

MARIA ELISA DA SILVA SERRA

**ESTUDOS DE CATÁLISE ENANTIOSSELECTIVA:  
NOVOS CATALISADORES PARA REACÇÕES DE  
HIDROGENAÇÃO, HIDROFORMILAÇÃO E HIDROBORAÇÃO**

*Dissertação apresentada a provas  
de Doutoramento em Química na  
Universidade de Coimbra*

Coimbra, 1997

## ÍNDICE

Resumo.....	i
<i>Abstract</i> .....	iv
<i>Nomenclatura e Abreviaturas</i> .....	vii
<i>Capítulo 1: Introdução</i> .....	1
1.1. Nota Histórica.....	1
1.2. Importância e Aplicação dos Compostos Opticamente Activos...	3
1.3. Obtenção de Compostos Opticamente Activos.....	5
1.3.1. Síntese Enantiosselectiva Estequiométrica.....	6
1.3.2. Síntese Enantiosselectiva Catalítica.....	7
1.4. Ligandos Quirais.....	9
1.4.1. Influência da Estrutura do Ligando na Estereosselectividade.....	10
1.5. Hidrogenação Enantiosselectiva.....	13
1.5.1. Substratos.....	13
1.5.2. Hidrogenação com Hidrogénio Molecular.....	14
1.5.3. Hidrogenação por Transferência de Hidrogénio.....	20
1.6. Hidroformilação Enantiosselectiva.....	24
1.6.1. Mecanismo da Hidroformilação.....	25
1.6.2. Factores que Influenciam a Selectividade.....	26
1.7. Hidroboração Catalítica.....	32
1.7.1. Considerações Mecanísticas.....	33
1.7.2. Hidroboração Enantiosselectiva.....	35
1.8. Oxidação Enantiosselectiva de Tioéteres.....	37

<b>Capítulo 2: Síntese de Ligandos Difosfínicos Quirais</b> .....	43
2.1. Síntese de Ligandos Estruturalmente Análogos ao DIOP.....	44
2.1.1. Síntese de ( <i>R, R</i> )-1,4- <i>bis</i> (difenilfosfino)-2,3-di- -hidroxibutano.....	44
2.1.2. Síntese de ( <i>R, R</i> )-2,3-Dibenziloxi-1,4- <i>bis</i> (difenil- fosfino)butano.....	50
2.2. Síntese de Difosfinas Pirrolidínicas.....	53
2.2.1. Tentativa de Síntese de ( <i>R, R</i> )- <i>N</i> -Fenil-3,4- <i>bis</i> - (difenilfosfino)pirrolidina.....	54
2.2.2. Síntese de ( <i>R, R</i> )- <i>N</i> -Benzil-3,4- <i>bis</i> (difenil- fosfino)pirrolidina.....	60
2.3. Síntese de 1,2- <i>bis</i> [(difenilfosfino)metil]benzeno.....	66
2.4. Conclusões.....	10
<b>Capítulo 3: Hidrogenação Enantiosseletiva de Olefinas   Proquirais Funcionalizadas</b> .....	68
3.1. Redução por Transferência de Hidrogénio Catalisada por Complexos de Rh(I) de Difosfinas Quirais.....	70
3.2. Redução com Hidrogénio Molecular Catalisada por Complexos de Rh(I) de Difosfinas Quirais.....	85
3.3. Conclusões.....	93
<b>Capítulo 4: Reacções de Hidroformilação Enantiosseletiva   do Estireno</b> .....	97
<b>Capítulo 5: Reacções Catalíticas de Hidroboração   Enantiosseletiva</b> .....	107
<b>Capítulo 6: Reacções de Oxidação Enantiosseletiva de   Tioéteres</b> .....	112
6.1. Preparação de Aductos de Peróxido de Hidrogénio de Difosfinas Quirais.....	113

---

6.2. Reacções de Oxidação Enantiosselectiva de Tioéteres.....	114
6.3. Conclusões.....	120
<i>Capítulo 7: Secção Experimental</i> .....	122
7.1. Aparelhagem.....	122
7.2. Purificação e Secagem de Solventes e Reagente.....	125
7.3. Sínteses Referentes ao Capítulo 2.....	127
7.4. Sínteses Referentes ao Capítulo 3.....	144
7.5. Sínteses Referentes ao Capítulo 4.....	149
7.6. Sínteses Referentes ao Capítulo 5.....	150
7.7. Sínteses Referentes ao Capítulo 6.....	152
<i>Referências</i> .....	158

## RESUMO

O plano de estudos proposto para o trabalho que deu origem à presente dissertação tinha como objectivo o estudo de reacções de redução enantioselectiva de olefinas proquirais na presença de catalisadores quirais.

O estudo de processos catalíticos enantioselectivos envolvia a preparação dos próprios catalisadores. Assim uma primeira parte do nosso trabalho consistiu no desenvolvimento de sequências sintéticas para a obtenção de alguns ligandos quirais. Escolhemos o ácido-(*L*)-tartárico como reagente de partida para a síntese dos ligandos quirais que preparámos. Partindo deste reagente foram sintetizadas as difosfinas DIOP, DIOP-diol, DIOP-bz e DEGUPHOS.

O DIOP-diol e DIOP-bz são ligandos novos para os quais desenvolvemos sequências sintéticas eficientes. O DIOP e DEGUPHOS eram ligandos conhecidos, mas procedemos a modificações dos processos sintéticos de forma a torná-los mais eficientes.

Os complexos de Rh(I) dos ligandos por nós preparados, foram utilizados, em conjunto com outros, em estudos de catálise enantioselectiva de reacções de hidrogenação, por transferência de hidrogénio ou com com hidrogénio molecular e ainda em reacções de hidroformilação e de hidroboração.

Os aductos de peróxido de hidrogénio das difosfinas DIOP e DIOP-diol foram também utilizadas em estudos de oxidação enantioselectiva de tioéteres.

Nos nossos estudos de hidrogenação por transferência procedemos a uma análise comparativa da actividade e enantioselectividade de ligandos difosfínicos quirais e aquirais que formam quelatos de cinco, seis e sete átomos com o centro metálico. Estudámos dois sistemas de redução, um constituído por ácido fórmico/formato de sódio/90-120°C e outro constituído por ácido fórmico/trietilamina/DMSO/28-40°C. Observámos diferenças de reactividade e

selectividade nos dois sistemas em função da dimensão do quelato formado entre o ligando e o centro metálico. No caso de ligandos que formam quelatos de seis e sete átomos, verificámos que a utilização de dimetilsulfóxido como solvente activa o catalisador para a adição oxidativa do ácido fórmico, permitindo que as reduções ocorram a temperatura ambiente. No caso dos ligandos que formam quelatos com cinco átomos o catalisador só é activo a temperatura mais elevada.

Nestas reacções de redução por transferência de hidrogénio os complexos de Rh(I) do DEGUPHOS e BDPP foram os que deram origem a produtos com excessos enantioméricos mais elevados, designadamente de 91 e 92% na redução do ácido  $\alpha$ -acetamidocinâmico. Estes resultados foram conseguidos com o sistema dador ácido fórmico/formato de sódio a uma temperatura de 90°C. Não sendo o complexo de Rh(I) do DEGUPHOS activo a temperatura ambiente, consegue contudo a uma temperatura elevada, resultados de ee que são da mesma ordem de grandeza dos melhores resultados descritos com complexos activos à temperatura ambiente.

Os estudos paralelos de hidrogenação com hidrogénio molecular que realizámos permitiram-nos comparar a indução de quiralidade pelas difosfinas estudadas nos dois processos. Com o DIOP-diol obtivemos o mesmo valor de ee na redução do ácido  $\alpha$ -acetamidocinâmico em ambos os processos. Com DEGUPHOS, o valor de ee de 91% obtido na transferência foi superior ao conseguido com hidrogénio molecular, 81%. O DIOP dá origem a ee superiores na hidrogenação com hidrogénio molecular (81% vs. 50%).

Estudámos a hidroformilação do estireno com complexos de Rh(I) de difosfinas quirais e aquirais de forma a analisar a relação entre a regioselectividade e enantioselectividade das reacções e o ângulo de ataque ("bite angle",  $\beta_N$ ) do ligando. Verificámos, efectivamente, que difosfinas com  $\beta_N$  semelhantes deram origem a relações de aldeído ramificado/aldeído linear muito semelhantes. Concluímos que tanto esta relação como a enantioselectividade observada para os aldeídos ramificados são afectadas por variações na estrutura do ligando tais como a presença de ciclos ou substituintes no esqueleto carbonado do ligando.

Os estudos de hidroboração realizados envolveram a catálise por complexos

catiónicos de Rh(I) e várias difosfinas quirais e aquirais com o fim de relacionar o tipo de difosfina com a regioselectividade e enantioselectividade da reacção. Embora sendo só um estudo preliminar, permitiu-nos estabelecer quais os parâmetros que poderão contribuir para um sistema de oxidação quiral mais eficiente.

Tirando partido do DIOP e DIOP-diol, que tínhamos sintetizado, preparámos os respectivos aductos de peróxido de hidrogénio e ensaiámos a sua utilização na oxidação de tioanisol. O nosso estudo mostrou estarmos perante um método que permite uma oxidação selectiva a sulfóxido. O método não evidenciou grande interesse para a síntese enantioselectiva de sulfóxidos, pois conduziu a produtos com excessos enantioméricos baixos.

## REFERÊNCIAS

- 1 Japp, F. R. *Nature* **1898**, *58*, 452.
- 2 Morrison, J. D.; Mosher, H. S. "Asymmetric Organic Reactions", American Chemical Society: Washington, D. C., 1976, cap. 1.
- 3 Kortüm, G. *Sammlung Chimie und Chemische Technologie* **1932**, *10*, citado na ref. 2.
- 4 Doering, W.; Young, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 631.
- 5 Jackman, L. M.; Mills, J. A.; Shannon, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4814.
- 6 a) Vavon, G.; Angelo, B. *C. R. Acad. Sci.* **1947**, *224*, 1435; b) Vavon, G.; Rivière, C.; Angelo, B. *C. R. Acad. Sci.* **1946**, *222*, 959.
- 7 a) Mosher, H. S.; La Combe, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3994; b) Mosher, H. S.; La Combe, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4991.
- 8 Prelog, V. *Helv. Chim. Acta* **1953**, *36*, 308.
- 9 a) Cram, D. J.; Abd Elhafez, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5828; b) Cram, D. J.; Abd Elhafez, F. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5851.
- 10 Kagan, H. B. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, 846.
- 11 Crosby, J. *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4789.
- 12 Kotha, S. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3639.
- 13 Tombo, J. M. R.; Bellus, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1193.
- 14 Thall, E. *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 481.
- 15 Botteghi, C.; Paganelli, S.; Schionato, A.; Marchetti, M. *Chirality* **1991**, *3*, 355.
- 16 Sheldon, R. *Chem. Ind. (London)* **1990**, 212.
- 17 Brown, J. M.; Fleet, G. W. J.; Davies, S. G.; Pratt, A. J. *Chem. Br.* **1989**, 259.



- 18 Blaser, H. U. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 935.
- 19 Fleet, G. W. J. *Chem. Br.* **1989**, 287.
- 20 Agbossou, F.; Carpentier, J. F.; Mortreux, A. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485.
- 21 Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. *J. Mol. Catal. A* **1995**, *104*, 17.
- 22 Berrisford, D. J.; Bolm, C.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059.
- 23 Gladiali, S.; Bayón, J. C.; Claver, C. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1453.
- 24 "Catalytic Asymmetric Synthesis", Ojima, I., (ed), VCH Publishers: New York, **1993**.
- 25 Zassinovich, G.; Mestroni, G. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051.
- 26 Brown, J. M. *Nature* **1991**, *350*, 191.
- 27 Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1179.
- 28 Blystone, S. L. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1663.
- 29 Brown, J. M. *Chem. Br.* **1989**, 276.
- 30 Consiglio, G.; Waymouth, R. M. *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 257.
- 31 Noyori, R. *Chem. Soc. Rev.* **1989**, *18*, 187.
- 32 Ojima, I.; Clos, N.; Bastos, C. *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6901.
- 33 Brunner, H. *Synthesis* **1988**, 645.
- 34 Brown, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 190.
- 35 Chaloner, P. A. "Handbook of Coordination Catalysis in Organic Chemistry", Butterworths: London, **1986**, cap. 2.
- 36 Ojima, I. *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 99.
- 37 Knowles, W. S. *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106.
- 38 Maugh, T. H. *Science* **1983**, *221*, 351.
- 39 Pino, P.; Consiglio, G. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1781.
- 40 Caplar, V.; Comisso, G.; Sunjic, V. *Synthesis* **1981**, 85.
- 41 James, B. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 319.
- 42 Kagan, H. B.; Fiaud, J. C. *Top. Stereochem.* **1978**, *10*, 175.
- 43 Morrison, J. D.; Masler, W. F.; Neuberg, M. K. *Adv. Catal.* **1976**, *25*, 81.

- 44 Bogdanovic, B. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1973, 12, 954.
- 45 Markó, L.; Heil, B. *Catal. Rev.* 1973, 8, 269.
- 46 Wills, M. *Chem. Soc. Rev.* 1995, 177.
- 47 Koga, K. *Pure Appl. Chem.* 1994, 66, 1487.
- 48 Kagan, H. B.; Rebiere, F. *Synlett* 1990, 643.
- 49 Matteson, D. S. *Synthesis* 1986, 973.
- 50 Mikolajczyk, M.; Drabowicz, J. *Top. Stereochem.* 1982, 13, 333.
- 51 Seebach, D.; Sting, A. R.; Hoffmann, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996, 35, 2709.
- 52 Valentine Jr., D.; Scott, J. W. *Synthesis* 1978, 329.
- 53 Sawamura, M.; Ito, Y. *Chem. Rev.* 1992, 92, 857.
- 54 Davies, S. G. *Chem. Br.* 1989, 268.
- 55 Procter, G. "Asymmetric Synthesis", Oxford University Press: Oxford, 1996.
- 56 Whitesell, J. K. *Chem. Rev.* 1992, 92, 953.
- 57 Köll, P.; Lützen, A. *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, 7, 637.
- 58 Huber, P.; Bratovanov, S.; Bienz, S.; Syltatk, C.; Pietzsch, M. *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, 7, 69.
- 59 Chan, T. H.; Wang, D. *Chem. Rev.* 1992, 92, 995.
- 60 Ghosh, A. K.; Mathivanan, P. *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, 7, 375.
- 61 Cativiela, C.; Diaz-de-Villegas, M. D.; Gálvez, J. A. *Tetrahedron: Asymmetry* 1996, 7, 529.
- 62 Brown, J. M.; Davies, S. G. *Nature* 1989, 342, 631.
- 63 Brunner, H. *J. Organomet. Chem.* 1986, 300, 39.
- 64 Blaser, H. U. *Tetrahedron: Asymmetry* 1991, 2, 843.
- 65 Fish, M. J.; Ollis, D. F. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 1978, 18, 259.
- 66 Horner, L.; Siegel, H.; Büthe, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1968, 7, 942.
- 67 Knowles, W. S.; Sabacky, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1968, 1445.
- 68 Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1971, 481.
- 69 Kagan, H. B.; Dang, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 6429.
- 70 Knowles, W. S.; Sabacky, M. J.; Vineyard, B. D.; Weinkauff, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1975, 97, 2567.

- 71 Fryzuk, M. D.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6262.
- 72 Fryzuk, M. D.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5491.
- 73 Brunner, H.; Pieronczyk, W.; Schönhammer, B.; Streng, K.; Bernal, I.; Korp, J. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1137.
- 74 Achiwa, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 8265.
- 75 Ojima, I.; Yoda, N. *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1051.
- 76 Nagel, U.; Kinzel, E.; Andrade, J.; Prescher, G. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3326.
- 77 Mac Neil, P. A.; Roberts, N. K.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2273.
- 78 a) Takaya, H.; Mashima, K.; Koyano, K. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629; b) Takaya, H.; Akutagawa, S.; Noyori, R. *Org. Synth.* **1988**, *67*, 20.
- 79 Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Herdtweck, E.; Kiprof, P. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4271.
- 80 Burk, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518.
- 81 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. Jpn.* **1980**, *53*, 1138.
- 82 a) Yatagai, M.; Zama, M.; Yamagishi, T.; Hida, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 739; b) Yatagai, M.; Yamagishi, T.; Hida, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 823.
- 83 Kündig, E. P.; Dupré, C.; Bourdin, B.; Cunningham Jr., A.; Pons, D. *Helv. Chim. Acta* **1994**, *77*, 421.
- 84 Fiorini, M.; Giongo, G. M. *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 303.
- 85 Cesarotti, E.; Chiesa, A.; Ciani, G.; Sironi, A. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, 79.
- 86 Miyano, S.; Nawa, M.; Mori, A.; Hashimoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2171.
- 87 Döbler, C.; Schmidt, U.; Krause, H. W.; Kreuzfeld, H. J.; Michalik, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 385.

- 88 Sakai, N.; Mano, S.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7033.
- 89 Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Takehara, J.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562.
- 90 Oda, T.; Irie, R.; Katsuki, T.; Okawa, H. *Synlett*, **1992**, 641.
- 91 Buschmann, H.; Scharf, H. D.; Hoffmann, N.; Esser, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 477.
- 92 Brunner, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897.
- 93 Takaya, H.; Ohta, T.; Noyori, R. em ref. 24, cap. 1.
- 94 Pavlov, V. A.; Klabunovskii, E. I.; Struchkov, Y. T.; Voloboev, A. A.; Yanovsky, A. I. *J. Mol. Catal.* **1988**, *44*, 217.
- 95 Corey, E. J.; Bailar, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2620.
- 96 Beattie, J. K. *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 253.
- 97 Karim, A.; Mortreux, A.; Petit, F. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *312*, 375.
- 98 Onuma, K.; Ito, T.; Nakamura, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2016.
- 99 Kashiwabara, K.; Hanaki, K.; Fujita, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 2275.
- 100 Glaser, R.; Geresh, S.; Twaik, M. *Isr. J. Chem.* **1980**, *20*, 102.
- 101 Brieger, G.; Nestrick, T. J. *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567.
- 102 Johnstone, R. A. W.; Wilby, A. H.; Entwistle, I. D. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129.
- 103 Landis, C. R.; Halpern, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1746.
- 104 Chan, A. S. C.; Pluth, J. J.; Halpern, J. *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, L477.
- 105 Halpern, J. *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 99.
- 106 Brown, J. M.; Chaloner, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3040.
- 107 Brown, J. M.; Chaloner, P. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 613.
- 108 Osborn, J. A.; Jardine, F. H.; Young, J. F.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711.
- 109 Holz, J.; Börner, A.; Kless, A.; Borns, S.; Trinkhaus, S.; Selke, R.; Heller, D. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 1973.

- 110 Börner, A.; Ward, J.; Kortus, K.; Kagan, H. B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 2219.
- 111 Aviron-Violet, P.; ColleUille, Y.; Varagnat, J. *J. Mol. Catal.* **1979**, *5*, 41.
- 112 Brunet, J. J.; Hajouji, H.; Ndjanga, J. C.; Neibecker, D. *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, L21.
- 113 Börner, A.; Kadyrov, R.; Michalik, M.; Heller, D. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *470*, 237.
- 114 Morimoto, T.; Nakajima, N.; Achiwa, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 23.
- 115 Holz, J.; Kless, A.; Börner, A. *Synlett* **1996**, 267.
- 116 Nagel, U. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 435.
- 117 Nagel, U.; Kinzel, E. *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1731.
- 118 Nagel, U.; Krink, T. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 309.
- 119 Nagel, U.; Krink, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1052.
- 120 Nagel, U.; Krink, T. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1091.
- 121 Nagel, U.; Bublewitz, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061.
- 122 Nagel, U.; Rieger, B.; Bublewitz, A. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 223.
- 123 Nagel, U.; Rieger, B. *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1123.
- 124 Morimoto, T.; Nakajima, N.; Achiwa, K. *Synlett* **1995**, 748.
- 125 Noyori, R.; Ohta, M.; Hsiao, Y.; Kitamura, M.; Ohta, T.; Takaya, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117.
- 126 Ohta, T.; Takaya, H.; Kitamura, M.; Nagai, K.; Noyori, R. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3174.
- 127 Ohta, T.; Ikegami, H.; Miyake, T.; Takaya, H. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 169.
- 128 Hayashi, T.; Mise, T.; Mitachi, S.; Yamamoto, K.; Kumada, M. *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1133.
- 129 Hayashi, T.; Kawamura, N.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7876.
- 130 Kuwano, R.; Sawamura, M.; Ito, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2521.

- 131 Dickson, R. S. "Homogeneous Catalysis with Compounds of Rhodium and Iridium", D. Reidel Publishing Co.: Dordrecht, 1985, cap. 3.
- 132 Halpern, J. *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 11.
- 133 Brown, J. M.; Chaloner, P. A.; Morris, G. A. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 664.
- 134 Ojima, I.; Kogure, T.; Yoda, N. *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4728.
- 135 Sinou, D. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2987.
- 136 Knoevenagel, E.; Bergdolt, B. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 2857.
- 137 Wieland, H. *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 484.
- 138 Pavlov, G. S.; Zelinski, N. D. *Chem. Ber.* **1933**, *66*, 1420.
- 139 Corson, B. B.; Ipatieff, V. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1056.
- 140 Braude, E. A.; Linstead, R. P.; Jackman, A. M.; Mitchell, P. W.; Wooldridge, K. R. H. *Nature* **1952**, *169*, 100.
- 141 Ram, S.; Ehrenkauf, R. E. *Synthesis* **1988**, 91.
- 142 Sivanandajiah, K. M.; Gurusiddappa, S.; Gowda, D. C. *Ind. J. Chem. Sect. B* **1985**, *24*, 1185.
- 143 Kikugawa, Y.; Kashimura, M. *Synthesis* **1982**, 785.
- 144 Wiener, H.; Blum, J.; Sasson, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4481.
- 145 Rajagopal, S.; Spatola, A. F. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1347.
- 146 Weiner, H.; Blum, J.; Sasson, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6145.
- 147 Rao, V. S.; Perlin, A. S. *Carbohydr. Res.* **1980**, *83*, 175.
- 148 El Amin, B.; Anantharamaiah, G. M.; Royer, G. P.; Means, G. E. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3442.
- 149 Nishiguchi, T.; Imai, H.; Hirose, Y.; Fukuzumi, K. *J. Catal.* **1976**, 249.
- 150 Khai, B. T.; Arcelli, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, C63.
- 151 Helquist, P. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1913.
- 152 Tani, K.; Ono, N.; Okamoto, S.; Sato, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 386.
- 153 Strauss, S. H.; Whitmire, K. H.; Shriver, D. F. *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, C59.

- 154 Vol'pin, M. E.; Kukolev, V. P.; Chernyshev, V. O.; Kolomnikov, I. S. *Tetrahedron Lett.* **1971**, 4435.
- 155 Blum, J.; Sasson, Y.; Iflah, S. *Tetrahedron Lett.* **1972**, 1015.
- 156 Azran, J.; Buchman, O. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1925.
- 157 Azran, J.; Buchman, O.; Orchin, M.; Blum, J. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1327.
- 158 Ohkubo, K.; Terada, I.; Yoshinaga, K. *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1979**, 15, 421.
- 159 Brunner, H.; Graf, E.; Leitner, W.; Wutz, K. *Synthesis* **1989**, 743.
- 160 Brunner, H.; Leitner, W. *J. Organomet. Chem.* **1990**, 387, 209.
- 161 Leitner, W.; Brown, J. M.; Brunner, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 152.
- 162 Brown, J. M.; Brunner, H.; Leitner, W.; Rose, M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 331.
- 163 Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Uematsu, N.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2521.
- 164 Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashiguchi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4916.
- 165 Takehara, J.; Hashiguchi, S.; Fujii, A.; Inoue, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1996**, 233.
- 166 Noyori, R.; Hashiguchi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 97.
- 167 Langer, T.; Helmchen, G. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 1381.
- 168 Püntener, K.; Schwink, L.; Knochel, P. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 8165.
- 169 Saburi, M.; Ohnuki, M.; Ogasawara, M.; Takahashi, T.; Uchida, Y. *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5783.
- 170 Bianchi, M.; Matteoli, U.; Menchi, G.; Frediani, P.; Pratesi, S.; Piacenti, F. *J. Organomet. Chem.* **1980**, 198, 73.
- 171 Yoshinaga, K.; Kito, T.; Ohkubo, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 1786.
- 172 Spogliarich, R.; Kaspar, J.; Graziani, M.; Morandini, F.; Piccolo, O. *J. Catal.* **1985**, 94, 292.
- 173 Spogliarich, R.; Kaspar, J.; Graziani, M.; Morandini, F. *J. Organomet. Chem.* **1986**, 306, 407.
- 174 Brunner, H.; Kunz, M. *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2868.

- 175 Brunner, H.; Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1180.
- 176 Sasson, Y.; Blum, J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1887.
- 177 Brune, H. A.; Unsin, J.; Hemmer, R.; Reichhardt, M. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 335.
- 178 a) Roelen, O. Patente Alemã 849,548 (1938); b) Roelen, O. Patente E. U. A. 2,317,066 (1943).
- 179 Botteghi, C.; Consiglio, G.; Pino, P. *Chimia*, **1972**, *26*, 141.
- 180 Pruet, R. L. *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 1.
- 181 Consiglio, G. em ref. 24, cap. 5.
- 182 ref. 35, cap. 3.
- 183 Heck, R. F.; Breslow, D. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
- 184 Brown, J. M.; Kent, A. G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1597.
- 185 Hughes, O. R.; Unruh, J. D. *J. Mol. Catal.* **1981**, *12*, 71.
- 186 Tolman, C. H. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- 187 Pruet, R. L.; Smith, J. A. *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 327.
- 188 Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney Jr., J. A.; Powell, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- 189 Casey, C. P.; Petrovich, L. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6007.
- 190 Casey, C. P.; Whiteker, G. T. *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299.
- 191 van Leeuwen, P. W. N. M.; Buisman, G. J. H.; van Rooy, A.; Kamer, P. C. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1994**, *113*, 61.
- 192 Tolman, C. A.; Seidel, W. C.; Gosser, L. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 53.
- 193 Yamamoto, K.; Momose, S.; Funahashi, M.; Ebata, S.; Ohmura, H.; Komatsu, H.; Miyazawa, M. *Chem. Lett.* **1994**, 189.
- 194 Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
- 195 Consiglio, G.; Morandini, F.; Scalone, M.; Pino, P. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *279*, 193.
- 196 Sakai, N.; Nozaki, K.; Mashima, K.; Takaya, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *3*, 583.
- 197 Babin, J. E.; Whiteker, G. T. Patente E. U. A. 911,581 (1992).



- 198 Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 395.
- 199 Higashizima, T.; Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2023.
- 200 Nanno, T.; Sakai, N.; Nozaki, K.; Takaya, H. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 2583.
- 201 Botteghi, C.; Cazzolato, L.; Marchetti, M.; Paganelli, S. *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 6612.
- 202 Kless, A.; Holz, J.; Heller, D.; Kadyrov, R.; Selke, R.; Fischer, C.; Börner, A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 33.
- 203 Zhang, J.; Lou, B.; Guo, G.; Dai, L. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1670.
- 204 Männig, D.; Nöth, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 878.
- 205 Brown, H. C.; Gupta, S. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1816.
- 206 Brown, H. C.; Chandrasekharan, J. *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 5080.
- 207 Lane, C. F.; Kabalka, G. W. *Tetrahedron* **1976**, 32, 981.
- 208 Evans, D. A.; Fu, G. C.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6671.
- 209 Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Kook, A. M. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2949.
- 210 Evans, D. A.; Fu, G. C.; Anderson, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6679.
- 211 Evans, D. A.; Fu, G. C. *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2280.
- 212 Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Westcott, S. A.; Marder, T. B.; Baker, R. T.; Calabrese, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9350.
- 213 Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 3426.
- 214 Hayashi, T.; Matsumoto, Y.; Ito, Y. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 601.
- 215 Evans, D. A.; Fu, G. C.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6917.
- 216 Burgess, K.; Ohlmeyer, M. J. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 5178.
- 217 Sato, M.; Miyaura, N.; Suzuki, A. *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 231.
- 218 Burgess, K.; van der Donk, W. A.; Ohlmeyer, M. J. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 613.

- 219 Brown, J. M.; Hulmes, D. I.; Layzell, T. P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1673.
- 220 Valk, J. M.; Whitlock, G. A.; Layzell, T. P.; Brown, J. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2593.
- 221 Schnyder, A.; Hintermann, L.; Togni, A. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 931.
- 222 Kagan, H. B. em referência 24, capítulo 4.
- 223 Posner, G. H. *Acc. Chem. Res.* **1987**, *20*, 72.
- 224 Solladié, G. *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1699.
- 225 Griffiths, S. L.; Marcos, C. F.; Perrio, S.; Saberi, S. P.; Thomas, S. E.; Tustin, G. J.; Wierzchleyski, A. T. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1565.
- 226 Hua, D. H.; Bharathi, S. N.; Tokusagawa, F.; Tsujimoto, A.; Panangadan, J. A. K.; Hung, M. H.; Bravo, A. A.; Erpelding, A. M. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 5659.
- 227 Marino, J. P.; Bogdan, S.; Kimura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5566.
- 228 Solladié, G.; Moghadam, F. M. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 91.
- 229 Pyne, S. G.; Bloem, P.; Chapman, S. L.; Dixon, C. E.; Griffith, R. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1086.
- 230 Solladié, G. *Synthesis* **1981**, 185.
- 231 Rayner, D. R.; Gordon, A. J.; Mislow, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4854.
- 232 Oae, S.; Kise, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1416.
- 233 Kise, M.; Oae, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1421.
- 234 Kise, M.; Oae, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 1426.
- 235 Harrison, P. W. B.; Kenyon, J.; Phillips, H. *J. Chem. Soc.* **1926**, 2079.
- 236 Backer, H. J.; Keuning, K. J. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1934**, *53*, 798.
- 237 Cope, A. C.; Caress, E. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1711.
- 238 Folli, U.; Iarossi, D.; Montanari, F. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1372.
- 239 Auret, B. J.; Boyd, D. R.; Henbest, H. B. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 2374.
- 240 Burgess, K.; Henderson, I.; Ho, K. K. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1290.

- 241 a) Andersen, K. K. *Tetrahedron Lett.* **1962**, 93; b) Andersen, K. K. *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1953; c) Andersen, K. K.; Gaffield, W.; Papanikolaou, N. E.; Foley, J. W.; Perkins, R. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5637.
- 242 Rebiere, F.; Samuel, O.; Ricard, L.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 5991.
- 243 Evans, D. A.; Faul, M. M.; Colombo, L.; Bisaha, J. J.; Clardy, J.; Cherry, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5977.
- 244 Davis, F. A.; Reddy, R. T.; Weismiller, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5964.
- 245 Davis, F. A.; Reddy, R. T.; Han, W.; Carroll, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1428.
- 246 Auret, B. J.; Boyd, D. R.; Henbest, H. B.; Ross, S. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 2371.
- 247 Abushanab, E.; Reed, D.; Suzuki, F.; Sih, C. J. *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3415.
- 248 Holland, H. L.; Brown, F. M.; Larsen, B. G. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 1241.
- 249 Pasta, P.; Carrea, G.; Holland, H. L.; Dallavalle, S. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, 6, 933.
- 250 Kelly, D. R.; Knowles, C. J.; Mahdi, J. G.; Taylor, I. N.; Wright, M. A. *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 365.
- 251 a) Mayr, A.; Montanari, F.; Tramontini, M. *Gazz. Chim. Ital.* **1960**, 90, 739; b) Maccioni, A.; Montanari, F.; Secci, M.; Tramontini, M. *Tetrahedron Lett.* **1961**, 607.
- 252 a) Balenovic, K.; Bregant, N.; Francetic, D. *Tetrahedron Lett.* **1960**, 20; b) Balenovic, K.; Bregovec, I.; Francetic, D.; Monkovic, I.; Tomasic, V. *Chem. Ind. (London)* **1961**, 469.
- 253 Folli, U.; Iarossi, D.; Montanari, F.; Torre, G. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1317.
- 254 Montanari, F. *Tetrahedron Lett.* **1965**, 3367.
- 255 Pitchen, P.; Kagan, H. B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1049.

- 256 Pitchen, P.; Duñach, E.; Deshmukh, M. N.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8188.
- 257 Furia, F. D.; Modena, G.; Seraglia, R. *Synthesis*, **1984**, 325.
- 258 Kagan, H. B.; Duñach, E.; Nemecek, C.; Pitchen, P.; Samuel, O.; Zhao, S. H. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 1911.
- 259 Zhao, S. H.; Samuel, O.; Kagan, H. B. *Tetrahedron* **1987**, *43*, 5135.
- 260 Samuel, O.; Ronan, B.; Kagan, H. B. *J. Organomet. Chem.* **1989**, *370*, 43.
- 261 Diter, P.; Samuel, O.; Taudien, S.; Kagan, H. B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 549.
- 262 Brunel, J. M.; Diter, P.; Duetsch, M.; Kagan, H. B. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8086.
- 263 Brunel, J. M.; Kagan, H. B. *Synlett* **1996**, 404.
- 264 Naruta, Y.; Tani, F.; Maruyama, K. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 533.
- 265 Zhou, Q. L.; Chen, K. C.; Zhu, Z. H. *J. Mol. Catal.* **1991**, *64*, L19.
- 266 Page, P. C. B.; Heer, J. P.; Bethell, D.; Collington, E. W.; Andrews, D. M. *Synlett* **1995**, 773.
- 267 a) "*Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*", Standon, A. (ed), Interscience Publishers: New York, **1969**, vol. 19, p. 733; b) Fieser, L. F.; Fieser, M. "*Advanced Organic Chemistry*", Reinhold Publishing Corp.: London, **1961**, cap. 3.
- 268 Solomon, T. W. G. "*Organic Chemistry*", John Wiley and Sons: New York, **1988**, p. 185
- 269 "*Dictionary of Organic Compounds*", Heilbron, I.; Bunbury, H. M.; Cook, A. H.; Jones, E. R. H.; Halsall, T. G.; Pollock, J. R. A. (eds), Eyre and Spottiswoode: London, **1953**, vol. 4, p. 398.
- 270 Harm, A. M.; Knight, J. G.; Stemp, G. *Synlett* **1996**, 677.
- 271 Fernandez, A. M.; Jacob, M.; Gralak, J.; Al-Bayati, Y.; Plé, G.; Duhamel, L. *Synlett* **1995**, 431.
- 272 Jayaraman, M.; Deshmukh, A. R. A. S.; Bhawal, B. M. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 932.

- 273 Altava, B.; Burguete, M. I.; Luis, S. V.; Mayoral, J. A. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 7535.
- 274 Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
- 275 Laghmari, M.; Sinou, D.; Masdew, A.; Claver, C. *J. Organomet. Chem.* **1992**, *438*, 213.
- 276 Tóth, I.; Hanson, B. E. *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 895.
- 277 Benhamza, R.; Amrani, Y.; Sinou, D. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, C37.
- 278 Nuzzo, R. G.; Haynie, S. L.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2861.
- 279 Joó, F.; Tóth, Z. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 369.
- 280 Murrer, B. A.; Brown, J. M.; Chaloner, P. A.; Nicholson, P. N.; Parker, D. *Synthesis* **1979**, 350.
- 281 Carmack, M.; Kelley, C. J. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2171.
- 282 Seebach, D.; Kalinowski, H. O.; Bastani, B.; Crass, G.; Daum, H.; Dörr, H.; DuPreez, N. P.; Ehrig, V.; Langer, W.; Nüssler, C.; Oei, H. A.; Schmidt, M. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 301.
- 283 Feit, P. W. *J. Med. Chem.* **1964**, *7*, 14.
- 284 Mash, E. A.; Nelson, K. A.; Van Deusen, S.; Hemperly, S. B. em "Org. Synth." White, J. D. (ed), John Wiley and Sons, Inc.: New York, **1990**, vol. 68, p. 92.
- 285 Micovic, V. M.; Mihailovic, M. L. J. *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1190.
- 286 Dang, T. P.; Poulin, J. C.; Kagan, H. B. *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 105.
- 287 Dumont, W.; Poulin, J. C.; Dang, T. P.; Kagan, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295.
- 288 Baldwin, J. J.; Raab, A. W.; Mensler, K.; Arison, B. H.; McClure, D. E. *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4876.
- 289 Boeseken, J.; Derx, H. G. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1921**, *40*, 519.
- 290 Rubin, L. J.; Lardy, H. A.; Fischer, H. O. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 425.
- 291 Garner, H. K.; Lucas, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5497.

- 292 Bourson, J.; Oliveros, L. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1977**, 1241.
- 293 Huet, F.; Lechevallier, A.; Pellet, M.; Conia, J. M. *Synthesis* **1978**, 63.
- 294 O'Gorman, J. M.; Lucas, H. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5489.
- 295 a) Deschenaux, R.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2299; b) Zhang, S. Q.; Zhang, S. Y.; Feng, R. *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 173.
- 296 Nemoto, H.; Takamatsu, S.; Yamamoto, Y. *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 1321.
- 297 Cunningham Jr., A. F.; Kündig, E. P. *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1823.
- 298 Nagel, U.; Rieger, B. *Organometallics* **1989**, 8, 1534.
- 299 Bourson, J.; Oliveros, L. *J. Organomet. Chem.* **1982**, 229, 77.
- 300 Barrow, F.; Atkinson, R. G. *J. Chem. Soc.* **1939**, 638.
- 301 a) Brown, H. C.; Heim, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3566; b) Brown, H. C.; Heim, P. *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 912.
- 302 Hargreaves, M. K.; Pritchard, J. G.; Dave, H. R. *Chem. Rev.* **1970**, 70, 439.
- 303 Brown, W. G. em "*Organic Reactions*", Adams, R. (ed), John Wiley and Sons: New York, **1951**, vol. 6, p. 469.
- 304 Johnstone, R. A. W. em "*Comprehensive Organic Synthesis*", Fleming, I. (ed), Pergamon Press: Oxford, **1991**, cap. 1.11, p. 259.
- 305 Weygand, F.; Eberhardt, G.; Linden, H.; Schäfer, F.; Eigen, I. *Angew. Chem.* **1953**, 65, 525.
- 306 Schreiber, K. C.; Fernandez, V. P. *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1744.
- 307 Roberts, J. J.; Ross, W. C. J. *J. Chem. Soc.* **1952**, 4288.
- 308 Echavarren, A. M.; Stille, J. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5478.
- 309 Camalli, M.; Caruso, F.; Chaloupka, S.; Leber, E. M.; Rimmi, H.; Venanzi, L. M. *Helv. Chim. Acta* **1990**, 73, 2263.
- 310 Rocha Gonçalves, A. M. D'A.; Bayón, J. C.; Pereira, M. M.; Serra, M. E. S.; Pereira, J. P. R. artigo submetido para publicação em *J. Organomet. Chem.*
- 311 James, B. R.; Mahajan, D. *J. Organomet. Chem.* **1985**, 279, 31.
- 312 Olmstead, M. M.; Lee, C. L.; Balch, A. L. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2712.
- 313 Keiter, R. L.; Brodack, J. W.; Borger, R. D.; Cary, L. W. *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1256.

- 314 Ball, R. G.; James, B. R.; Mahajan, D.; Trotter, J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 254.
- 315 Pignolet, L. H.; Doughty, D. H.; Nowicki, S. C.; Anderson, M. P.; Casalnuovo, A. L. *J. Organomet. Chem.* **1980**, *202*, 211.
- 316 James, B. R.; Mahajan, D. *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 180.
- 317 Sanger, A. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 120.
- 318 Reichardt, C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", VCH: Weinheim, **1990**, caps. 2 e 7.
- 319 Marcus, Y. "Ion Solvation", John Wiley and Sons: New York, **1985**, caps. 3 e 6.
- 320 Burgemeister, T.; Kastner, F.; Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 739.
- 321 Kubiak, C. P.; Woodcock, C.; Eisenberg, R. *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2119.
- 322 Yoshida, T.; Thorn, D. L.; Okano, T.; Ibers, J. A.; Otsuka, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4212.
- 323 Kagan, H. B. *Pure Appl. Chem.* **1975**, *43*, 401.
- 324 Morimoto, T.; Chiba, M.; Achiwa, K. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4755.
- 325 Ward, J.; Börner, A.; Kagan, H. B. *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 849.
- 326 Börner, A.; Ward, J.; Ruth, W.; Holz, J.; Kless, A.; Heller, D.; Kagan, H. B. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 10419.
- 327 Brunner, H.; Pieronczyk, W.; Schönhammer, B.; Streng, K.; Bernal, I.; Korp, J. *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1137.
- 328 Brunner, H.; Pieronczyk, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 620.
- 329 Amma, J. P.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 468.
- 330 Brown, J. M.; Parker, D. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2722.
- 331 Hayashi, T.; Kawamura, N.; Ito, Y. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5969.
- 332 Hayashi, T.; Kawamura, N.; Ito, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7876.
- 333 Ojima, I. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1011.
- 334 van Rooy, A.; Orij, E. N.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Organometallics* **1995**, *14*, 34.

- 335 Hayashi, T.; Tanaka, M.; Ikeda, Y.; Ogata, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 2605.
- 336 a) Ball, R. G.; James, B. R.; Mahajan, D.; Trotter, J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 254; b) Ball, R. G.; James, B. R.; Trotter, J. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 261.
- 337 Battaglia, L. P.; Delledonne, D.; Nardelli, M.; Pelizzi, C.; Predieria, G.; Chiusoli, G. P. *J. Organomet. Chem.* **1987**, *330*, 101.
- 338 Hayashi, T.; Kawabata, Y.; Isoyama, T.; Ogata, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 3438.
- 339 Abu-Gnim, C.; Amer, I. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 115.
- 340 "New Syntheses with Carbon Monoxide", Falbe, J. (ed). Springer-Verlag: New York, **1980**, cap. 1.
- 341 Basoli, C.; Botteghi, C.; Cabras, M. A.; Chelucci, G.; Marchetti, M. *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C20.
- 342 Tanaka, M.; Hayashi, T.; Ogata, I. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 2351.
- 343 Temple, R. D.; Tsuno, Y.; Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2495.
- 344 Lu, C. S.; Hughes, E. W.; Giguère, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 1507.
- 345 Oswald, A. A.; Guertin, D. L. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 651.
- 346 Jones, D. P.; Griffith, W. P. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2526.
- 347 Pereira, M. M. *Tese de Doutorado* Universidade de Coimbra, **1991**.
- 348 Fortes, A. G. *Tese de Doutorado* Universidade de Liverpool, **1993**.
- 349 "Peroxgen Compounds in Organic Synthesis", Interox Publications.
- 350 Overberger, C. G.; Cummins, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4783.
- 351 Modena, G.; Maioli, L. *Gazz. Chim. Ital.* **1957**, *87*, 1306.
- 352 Modena, G.; Todesco, P. E. *J. Chem. Soc.* **1962**, 4920.
- 353 Mislow, K.; Simmons, T.; Melillo, J. T.; Ternay Jr., A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1452.
- 354 Yoshida, H.; Numata, T.; Oae, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 2875.
- 355 a) Herbrandson, H. F.; Dickerson Jr., R. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4102; b) Drabowicz, J.; Oae, S. *Tetrahedron* **1978**, *34*, 63.
- 356 Buist, P. H.; Marecak, D.; Holland, H. L.; Brown, F. M. *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 7.



- 357 a) Pirkle, W. H.; Beare, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 6250; b) Pirkle, W. H.; Beare, S. D.; Muntz, R. L. *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2295.
- 358 Deshmukh, M.; Duñach, E.; Juge, S.; Kagan, H. B. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3467.
- 359 "Aldrich", Catálogo de Química Fina, **1996**.
- 360 Aguiar, A. M.; Nair, M. G. R. *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 579.
- 361 Vogel, A. "*Textbook of Practical Organic Chemistry*", Longman: London, **1978**, p. 291.
- 362 Glaser, R.; Geresh, S.; Blumenfeld, J. *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 355.
- 363 Giordano, G.; Crabtree, R. H. em "*Inorg. Synth.*", Shriver, D. F. (ed), John Wiley and Sons: New York, **1979**, vol. 19, p. 218.
- 364 Uson, R.; Oro, L. A.; Cabeza, J. A. em "*Inorg. Synth.*", Kirschner (ed), John Wiley and Sons: New York, **1985**, vol. 23, p. 127.
- 365 Bayón, J. C. Universidade Autônoma de Barcelona, Espanha, comunicação particular, **1996**.
- 366 Tarbell, D. S.; Weaver, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2939.