклопалладированных комплексах, приводя к их дехелатированию. К сожалению, эту возможность трудно отличить прямыми кинетическими методами от рассмотренного выше пути реакции.

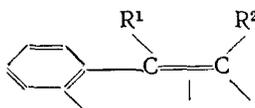
В заключение остановимся на механизме [37] «двойного» внедрения (см. табл. 1, № 8). Вслед за обычным образованием арилолефина идет

его вторичное винильное палладирование, далее следует внедрение второй молекулы метилакрилата, затем внутримолекулярное присоединение связи палладий — углерод по двойной связи C=N, и, наконец, гомолиз или ацидолиз образовавшейся ковалентной связи Pd—N под действием HOAc, появившейся в ходе первой стадии винилирования [37]:

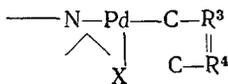


IV. РЕАКЦИИ С АЛКИНАМИ

Циклопалладированные соединения легко реагируют с дизамещенными алкинами вида $RC\equiv CR'$ ($R=R'=\text{Ph}$; $R=\text{Ph}$, $R'=\text{Me}$), образуя продукты двойного внедрения [50]. Например, $[Pd(\text{dmba})Cl]_2$ при этом превращается в комплекс (XXIXa) с редко встречающимся девятичленным палладоциклом. Несимметричный алкин PhC_2Me дает смесь изомерных комплексов (XXIXб) и (XXIXв), каждый из которых был выделен в индивидуальном виде.



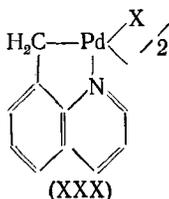
(XXIX): а) $R^1=R^2=R^3=R^4=\text{Ph}$;

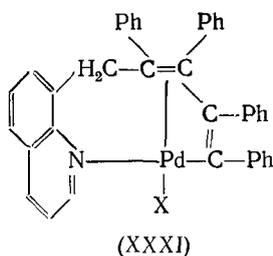


б) $R^1=R^3=\text{Me}$, $R^2=R^4=\text{Ph}$;

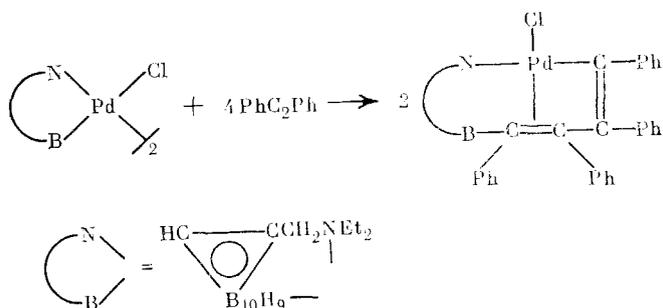
в) $R^1=R^4=\text{Me}$, $R^2=R^3=\text{Ph}$;

$X=\text{Cl}$, Br

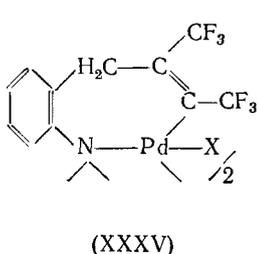
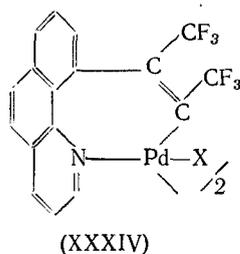
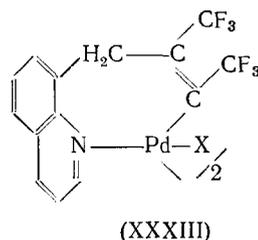
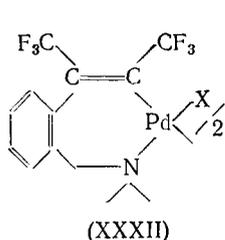


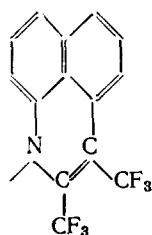


Строение (XXIXб) (X=Br) и (XXIXв) (X=Cl) установлено методом рентгеноструктурного анализа. Толан реагирует с (XXX), также давая продукт двойного внедрения (XXXI); побочно образуется гексафенилбензол. Выход (XXXI) зависит от продолжительности реакции и на этом основании авторы [50] допускают, что комплекс (XXXI) может быть промежуточным при тримеризации толана. Реакция (XXX) с PhC_2Me приводит к смеси 1,2,4-триметил-3,5,6-трифенилбензола и 1,3,5-триметил-2,4,6-трифенилбензола в соотношении 7:3; выход аналога (XXXI) в этом случае не превосходит 1% [50]. Продукты двойного внедрения образуются также при взаимодействии толана с В-палладированным *орто*-карбораном [51]:

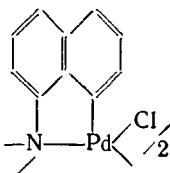


Циклопалладированные производные бензо[h]хинолина, азобензола, N,N-диметил-1-нафтиламина не реагируют с PhC_2Ph [50]. Не удалось также получить продуктов внедрения по связи Pd—C одной молекулы PhC_2Ph . В случае гексафторбут-2-ина, напротив, образуются исключительно продукты моновнедрения (XXXII)—(XXXV) [50, 52, 53].

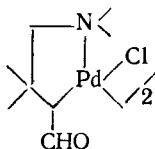




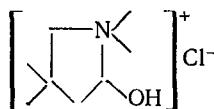
(XXXVI)



(XXXVII)



(XXXVIII)



(XXXIX)

Необычное соединение (XXXVI), получающееся в результате разрыва связи N—Me, выделено при взаимодействии (XXXVII) с $\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3$ [50]. Толан не реагирует с алифатическим циклопалладированным комплексом (XXXVIII), но обработка последнего фенилацетиленом ведет к 3,3-диметил-4-диметиламинобутанолу, гидрохлорид которого имеет циклическое строение (XXXIX) [54].

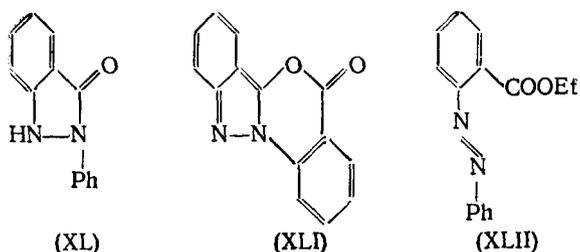
Рассмотренные в этом разделе реакции в большинстве случаев приводят к новым палладоциклам, и только иногда — к новым свободным органическим соединениям. Однако все эти процессы представляются весьма перспективными, так как получаемые продукты труднодоступны иными методами. Отметим, что если винилирование палладированных лигандов (гл. III) характерно только для соединений Pd^{II} , то внедрение алкинов наблюдается и для других циклометаллированных комплексов платиновой группы. В частности, PhC_2Ph дает комплекс $[\text{Rh}\{(\text{PhC}=\text{CPh})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\}(\text{PPh}_3)]$ [55, 56], а $\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3$ — комплекс $[\text{Ru}\{(\text{CF}_3\text{C}=\text{CCF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)]$ [57], т. е. комплексы с восьмичленными металлоциклами.

Данных о механизмах взаимодействия алкинов с палладоциклами нет. Особый интерес, вероятно, представляет механизм двойного внедрения PhC_2Ph , приводящего к соединениям типа (XXIX). Тот факт, что авторам [50] не удалось зафиксировать продуктов моновнедрения, наводит на мысль о возможности синхронного присоединения двух молекул алкина по связи палладий — углерод.

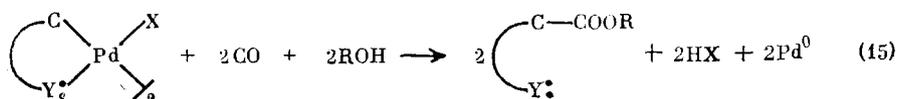
V. РЕАКЦИИ С МОНОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Способность монооксида углерода реагировать с соединениями, содержащими связь перехода металл — углерод, хорошо известна (см., например, обзоры [58, 59]). Не составляют исключения циклопалладированные комплексы, реакция которых с CO посвящена настоящая глава.

Стехиометрия и продукты реакций. Примеры реакций циклопалладированных комплексов с монооксидом углерода приведены в табл. 2. Как правило, один палладоцикл поглощает одну молекулу CO. Карбонилирование сопровождается восстановлением Pd^{II} до Pd^0 . В отличие от реакций с алкенами, в ходе которых получают однотипные соединения, строение продуктов карбонилирования палладоциклов не всегда удается однозначно предсказать. Например, в случае орто-металлированного азобензола [60, 61] в зависимости от условий карбонилирования образуются продукты (XL) — (XLII) (см. табл. 2, № 2—4).

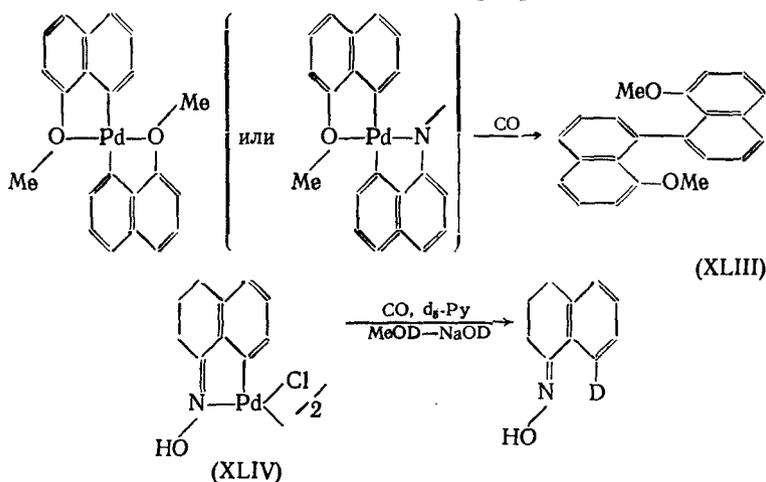


Заметим, что образование лактона (XLI) является довольно редким примером реакции со стехиометрией палладоцикл: CO=1:2. Такой же широкий набор продуктов образуется в случае палладированных производных бензилиденанилина (табл. 2, № 5—7). Из табл. 2 видно, что в случае каждого конкретного комплекса образуются, как правило, свои специфические продукты. Наиболее характерным маршрутом карбонилирования является идущее в спиртах образование сложных эфиров:



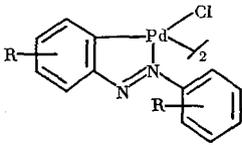
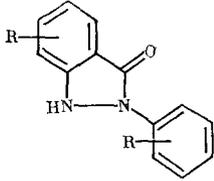
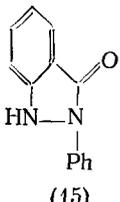
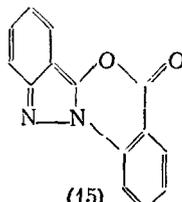
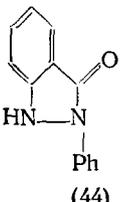
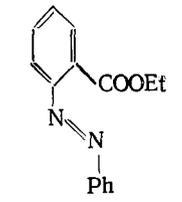
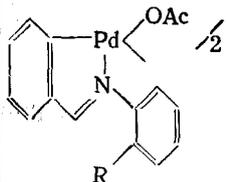
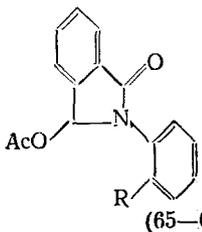
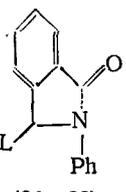
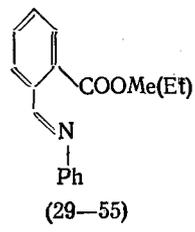
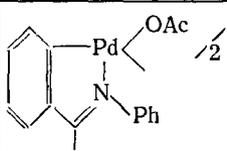
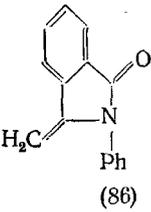
Сложные эфиры получают из циклопалладированных азобензолов (табл. 2, № 4), бензилиденанилинов (№ 6), 1-метил-1-фенилгидразон-формальдегида (№ 13) и -ацетальдегида (№ 15), ацетанилидов (№ 18), некоторых оксимов (№ 19, 20), алифатических соединений (№ 21), пирролов (№ 22), ферроцена (№ 23—27), рутоноцена (№ 28) и циклопентадиенилтетрафенилциклобутадиенокобальта (№ 29).

В ряде случаев «продукты карбонилирования» палладоциклов вообще не содержат монооксида углерода. Так, при карбонилировании производных 1-метоксинафталина количественно образуется 8,8'-диметокси(1,1'-бинафтил) (XLIII) [15]. При изучении взаимодействия с CO палладированных оксимов найдено [62, 63], что в определенных условиях образуется свободный лиганд. Эта реакция «восстановительного карбонилирования» положена в основу метода получения селективно дейтерированных винильных [62] и арильных [63] оксимов. Например, реакция палладоцикла (XLIV) с CO в растворе MeOD в присутствии d_5 -пиридина приводит к селективному образованию оксима 8-дейтеро-1-тетралона [63]. Этот метод выгодно отличается от традиционного способа восстановления под действием LiAlD_4 , при котором палладированные оксимы восстанавливаются до аминов [64].



Условия проведения карбонилирования. В зависимости от природы исходного палладоцикла и характера ожидаемых продуктов используются следующие растворители: бензол, хлорбензол, ксилолы, метанол, этанол, вода, смесь ксилола с анилином. Широкий диапазон давлений мо-

Карбонилирование циклопалладированных комплексов

№ п/п	Комплекс	Продукты (выход, %)	Растворитель (РСО, атм)	Ссыл-ки
1	 $R = H; 2-, 3-, 4-Me; 3-, 4-Cl; 4-OMe$	 (55-97)	EtOH, H ₂ O (30-150)	[61]
2	[Pd(azb)Cl] ₂	То же (17)	MeOH (2,8)	[125]
3	[Pd(azb)OAc] ₂	 (15)  (15)	PhCl (1)	[60]
4	То же	 (44)  (15)	EtOH (1)	[60]
5	 $R = H, Me$	 (65-66)	ксилол (1)	[60]
6	[Pd(ba)OAc] ₂	 (24-63) $L = NPh, OMe, OEt$  (29-55)	ксилол — анилин, MeOH, EtOH (1)	[60]
7		 (86)	ксилол (1)	[60]

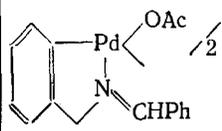
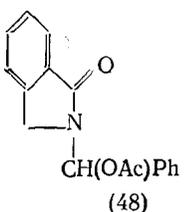
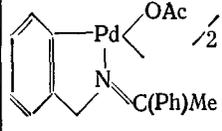
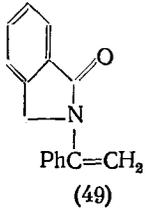
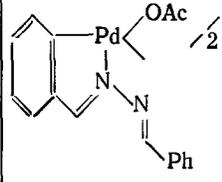
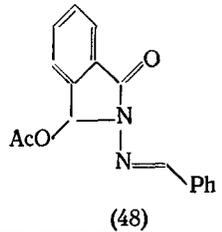
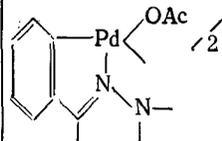
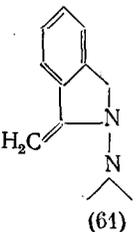
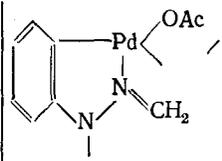
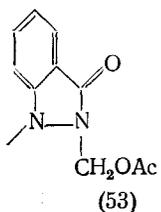
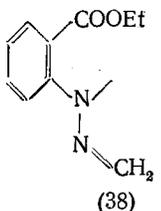
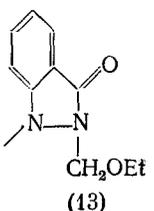
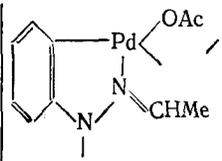
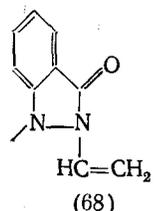
№№ п/п	Комплекс	Продукты (выход. %)	Растворитель (PCO, атм)	Ссылки
8		 (48)	то же	[60]
9		 (49)	то же	[60]
10		 (48)	то же	[60]
11		 (61)	то же	[60]
12		 (53)	то же	[60]
13	То же	 (38)  (13)	EtOH	[60]
14		 (68)	PhH	[60]

ТАБЛИЦА 2 (ПРОДОЛЖЕНИЕ)

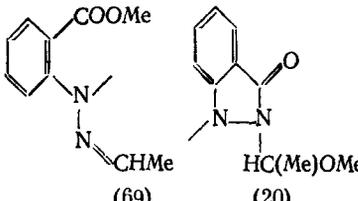
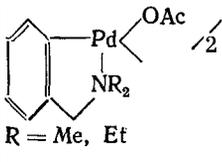
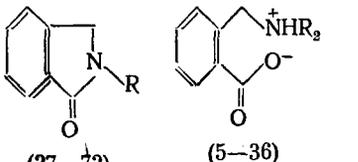
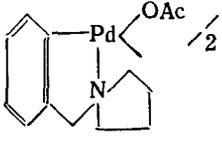
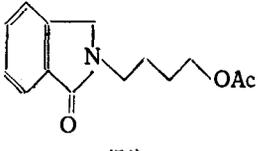
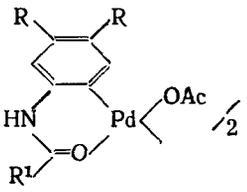
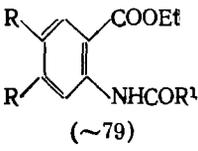
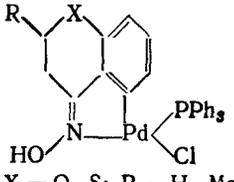
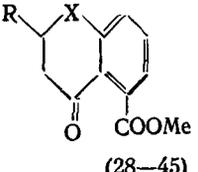
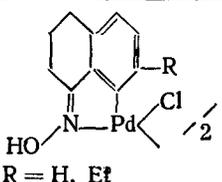
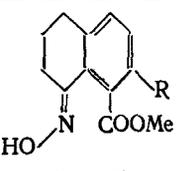
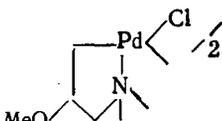
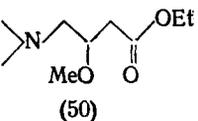
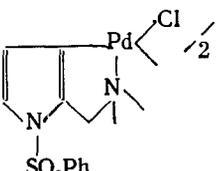
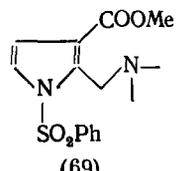
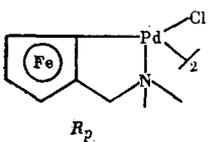
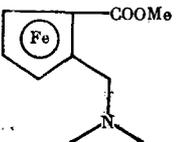
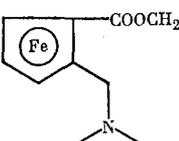
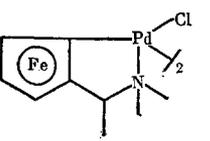
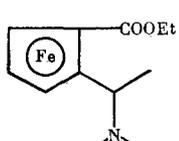
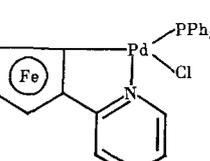
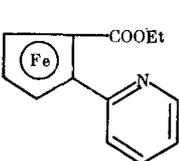
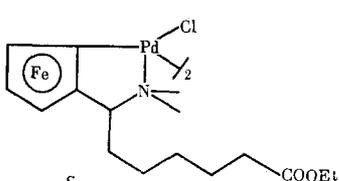
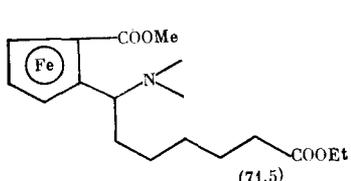
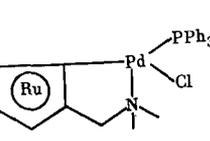
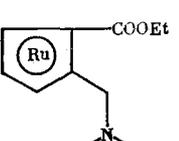
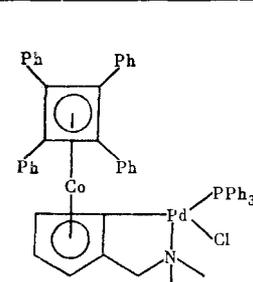
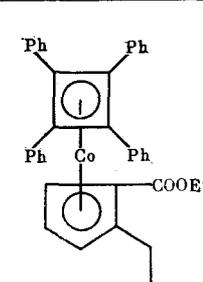
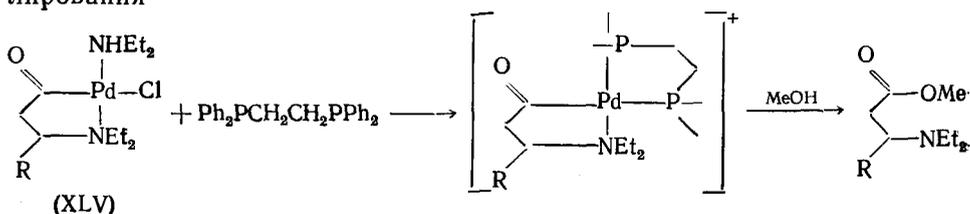
№ № п/п	Комплекс	Продукты (выход, %)	Растворитель (рСО, атм)	Ссыл- ки
15	То же	 (69) (20)	MeOH	[60]
16	 R = Me, Et	 (27-72) (5-36)	ксилол	[60]
17		 (51)	то же	[60]
18	 R = H, Me, OMe, Cl, COOEt, COMe, COOMe; R ¹ = Me, Et, mpem-Bu	 (~79)	EtOH (1)	[36]
19	 X = O, S; R = H, Me, Ph	 (28-45)	MeOH (60)	[67]
20	 R = H, Et	 (32-73)	MeOH (7)	[63]
21		 (50)	PhH—EtOH	[126]
22		 (69)	MeOH	[128]

ТАБЛИЦА 2 (ОКОНЧАНИЕ)

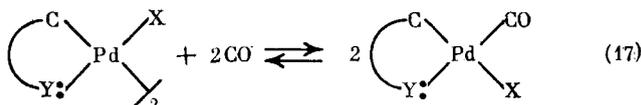
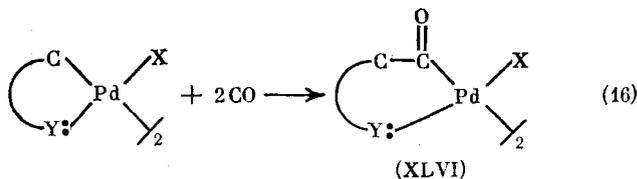
№№ п/п	Комплекс	Продукты (выход, %)	Растворитель (рСО, атм)	Ссылки
23	 R_p	 (84)	MeOH	[92]
24	То же	 $\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})\text{CH}_2\text{OH}$	$(\text{CH}_2\text{OH})_2$ \cdot $\text{CH}(\text{OCH}_2\text{Ph})$	[35]
25	 $R_c S_p, S_c R_p$	 (20-25)	EtOH, PPh_3 (70)	[65]
26		 (37)	EtOH (60)	[66]
27	 S_p	 (71.5)	MeOH	[127]
28		 (40)	EtOH (80)	[20]
29		 (42)	EtOH (50)	[124]

нооксида углерода: от простого барботирования CO при атмосферном давлении до 150 атм. Длительность проведения реакции и температура также меняются в широких пределах. Карбонилирование проводят в гомогенных и гетерогенных условиях (при низкой растворимости исходного комплекса), иногда в присутствии трифенилфосфина. Можно было бы думать, что PPh₃ необходим для повышения растворимости исходных палладоциклов за счет образования растворимых мономерных комплексов типа [Pd(L—H)Cl(PPh₃)] [65]; однако в ряде случаев даже гомогенное карбонилирование не идет в отсутствие PPh₃ [66, 67], а превращение ацильного комплекса (XLV) в сложный эфир в MeOH осуществляется только в присутствии Ph₂PCH₂CH₂PPh₂ [68]. Эти примеры показывают, что фосфины могут играть важную роль в процессе карбонилирования



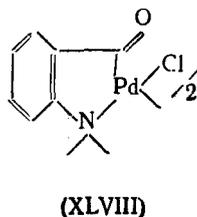
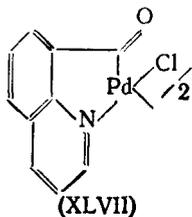
Механизмы реакций. Кинетика карбонилирования циклопалладированных соединений не изучалась. Большинство постулированных механизмов взаимодействия с CO основаны на строении конечных продуктов, т. е. предлагаемые схемы лишь делают наглядными пути образования конечных соединений. Но так как большинство подобных стадий с участием CO хорошо изучены на других, родственных объектах (см., например, [58, 59, 69]), то в целом схемы механизмов выглядят довольно убедительно.

Очевидно, что ключевой стадией всех реакций, включенных в табл. 2, служит внедрение CO по σ -связи палладий — углерод, в результате чего образуется шестичленный циклический ацильный комплекс (XLVI).



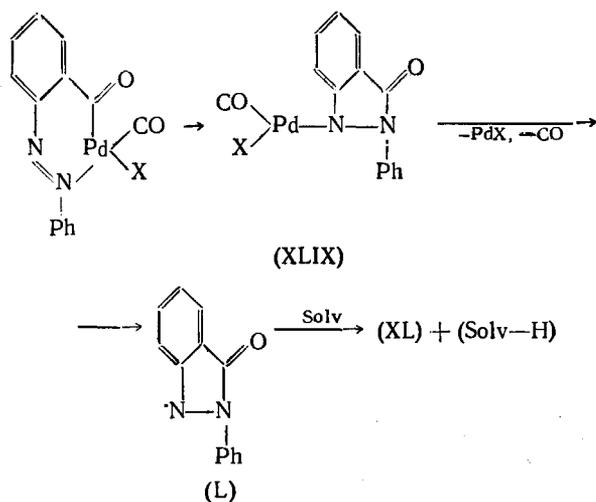
Внедрению может предшествовать равновесная стадия разрыва мостиковых лигандов по уравнению (17). Такие мономерные циклопалладированные комплексы с CO описаны для производных некоторых оксидов и 8-метилхинолина [70—72]. Однако в этих случаях они не превращаются далее ни в (XLVI), ни в продукты карбонилирования.

Ацильные пятичленные комплексы (XLVII) и (XLVIII) известны, их получают прямым палладированием соответствующих альдегидов под действием Na₂PdCl₄ в этаноле [73]. К аналогичным алифатическим комплексам (XLV) ведет реакция алкенов RHC=CH₂ (R=H, Me, Et) с PdCl₂(PhCN)₂ в присутствии CO и диэтиламина [68, 74]. Повышенная стабильность комплексов (XLV), (XLVII) и (XLVIII) объясняется наличием устойчивого пятичленного палладоцикла.

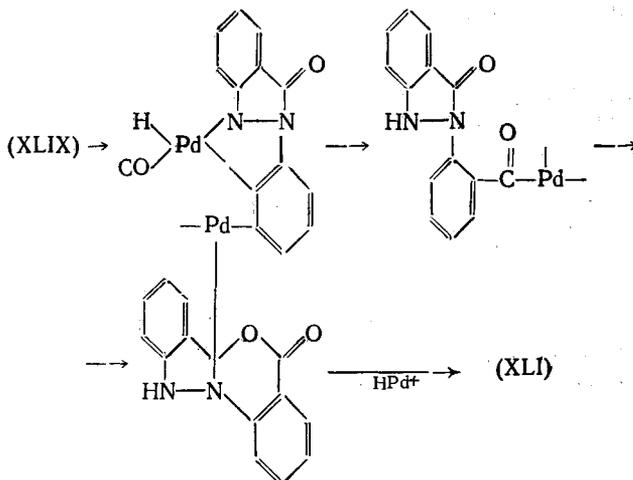


В частности, соединение (XLV) претерпевает дальнейшие превращения только в специальных условиях [68], см. выше. Шести- и семичленные ацильные комплексы Pd^{II} обладают существенно более низкой устойчивостью и самопроизвольно вступают в дальнейшие реакции, последовательность которых определяется природой исходного комплекса и средой. Таким образом, вслед за общей для всех комплексов стадией (16) протекают процессы, типичные для данного типа соединений. Рассмотрим некоторые примеры.

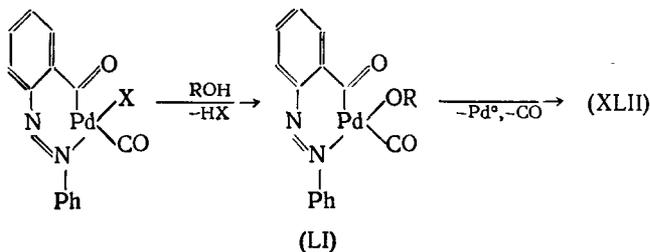
1. Палладированные азобензолы. При высоких давлениях СО (до 150 атм) в этаноле преимущественно получают 2-арил-3-индазолиноны (XL), по-видимому, в результате внутримолекулярного присоединения фрагмента палладия — ацил по двойной связи N=N в промежуточном ацильном комплексе, приводящего к амидному комплексу (XLIX) [61]. Превращение последнего в конечный продукт (XL) может осуществляться либо в ходе протонлиза связи Pd—N под действием этанола, либо в ходе «окислительного гомолиза» этой связи с образованием радикала (L), способного отрывать водород от молекулы растворителя. Примеры процессов окислительного гомолиза хорошо известны [75, 76].



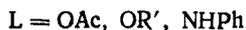
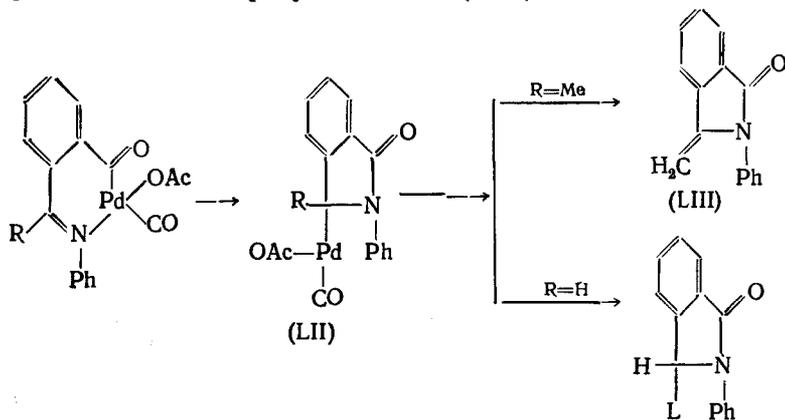
Образование лактона (XLI), продукта «двойного внедрения» СО, объясняется повторным палладированием соседнего ароматического ядра. Ключевой стадией этой последовательности превращений является внутримолекулярное присоединение ацилпалладия к карбонильному кислороду амидной группы. Последующее 1,4-отщепление гидроксида палладия приводит к лактону (XLI).



Сложные эфиры (XLII) образуются в результате этанолиза соединения (XL) [60] или, что представляется нам более вероятным, в ходе восстановительного распада комплекса (LI). Заметим, что (XL) и (XLII) также образуются при карбонилировании аналогичных азобензольных комплексов платины(II) [77].

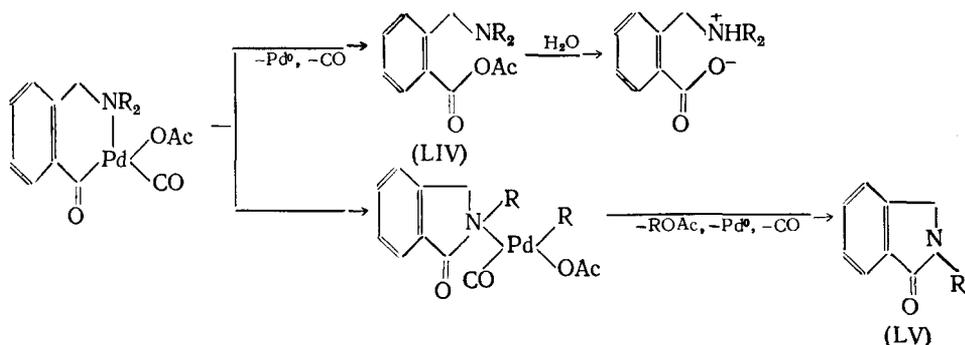


2. Палладированные основания Шиффа. Строение продуктов карбонилирования этих соединений (табл. 2, № 5—7) определяется наличием азометиновой двойной связи, по которой присоединяется группировка палладий — ацил [60]. Пути дальнейшего превращения σ -производного (LII) зависят от природы заместителя R при двойной C=N-связи и от наличия постороннего нуклеофила. При R=H наблюдается формальное замещение Pd^{II} на нуклеофил: ацетокси- или карбокси-группу, если реакция проводится в инертном растворителе или в спирте соответственно, а также на группу PhNH, если реакцию ведут в присутствии анилина. При R=Me направление процесса меняется, и в ходе 1,3-отщепления гидрода палладия образуется алкен (LIII).



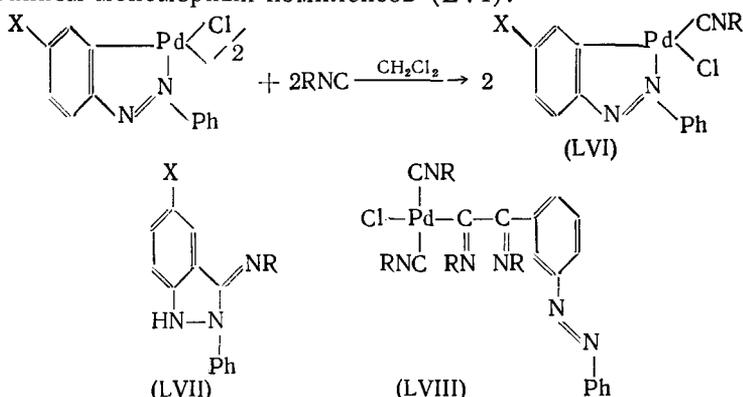
Карбонилирование других циклопалладированных комплексов, содержащих двойные связи N=N и C=N, идет аналогично производным азобензола и азометинов. Рассмотренные выше основные стадии реализуются в реакциях других родственных комплексов, и в соответствии со строением конечного продукта карбонилирования несложно восстановить всю последовательность реакций CO с данным конкретным палладоциклом.

3. Комплексы N,N-диалкилбензиламинов. Цвиттер — ионные продукты (табл. 2, № 16) образуются при гидролизе смешанных ангидридов (LIV). Образование фталимидина (LV) сопровождается разрывом связи N—Me. Полагают [60], что связь азот—углерод разрывается в результате 1,2-алкильного сдвига от азота к палладию. Интересно, что рассмотренное выше образование (XXXVI) может идти по точно такому же механизму.



VI. РЕАКЦИИ С ИЗОЦИАНИДАМИ И ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

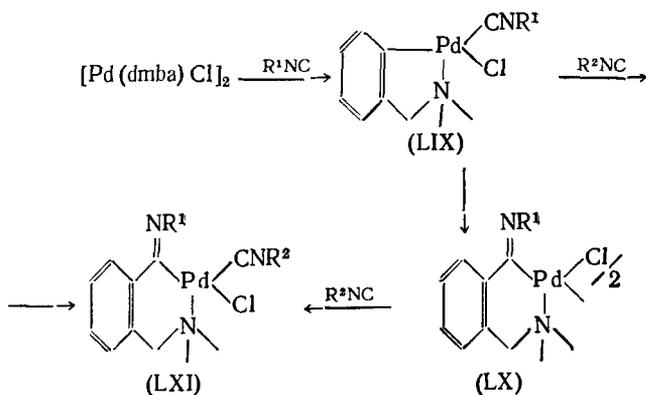
Реакционная способность изоцианидов (CNR) по отношению к связям переходный металл—углерод [78] во многом аналогична таковой для изоэлектронного изоцианида монооксида углерода. В мягких условиях изоцианиды, взятые в стехиометрических количествах реагируют [79] с димерными *o*-палладированными производными азобензолов с образованием мономерных комплексов (LVI).



X = H, OMe; R = Bu-*m*pe*m*,
C₆H₁₁, C₆H₄Me-*o*

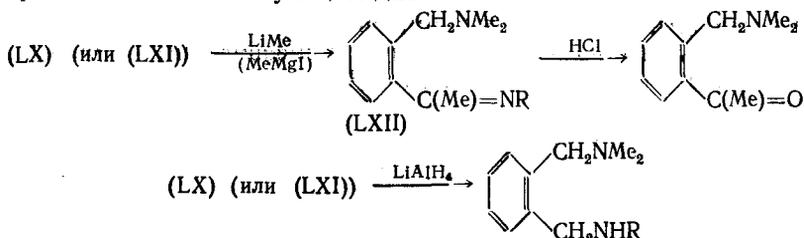
Нагревание (LVI) в толуоле (100—130° C) приводит к 3-имино-2-фенилindaзолиам (LVII) с выходами 67—90%, при этом происходит восстановление Pd^{II} до Pd⁰. В реакции с избытком *o*-толилизотиоцианида продукт (LVII) не образуется, а получается комплекс состава [Pd(C₆H₄N=NPh)(*o*-MeC₆H₄NC)₄Cl] [79]. Похожий продукт был выделен [80] при взаимодействии избытка циклогексилизотиоцианида с [Pd(azb)Cl]₂ (ди-μ-хлоро-бис(азобензол-2С,N)дипалладием (II), [Pd(C₆H₄N=NPh)Cl]₂). Авторы [80] полагают, что в ходе реакции две молекулы изоцианида внедряются по связи Pd—C, в результате чего получается (LVIII).

Взаимодействие [Pd(dmba)Cl]₂ с изоцианидами [81] представлено ниже на схеме.

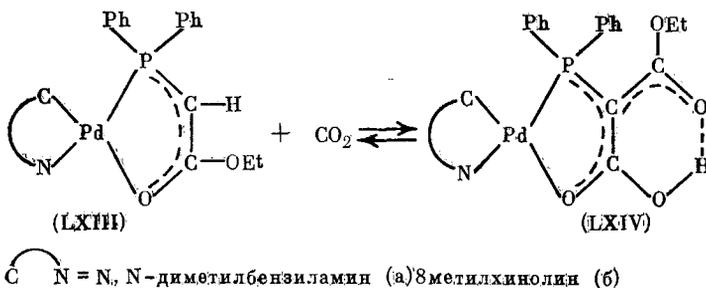


Обработка исходного комплекса стехиометрическим количеством *o*-толизоцианида дает мономер (LIX). При нагревании (LIX) в тетрагидрофуране координированный изоцианид претерпевает внутримолекулярное внедрение по связи Pd—C, приводя к иминоацильному комплексу (LX). Мономер (LIX) способен реагировать с изонитрилом другой природы с образованием (LXI). Легкость внедрения изоцианидов CNR в зависимости от природы R убывает в ряду: *o*-толил > фенил > *tert*-бутил. Этот ряд указывает на то, что реакционная способность изоцианидов определяется электронными, а не стерическими факторами [81].

Новые шестичленные иминоацильные палладоциклы (LX) и (LXI) получают с высокими выходами, и это стимулирует их использование в качестве важных полупродуктов для синтеза ряда *орто*-замещенных соединений. В частности, реакция с метиллитием или метилмагниийодидом приводит к основаниям Шиффа (LXII) [81], кислотный гидролиз которых дает соответствующие кетоны, а восстановление под действием LiAlH₄ ведет к соответствующим диаминам.

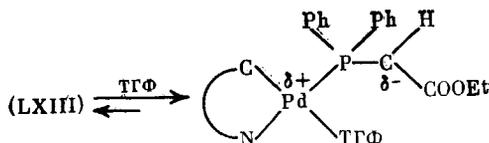


В литературе до настоящего времени не описано примеров внедрения CO₂ по связи Pd—C в циклопалладированных комплексах. Тем не менее на одной интересной реакции диоксида углерода целесообразно остановиться. Недавно было показано, что комплексы (LXIII) способны обратимо связывать CO₂ [82, 83]. Барботирование сухого CO₂ через их растворы в тетрагидрофуране в течение нескольких секунд приводит к внедрению CO₂ по связи PC—H и к образованию новых комплексов типа (LXIV), в которых хелатирование через кислородный атом сложного эфира заменено на атом кислорода диоксида углерода.

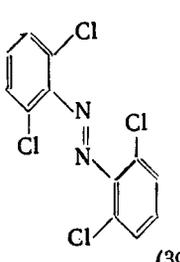
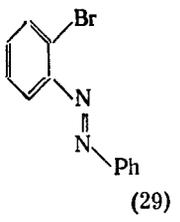
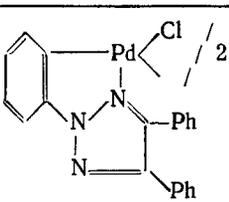
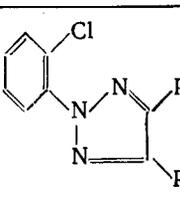
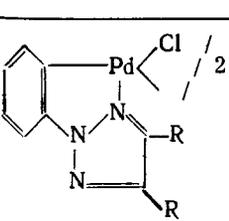
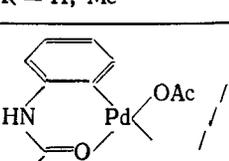
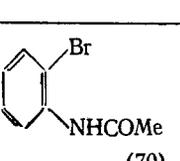
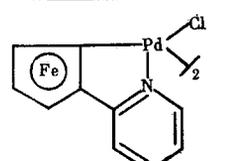
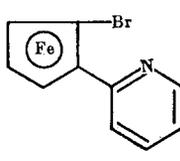
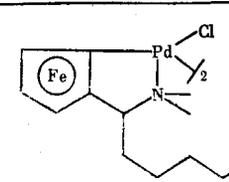
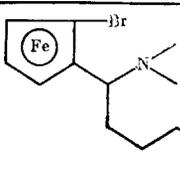


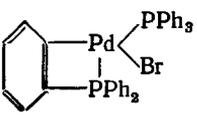
Строение одного из таких комплексов (LXIVб) установлено рентгеноструктурным анализом [83]. Присоединение CO₂ полностью обратимо: в токе аргона вновь получается исходный комплекс (LXIII), и процесс может быть повторен несколько раз. Несмотря на то что палладоцикл не принимает непосредственного участия в реакции, в его отсутствие,

например в случае *цис*-Pt[Ph₂PCHC(O)OEt]₂, связывания CO₂ не происходит. Считается [83], что сильное *транс*-влияние σ-связанного углерода металлоцикла оказывает лабилизирующее действие на связь Pd—O, и карбанионный атом углерода реакционноспособной 1,3-дипольной формы комплекса атакует молекулу диоксида углерода:



Галогенирование циклопалладированных комплексов

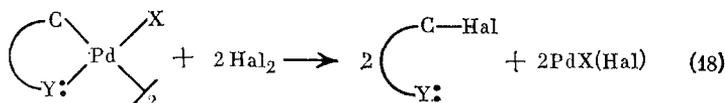
№ № п/п	Комплекс	Галоген	Продукты (выход, %)	Растворитель	Ссылки
1	$[\text{Pd}(\text{azb})\text{Cl}]_2$	Cl_2	 (39)	вода — диоксан	[86]
2	То же	Br_2	 (29)	то же	[86]
3		Cl_2	 (60)	то же	[129]
4	 R = H, Me	Cl_2	смесь моно-, ди- и полихлорированных продуктов	то же	[129]
5		Br_2	 (70)	CH_2Cl_2	[36]
6		Br_2	 (35)	CHCl_3	[36]
7		Br_2	 (43)	CH_2Cl_2	[29]

№№ п/п	Комплекс	Галоген	Продукты (выход, %)	Растворитель	Ссылки
8		Br	{PdBr ₂ [PPh ₂ (C ₆ H ₄ Br)] ₂ }, PdBr ₂ (PPh ₃) ₂	PhH	[91]

VII. ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ

Реакции галогенов с ароматическими углеводородами как правило преимущественно приводят к *para*-замещенным арилгалогенидам [84]. Использование *ortho*-металлированных комплексов позволяет радикальным образом изменить селективность галогенирования и получать исключительно *ortho*-замещенные соединения.

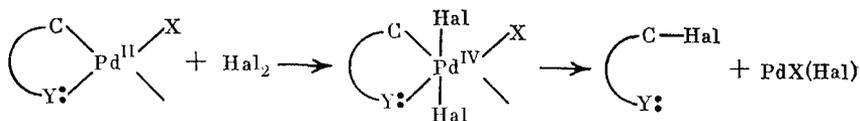
Примеры действия галогенов (Cl₂, Br₂) на циклопалладированные комплексы суммированы в табл. 3. Реакции протекают в соответствии с уравнением (18).



Растворителями служат водный диоксан, хлористый метилен, хлороформ. Восстановления Pd^{II} в ходе реакции не происходит. В результате возможно повторное палладирование галогенированного лиганда, что является причиной появления 2,6,2',6'-полихлорированного азобензола [85, 86]. При уменьшении времени проведения реакции получают 2-хлор-, 2,6-дихлор- и 2,6,2'-трихлоразобензол. В ходе бромирования в отличие от хлорирования полизамещенные продукты не образуются [86].

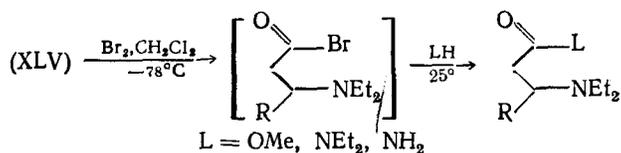
В реакцию типа (18) вступают только комплексы палладия(II). Ди-*μ*-хлоро-*bis*(азобензол-2C,N)диплатина(II) устойчив к действию галогенов, и разрыва связи Pt—C не происходит [86]. При взаимодействии с галогенами других циклометаллированных комплексов платиновой группы, в частности Ir^{III} и Rh^{III} [87—89], хлорируются или бромируются только связи C—H металлоциклов, тогда как связи M—C остаются без изменений. Например, хлорирование дважды металлированного комплекса [IrCl{P(OC₆H₃Me-*o*)₂(OC₆H₄Me-*o*)}(PEt₃)₂] идет с образованием [IrCl{P(OC₆Cl₃Me-*o*)₂(OC₆H₄Me-*o*)}(PEt₃)₂] [89].

Механизм галогенирования палладоциклов специально не изучался. Возможно, реакция протекает через окислительное присоединение галогена к палладию(II) с образованием октаэдрического комплекса Pd^{IV} (см., например, [90]), а восстановительное элиминирование дает конечные продукты:



Альтернативным данному мог бы быть механизм, включающий электрофильную атаку галогена непосредственно по связи палладий—углерод.

Бромирование ацильных палладоциклов (XLV) используется для синтеза амидов и сложных эфиров [68]. Промежуточные ацилбромиды не выделяют; выход конечных продуктов реакции количественный.

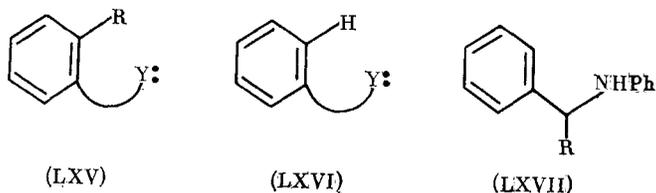


Автор работы [91] продемонстрировал возможность хлорирования палладоциклов под действием CCl₄. Исходя из комплекса с четырехчленным циклом [Pd(C₆H₄PPh₂)Cl(PPh₃)], он получил комплекс с орто-хлорированным лигандом [Pd(o-ClC₆H₄PPh₂)(PPh₃)Cl₂].

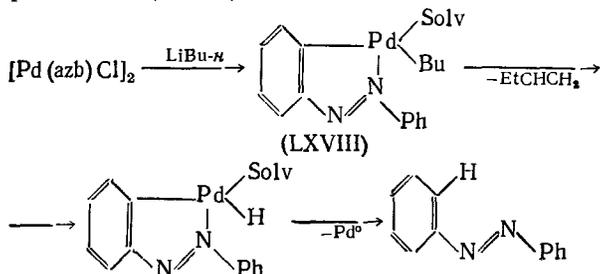
Примеров эффективного иодирования палладоциклов пока нет. Недавно появилось сообщение о возможности иодирования диметиламинометилферроцена [92], однако условия реакции и выходы продуктов в этой работе не приведены.

VIII. АЛКИЛИРОВАНИЕ, АЦИЛИРОВАНИЕ, ФОСФИНИРОВАНИЕ

Действием литийорганических соединений вида LiR, где R = Me и Ph, на [Pd(azb)Cl]₂, [Pd(dmba)Cl]₂ и [Pd(ba)Cl]₂ в эфире при 0—5° С получены орто-алкилированные продукты общего вида (LXV) с выходами 22—76% [93, 94]. Побочно образуются свободные лиганды (до 38%) (LXVI), а в случае производного бензилиденанилина дополнительно образуется (LXVII).

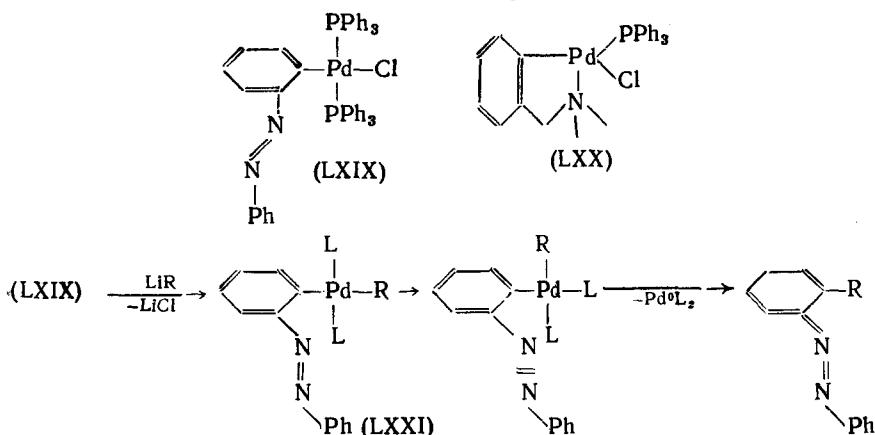


Если радикал R литийорганического соединения содержит атомы β-водорода, то доля продуктов восстановления (LXVI) существенно возрастает. В частности, при взаимодействии LiBu-n с [Pd(azb)Cl]₂ выходы (LXV) и (LXVI) соответственно составляют 5 и 89%, а в случае [Pd(ba)Cl]₂ выходы (LXV) и (LXVII) соответственно равны 1 и 64%. Появление продуктов восстановления в больших количествах в тех случаях, когда углеводородный радикал R содержит β-атом водорода, связано с промежуточным образованием гидридных комплексов [94], распад которых приводит к (LXVI).



В случаях, когда радикал R не содержит β-атомов водорода, для объяснения образования (LXVI) авторы работы [94] допускают возможность гомолиза связи Pd—C в исходных комплексах, хотя циклопалладированные соединения не склонны к самопроизвольному гомолитическому распаду. С нашей точки зрения более вероятно, что в этом случае гомолиз индуцируется радикалами R в промежуточном арил-алкильном или арил-арильном комплексе типа (LXVIII). Стабильность подобных соединений повышается в присутствии фосфиновых лигандов, и в соответствии с этим было найдено, что образование побочных продуктов в ходе алкилирования палладоциклов подавляется в присутствии

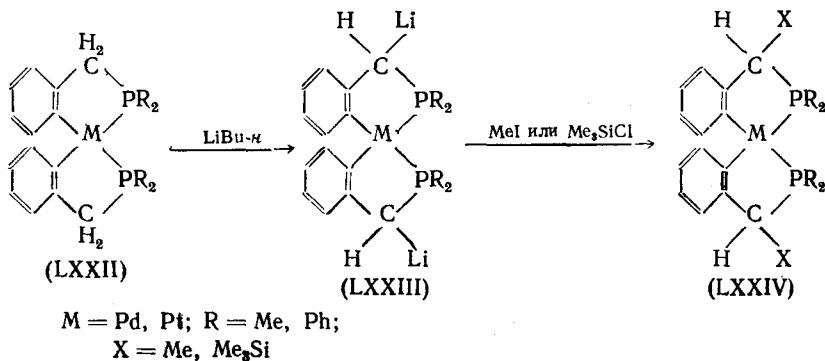
PPh_3 ; выходы (LXV) повышаются до 90% [94]. Оптимальные результаты достигаются при отношении $PPh_3: Pd=4$. В этих условиях $[Pd(azb)Cl]_2$ и $[Pd(dmba)Cl]_2$ существуют в виде (LXIX) и (LXX) соответственно [95, 96]. Механизм алкилирования (на примере (LXIX), где $L=PPh_3$) включает образование (LXXI) [94], его *транс-цис*-изомеризацию и восстановительное элиминирование [97, 98].



Другие фосфорсодержащие лиганды, например $P(Bu-n)_3$, $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ и $P(OPh)_3$ менее эффективны как ингибиторы побочных процессов по сравнению с PPh_3 . Кроме литийорганических соединений использовались реактивы Гриньяра $MeMgBr$, $PhMgBr$ и $H_2C=CHMgBr$. В последнем случае образуются *о*-замещенные арилолефины, аналогичные получающимся в реакциях палладоциклов с алкенами (см. гл. III) [94].

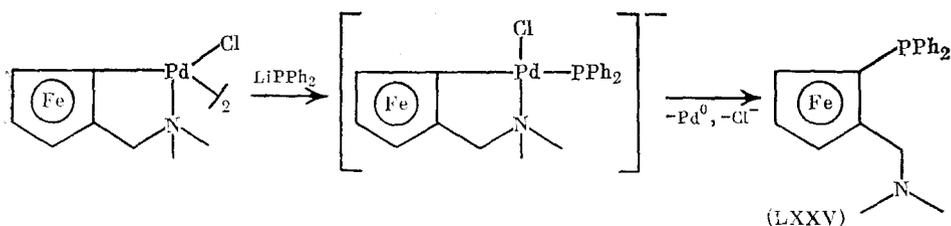
Алкилирование $[Pd(ba)Cl]_2$ вторичными литийорганическими соединениями даже в присутствии PPh_3 приводит к (LXV) с низкими выходами и сопровождается *втор-норм*-изомеризацией алкильного радикала [99]. Отметим, что «двойное» алкилирование $[Pd(ba)Cl]_2$, т. е. повторное палладирование соединения (LXV) и обработка LiR с последующим кислотным гидролизом продуктов реакции, приводит к труднодоступным иными методами 2,6-дизамещенным ароматическим альдегидам [94]. Действием $LiBu-n$ и $LiPh$ на палладированный (2-пиридил)ферроцен в бензоле получены *о*-замещенные продукты с выходами 34 и 27% соответственно [66]. Алкилирование иминоацильных комплексов (LX) и (LXI) рассматривалось выше.

Взаимодействие *n*-бутиллития с комплексами (LXXII) идет по другому направлению [100]. Связь $M-C$ при этом не затрагивается, а происходит литийирование метиленовых групп комплексов. Обработка (LXXIII) метилиодидом или триметилсилилхлоридом приводит к модификации циклометаллированных лигандов в комплексах (LXXIV).

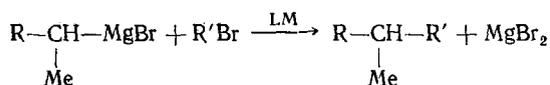


Фосфинирование палладоциклов в целом проводится аналогично алкилированию, но при этом комплекс обрабатывают $LiPPh_2$ [101]. Если

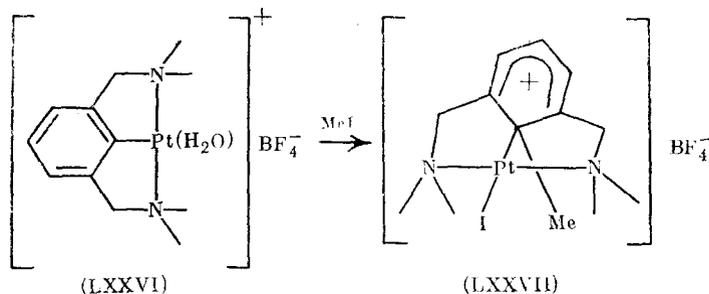
первоначальное циклопалладирование замещенного ферроцена проведено асимметрически, то в результате образуется энантиомерный лиганд (LXXV), обладающий планарной хиральностью.



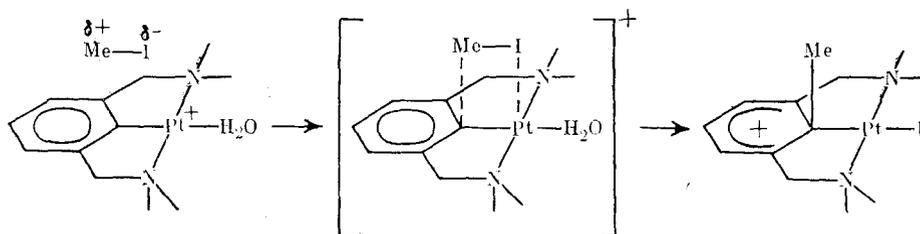
Подобные лиганды находят широкое применение, в частности, в катализируемых комплексами палладия и никеля реакциях асимметрического кросс-сочетания реактивов Гриньяра и органических галогенидов [102, 103]. Наиболее высокая стереоселективность обеспечивается при наличии у лигандов L элементов планарной хиральности [103].

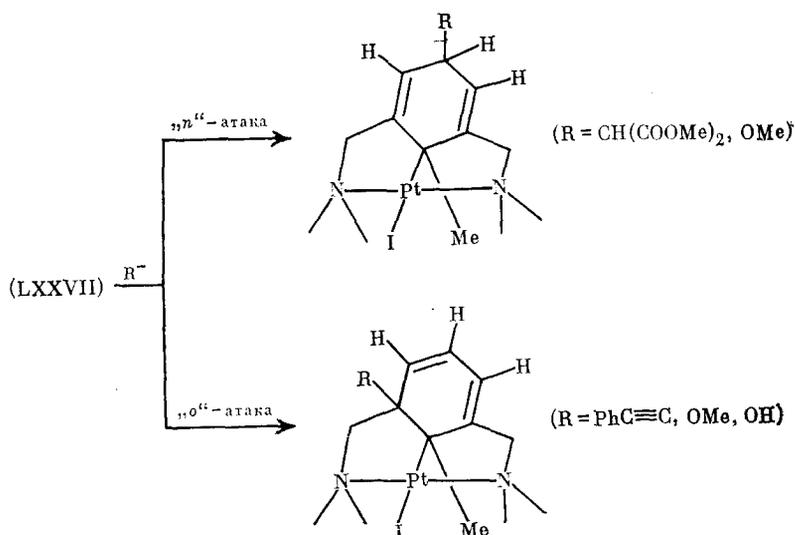


Прямое алкилирование циклометаллированных комплексов алкилгалогенидами пока известно для комплексов платины(II) [104]. Реакция (LXXVI) с избытком метилиодида в ацетоне приводит к необычному продукту (LXXVII), строение которого установлено методом рентгеноструктурного анализа. Центральный атом комплекса имеет слегка искаженную квадратно-плоскую конфигурацию, а арильный лиганд имеет форму ванны.



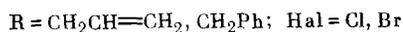
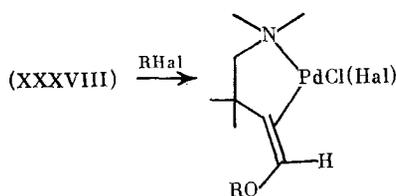
Присоединение MeI обратимо: в присутствии NaX (X=Cl, Br, I) в водных растворах образуется $[\text{PtX}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_2\text{NMe}_2)_2\text{-}o,o'\}]$, а в кипящей воде или водном растворе ацетона регенерируется исходный комплекс (LXXVI). Избыток NaCN разрушает комплекс (LXXVII) с образованием o,o' -(Me_2NCH_2) $_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Me}$ [105]. Наиболее вероятно, что механизм образования (LXXVII) включает прямое присоединение метилиодида к (LXXVI) [104].



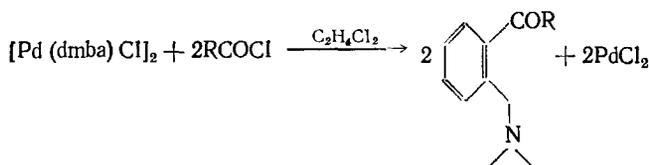


Катионный комплекс (LXXVII) образует продукты *para*- и *ortho*-присоединения с сильными основаниями $\text{CH}(\text{COOMe})_2^-$, $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$, MeO^- и HO^- [105]. В зависимости от условий проведения реакции «*para*»- или «*ortho*»- атаку можно сделать преобладающей. Обработка этих комплексов сильными некоординирующими кислотами (за исключением случая $\text{R}=\text{PhC}_2^-$) приводит к исходному соединению (LXXVII) с высоким выходом.

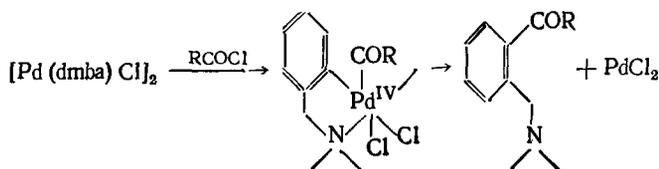
При взаимодействии (XXXVIII) с аллилбромидом и бензилхлоридом происходит атака углеводородного фрагмента на карбонильный кислород комплекса, приводящая к комплексу, не содержащему σ -связь палладий—углерод [54].



Ацилирование димеров типа $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$ приводит к арилкетонам [106].



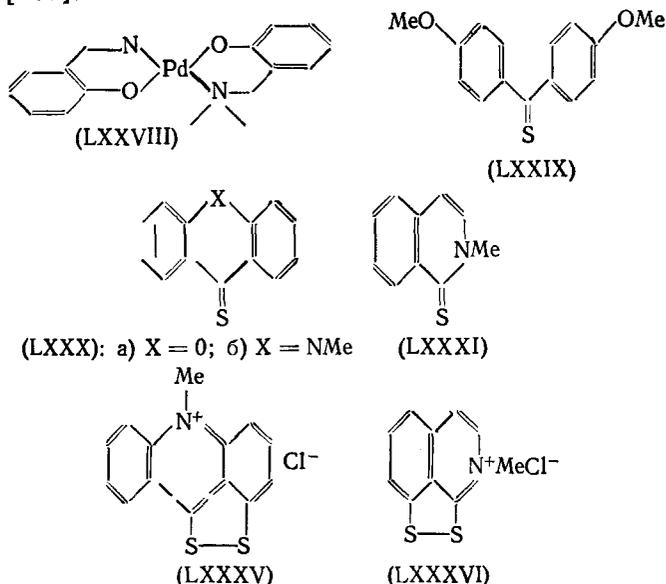
В реакцию вступают, с одной стороны, ацил- и бензоилхлориды, а с другой — незамещенные *ortho*-палладированные *N,N*-диалкилбензиламины, а также их аналоги с электронодонорными заместителями. Выходы арилкетонов составляют 25—93%. Палладоциклы с атомом хлора в ядре не реакционноспособны. Механизм ацилирования [106] включает окислительное присоединение с промежуточным образованием палладия(IV) и последующее восстановительное элиминирование хлорида Pd^{IV} :



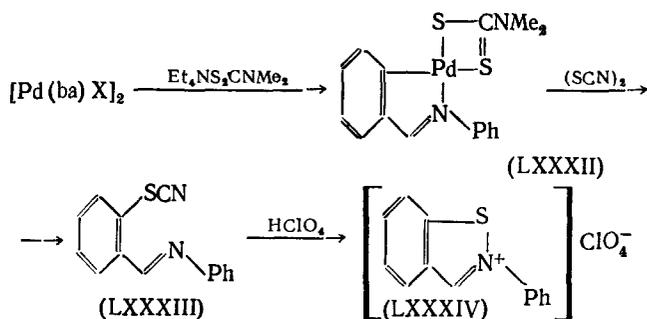
Взаимодействие палладоциклов с ацилгалогенидами описано также в работе [107].

IX. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

Анодное окисление $[Pd(azb)OAc]_2$ и $[Pd(dmba)OAc]_2$ не дает каких-либо изолируемых органических продуктов [108]. С другой стороны, окисление $[Pd(dmba)Cl]_2$ *m*-хлорнадбензойной кислотой в хлористом метиле при 0° С с последующей обработкой $NaBH_4$ в метаноле ведет к комплексу палладия(II) с салицилалдаминем (LXXVIII) с выходом 35% [109].



Циклопалладирование служит ключевой стадией для синтеза производных изотиазолов и 1,2-дитиолов [110], исходя из металлизированных бензильденанилина, (2-пиридил)бензола, бензо[*h*]хинолина, а также серосодержащих аренов (LXXIX) — (LXXXI). Путь к изотиазолам показан ниже на примере реакции палладированного бензильденанилина. Исходные комплексы обрабатывают *N,N*-диалкилдитиокарбаматом тетраэтиламмония, переводя их в мономеры (LXXXII).



Последние при обработке тиоцианогеном в хлороформе образуют тиоцианаты (LXXXIII) и очень плохо растворимый комплекс $[Pd(Me_2NCSS)SCN]_2$. Соединения (LXXXIII) устойчивы только в случае (2-пиридил)бензола и бензо[*h*]хинолина, но обработка даже нестабильных полупродуктов хлорной кислотой ведет к изотиазолам типа (LXXXIV). В случае (LXXXб) и (LXXXI) лучшие результаты получаются при взаимодействии аналогов (LXXXII) с *N*-сульфенилхлоридом морфолина, которое дает 1,2-дитиолы (LXXXV) и (LXXXVI). Выходы изотиазолов и 1,2-дитиолов составляют 25—90 и 81—91% соответственно.

Путь к орто-дейтерированным ароматическим кетонам предложил автор работы [111]. Кипячение орто-палладированных (LXXIX) и $O=C(C_6H_4Me-n)_2$ в MeOD в течение 18 часов приводит к $O=C(C_6H_4X-n)(C_6H_4D-o-X-n)$, где $X=OMe$ и Me, с выходами 82 и 84% соответственно. Трансаминирование комплексов оснований Шиффа описано в [112].

* *
*

Рассмотренные реакции свидетельствуют о широких возможностях применения циклопалладированных соединений, а также родственных комплексов других переходных металлов в органическом синтезе. Их использование представляет наибольший интерес при получении труднодоступных и диастереомерных молекул. Если учесть, что хиральные палладоциклы применяются еще и для разделения рацематов, например третичных фосфинов [113, 114], то можно надеяться, что эта область химии, развивающаяся на стыке органической и металлоорганической химии, а также металлокомплексного катализа, получит свое дальнейшее естественное развитие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cope A. C., Siekman R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 3272.
2. Parshall G. W. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 139.
3. Dehand J., Pfejfer M. Coord. Chem. Rev., 1976, v. 18, p. 327.
4. Bruce M. I. Angew. Chem., 1977, B. 89, S. 75.
5. Otae I. Chem. Rev., 1979, v. 79, p. 287.
6. Otae I. Coord. Chem. Rev., 1980, v. 32, p. 235.
7. Otae I. Ibid., 1982, v. 42, p. 245.
8. Яцимирский А. К. Ж. неорганической химии, 1979, т. 24, с. 2711.
9. Hiraki K., Fuchita Y., Nakaya H., Takakura S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 2531.
10. Gaunt J. C., Shaw B. L. J. Organometal. Chem., 1975, v. 102, p. 511.
11. Shaw B. L., Truelock M. M. Ibid., 1975, v. 102, p. 517.
12. Cope A. C., Kliegman J. M., Friedrich E. C. J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 287.
13. Takahashi Y., Tokuda A., Sakai S., Ishii Y. J. Organometal. Chem., 1972, v. 35, p. 415.
14. Ryabov A. D., Yatsimirsky A. K. Inorg. Chem., 1984, v. 23, p. 789.
15. Dehand J., Mauro A., Ossor H., Pfejfer M., de A. Santos R. H. J. Organometal. Chem., 1983, v. 250, p. 537.
16. Троицкая Л. Л., Грандберг А. И., Соколов В. И., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1976, т. 228, с. 367.
17. Sokolov V. I., Bashilov V. V., Musaev A. A., Reutov O. A. J. Organometal. Chem., 1982, v. 225, p. 57.
18. Sokolov V. I., Reutov O. A. Coord. Chem. Rev., 1978, v. 27, p. 89.
19. Башилов В. В., Соколов В. И., Реутов О. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2069.
20. Kamiyama S.-I., Kamura T., Kasahara A., Izumi T., Maemura M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 142.
21. Ryabov A. D., Polyakov V. A., Yatsimirsky A. K. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1983, p. 1503.
22. Ryabov A. D., Sakodinskaya I. K., Titov V. M., Yatsimirsky A. K. Inorg. Chim. Acta, 1981, v. 54, p. L195.
23. Ryabov A. D. J. Organometal. Chem., 1984, v. 268, p. 91.
24. Tsuji J. Acc. Chem. Res., 1969, v. 2, p. 144.
25. Brisdon B. J., Nair P., Dyke S. F. Tetrahedron, 1981, v. 37, p. 173.
26. Fuchita Y., Hiraki K., Yamaguchi T., Maruta T. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1981, p. 2405.
27. Cockburn B. N., Howe D. V., Keating T., Johnson B. F. G., Lewis J. Ibid., 1973, p. 404.
28. Holton R. A. Tetrahedron Letters, 1977, p. 355.
29. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Khrushchova N. S. J. Organometal. Chem., 1983, v. 250, p. 439.
30. Moritani I., Fujiwara Y. Synthesis, 1973, p. 524.
31. Волкова Л. Г., Левитин И. Я., Вольпин М. Е. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1217.
32. Heck R. F. In: Organotransition Metal Chemistry. A Mechanistic Approach. New York — London: Acad. Press, 1974, p. 97.
33. Henry P. M. In: Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons. Dordrecht — Boston — London: D. Reidel, 1980, p. 147.
34. Holton R. A., Kjoonaas R. A. J. Organometal. Chem., 1977, v. 133, p. C5.

35. Sokolov V. I. *Pure Appl. Chem.*, 1983, v. 55, p. 1837.
36. Horino H., Inoue N. *J. Org. Chem.*, 1981, v. 46, p. 4416.
37. Chao C. H., Hart D. W., Bau R., Heck R. F. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 179, p. 301.
38. Ryabov A. D., Sakodinskaya I. K., Yatsimirsky A. K. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1983, p. 1511.
39. Holton R. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1977, v. 99, p. 8083.
40. Corey E. J., Schaaf S. M., Varma R. K. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 1491.
41. Becker K. B. *Synthesis*, 1983, p. 341.
42. Girling I. R., Widdowson D. A. *Tetrahedron Letters*, 1982, v. 23, p. 4271.
43. Girling I. R., Widdowson D. A. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 1957.
44. Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Сакодынская И. К., Березин И. В. *Докл. АН СССР*, 1983, т. 270, с. 150.
45. Grove D. M., van Koten G., Ubbels H. J. C., Spek A. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1982, v. 104, p. 4285.
46. Heck R. F. *Ibid.*, 1969, v. 91, p. 6707.
47. Heck R. F. *Ibid.*, 1971, v. 93, p. 6896.
48. Murahashi S. I., Yamamura M., Mito N. *J. Org. Chem.*, 1977, v. 42, p. 2870.
49. In: *Comprehensive Organic Chemistry*, v. 4. Heterocyclic Compounds/Ed. by Sames P. G. Oxford — New York: Pergamon Press, 1980, p. 223.
50. Bahsoun A., Dehand J., Pfeiffer M., Zinsius M., Bouaoud S.—E., Borgne G. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 547.
51. Калинин В. Н., Усатов А. В., Захаркин Л. И. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1984, с. 1646.
52. Mutet C., Pfeiffer M. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 171, p. C34.
53. Dehand J., Mutet C., Pfeiffer M. *Ibid.*, 1981, v. 209, p. 255.
54. McGrindle R., McAlees A. J. *Ibid.*, 1983, v. 244, p. 97.
55. Keim W. *Ibid.*, 1969, v. 16, p. 191.
56. Ricci J. S., Ibers I. A. *Ibid.*, 1971, v. 27, p. 261.
57. Bruce M. I., Gardner R. C. F., Stone F. G. A. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, p. 81.
58. Calderazzo F. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1977, v. 16, p. 299.
59. Kuhlmann E. J., Alexander J. J. *Coord. Chem. Rev.*, 1980, v. 33, p. 195.
60. Thompson J. M., Heck R. F. *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, p. 2667.
61. Takahashi H., Tsuji J. *J. Organometal. Chem.*, 1967, v. 10, p. 511.
62. Grigor B. A., Nielson A. J. *Ibid.*, 1977, v. 132, p. 439.
63. Nielson A. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1981, p. 205.
64. Onoue H., Minami K., Nakagawa K. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1970, v. 43, p. 3480.
65. Kasahara A., Izumi T., Watabe H. *Ibid.*, 1979, v. 52, p. 957.
66. Kasahara A., Izumi T., Maemura M. *Ibid.*, 1977, v. 50, p. 1878.
67. Izumi T., Katou T., Kasahara A., Nanaya K. *Ibid.*, 1978, v. 51, p. 3407.
68. Hegedus L. S., Anderson O. P., Zetterberg K., Allen G., Siirala-Hansen K., Olssen D. J., Packard A. B. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 1887.
69. Хекрици-Оливэ Г., Оливэ С. В. кн.: *Координация и катализ*. М.: Мир, 1980, с. 315.
70. Onoue H., Nakagawa K., Moritani I. *J. Organometal. Chem.*, 1972, v. 35, p. 217.
71. Constable A. G., McDonald W. S., Sawkins L. C., Shaw B. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1980, p. 1992.
72. Pfeiffer M., Grandjean D., Borgne G. L. *Inorg. Chem.*, 1981, v. 20, p. 4426.
73. Anklin C. G., Pregosin P. S. *J. Organometal. Chem.*, 1983, v. 243, p. 101.
74. Hegedus L. S., Siirala-Hansen K. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1975, v. 97, p. 1184.
75. Baird M. C. *J. Organometal. Chem.*, 1974, v. 64, p. 289.
76. Усатинский А. Я., Рябов А. Д., Брегадзе В. И., Щербина Т. М., Годовиков Н. Н. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1982, с. 1598.
77. Steiner E., E'Plattienier F. A. *Helv. Chim. Acta*, 1978, v. 61, p. 2264.
78. Yamamoto Y., Yamazaki H. *Coord. Chem. Rev.*, 1972, v. 8, p. 225.
79. Yamamoto Y., Yamazaki H. *Synthesis*, 1976, p. 750.
80. Van Baar F. J., Klerks J. M., Overbosch P., Stufkens D. J., Vrieze K. *J. Organometal. Chem.*, 1976, v. 112, p. 95.
81. Yamamoto Y., Yamazaki H. *Inorg. Chim. Acta*, 1980, v. 41, p. 229.
82. Braunstein P., Matt D., Fischer J., Ricard L., Mitschler A. *Nouv. J. Chim.*, 1980, v. 4, p. 493.
83. Braunstein P., Matt D., Dusausoy Y., Fischer J., Mitschler A., Ricard L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1981, v. 103, p. 5115.
84. Stock L. M., Brown H. C. *Adv. Phys. Org. Chem.*, 1963, v. 1, p. 35.
85. Fahey D. R. *Chem. Commun.*, 1970, p. 417.
86. Fahey D. R. *J. Organometal. Chem.*, 1971, v. 27, p. 283.
87. Foot R. J., Heaton B. T. *Chem. Commun.*, 1973, p. 838.
88. Foot R. J., Heaton B. T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 295.
89. Chalmers A. A., de Waal D. J. A., Oosthuizen H. E., Singleton E., van der Stok E. S. *Afr. J. Chem.*, 1983, v. 36, p. 37.
90. Murenik R. J., Pross E. J. *Coord. Chem.*, 1978, v. 8, p. 127.
91. Fenton D. M. *J. Org. Chem.*, 1973, v. 38, p. 3192.
92. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. *J. Organometal. Chem.*, 1979, v. 182, p. 537.
93. Murahashi S.-I., Tanba Y., Yamamura M., Moritani I. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 3749.

94. Murahashi S.-I., Tamba Y., Yamamura M., Yoshimura N. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 4099.
95. Crociani C., Boschi T., Pietropaolo P., Belucco U. J. Chem. Soc., A, 1970, p. 531.
96. Weaver D. L. Inorg. Chem., 1970, v. 9, p. 2250.
97. Gillie A., Stille J. K. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4933.
98. Moravsky A., Stille J. K. Ibid., 1981, v. 103, p. 4182.
99. Yamamura M., Moritani I., Murahashi S.-I. Chem. Letters, 1974, p. 1423.
100. Von Abicht H.-P., Lehinger P., Issleib K. J. Organometal. Chem., 1983, v. 250, p. 609.
101. Sokolov V. I., Troitskaya L. L., Reutov O. A. Ibid., 1980, v. 202, p. C58.
102. Hayashi T., Mise T., Fukushima M., Kagotani M., Nagashima N., Hamada Y., Matsumoto A., Kawakami S., Konishi M., Yamamoto K., Kumada M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1980, v. 53, p. 1138.
103. Hayashi T., Konishi M., Fukushima M., Mise T., Kagotani M., Tajika M., Kumada M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 180.
104. Grove D. M., van Koten G., Louwen J., Noltes J. G., Spek A. L., Ubbels H. J. C. Ibid., 1982, v. 104, p. 6609.
105. Grove D. M., van Koten G., Ubbels H. J. C. Organometallics, 1982, v. 1, p. 1366.
106. Holton R. A., Natalie K. J. (Jr.). Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 267.
107. Clark P. W., Dyke H. J., Dyke S. F., Perry G. J. Organometal. Chem., 1983, v. 253, p. 399.
108. Jönsson L. Acta Chem. Scand., B, 1980, v. 34, p. 697.
109. Grigor B. A., Nielson A. J. J. Organometal. Chem., 1977, v. 129, p. C17.
110. Davis R. C., Grinter T. J., Leaver D., O'Neil R. M. Tetrahedron Letters, 1979, p. 3339.
111. Alper H. J. Organometal. Chem., 1973, v. 61, p. C62.
112. Adams H., Beiley N. A., Briggs T. N., McCleverty J. A., Colquhoun H. W. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1982, p. 1521.
113. Otsuka S., Nakamura A., Kano T., Tani K. J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4301.
114. Tani K., Brown L. D., Ahmed I., Ibers J. A., Yokita M., Nakamura A., Otsuka S. Ibid., 1977, v. 99, p. 7876.
115. Izumi T., Watabe H., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 1711.
116. Horino H., Inoue N. Tetrahedron Letters, 1979, p. 2403.
117. Hiraki K., Fuchita Y., Takakura S. J. Organometal. Chem., 1981, v. 210, p. 273.
118. Julia M., Duteil M., Lallemand J. Y. Ibid., 1975, v. 102, p. 239.
119. Hiraki K., Fuchita Y., Takechi K. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 4316.
120. Fuchita Y., Hiraki K., Kage Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1982, v. 55, p. 955.
121. Holton R. A., Kjonaas R. A. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 4177.
122. Izumi T., Endo K., Saito O., Shimizu I., Maemura M., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1978, v. 51, p. 663.
123. Соколов В. И., Троицкая Л. Л., Реутов О. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 246, с. 124.
124. Izumi T., Maemura M., Endoh K., Oikawa T., Zakozi S., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1981, v. 54, p. 836.
125. Heck R. F. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 313.
126. Medema D., van Helden R., Kohll C. F. Inorg. Chim. Acta, 1969, v. 3, p. 255.
127. Троицкая Л. Л., Хрущова Н. С., Соколов В. И., Реутов О. А. Ж. орг. химии, 1982, т. 18, с. 2606.
128. Cartoon M. E. K., Cheeseman G. W. H. J. Organometal. Chem., 1982, v. 234, p. 123.
129. Allison J. A. C., El Khadem H. S., Wilson C. A. J. Heterocycl. Chem., 1975, v. 12, p. 1275.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова,
химический факультет