

УДК 577.174; 547.433

ТАЛЛИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ *

A. Мак Киллоп и Э. Тейлор

В последние годы у химиков-органиков возник определенный интерес к химии таллийорганических соединений. Это вполне объяснимо, так как использование таллиевых производных вместо производных других металлов в ряде важных органических процессов часто приводит к хорошим результатам. Легкость получений таллийорганических соединений и значительное упрощение методики работы также способствует привлечению внимания синтетиков к этим веществам. В настоящем обзоре описано более 50 различных реакций с использованием таллийорганических соединений. Обзор предназначен как для химиков-синтетиков, так и для специалистов, занимающихся проблемами двойственной реакционной способности.

Библиография — 54 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1462
II. Реакции без изменения валентности	1464
III. Реакции с изменением валентности	1467

I. ВВЕДЕНИЕ

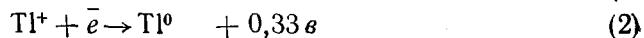
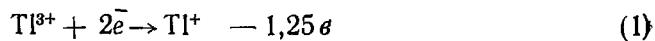
Открытие таллия в 1861 г. в отличие от открытия многих других элементов, не представило значительного события в развитии современной химии. Изучение свойств таллия и его соединений протекало довольно медленно и в течение первой половины настоящего столетия привело к относительно малоинтересным результатам. Химиком-органиком таллий рассматривался как малоизвестный токсичный металл **, таллийорганическая химия как малоинтересная и легко предсказуемая, и таллийорганические соединения в органической химии фактически не использовались. Однако эти взгляды ныне изменились в значительной степени в результате интенсивного исследования химии таллия, начатого около пяти лет назад Принстонским университетом совместно с Университетом Восточной Англии. Было открыто более 50 характерных и часто уникальных синтетических превращений, основанных на использовании таллиевых реагентов; многие из этих превращений рассмотрены в данном обзоре.

Таллий — один из элементов группы IIIБ; его электронная конфигурация (Xe) $4f^{14}$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^1$. Однако таллий отличается от других элементов группы IIIБ тем, что известны его стабильные производные, в которых он проявляет валентность как +1, так и +3. Неорганические таллиевые соединения обычно более стабильны в валентном состоянии +1, тогда как ковалентные таллийорганические соединения стабильны только в валентном состоянии +3. Из величин стандартных окислительно-восстановительных потенциалов понятна термодинамическая лег-

* Chemistry in Britain, 9, 4—11 (1973), перев. с англ. Б. Г. Санкова.

** Обсуждение токсичности таллия и рекомендуемые методики обращения с этим металлом в лаборатории см.!

кость, с которой могут происходить переходы между различными уровнями окисления, уравнения (1) и (2):



Таким образом, восстановление Tl^{III} до Tl^I является особенно благоприятным процессом, который имеет решающее значение при применении таллиевых соединений в органическом синтезе.

Вероятно, наиболее выдающейся особенностью таллия и его производных является то, что их свойства уникальны и искусно сочетают свойства соединений многих других металлов — особенно щелочных металлов, серебра, ртути и свинца. Наиболее важными свойствами таллиевых соединений, которые были использованы в синтетической работе, являются:

1. Tl^+ является относительно мягкой кислотой, которая трикоординирована с бидентатными лигандами и соединениями, содержащими кислый водород; образующиеся комплексы поэтому склонны реагировать с органическими электрофилами таким образом, что реакция идет исключительно по одному направлению.*

2. Tl^{3+} является мягким катионом и поэтому соединения TlX_3 — хорошие кислоты Льюиса. Электрофильность производных TlX_3 может значительно меняться и регулироваться изменением природы X. Поэтому могут быть, в частности, получены простые неорганические соли таллия (III) различной электрофильности для использования в качестве катализаторов реакции Фриделя — Крафтса, а также для электрофильного таллирования и окситаллирования.

3. Связь таллий — углерод очень слабая, вероятно, порядка 25—30 ккал/моль (100—130 кДж/моль) и расщепляется как в гетеролитических, так и в гомолитических условиях.

4. Термодинамическая легкость восстановления Tl^{III} до Tl^I гарантирует легкость превращения получаемых по простой методике промежуточных таллийорганических производных типа $RTlX_2$ в органические продукты и TlX .

5. Tl^{III} изоэлектронен с Hg^{II} и Pb^{IV} , а его окислительно-восстановительный потенциал лежит между их потенциалами. Поэтому, Tl^{III} действует как эффективный двухэлектронный окислитель.

Химикам-неорганикам давно известны эти разнообразные аспекты химии таллия, а эпизодические сообщения в течение прошлой половины столетия ясно показали, что в некоторых реакциях таллиевые производные исключительно эффективны как реагенты или промежуточные вещества. Но кроме ограниченной серии работ ** в 20-х годах, до наших исследований не проводилось серьезного или систематического изучения возможного применения химии таллия в органическом синтезе.

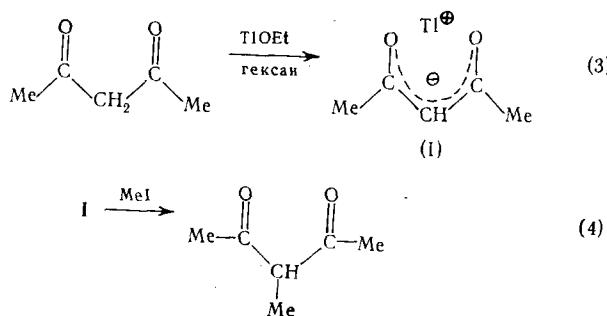
Мы попытались кратко изложить многочисленные превращения, которые могут быть эффективно и часто своеобразно осуществлены с помощью таллия и таллиевых реагентов. Так как легкий взаимопереход между различными окисленными состояниями таллия является решающим в той исключительной роли, которую он играет во многих описанных превращениях, обзор построен на основе изменений валентности, которым этот металл подвергается в процессе реакции.

* Недавно показано [(J. Hooz, J. Smith, J. Org. Chem., 37, 4200 (1972)], что алкилирование таллиевых производных β -дикарбонильных соединений не дает в ряде случаев исключительноmono-C-алкилированные продукты, а образуется смесь C- и O-продуктов (прим. перев.).

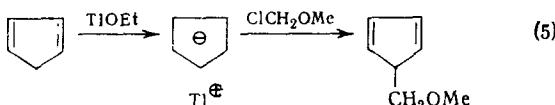
** Ссылки на основные работы см. в 1. (Прим. перев.).

II. РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

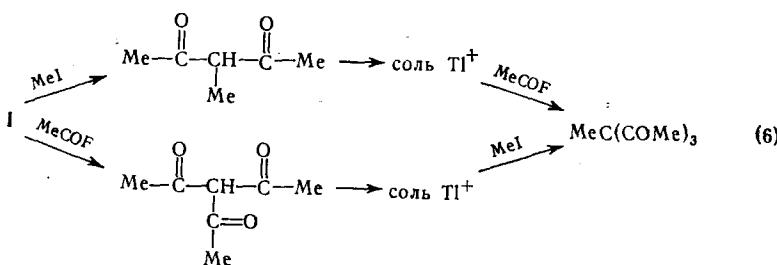
Этилат таллия (I) — густая бесцветная жидкость, которая, вследствие своей ковалентной тетрамерной структуры, растворима как в неполярных, так и в полярных органических растворителях; таким образом, он идеален для проведения основно-катализируемых реакций в гомогенном растворе. Этилат таллия (I) образует также кристаллические, не чувствительные к свету, стабильные, четко плавающиеся соли с широким кругом кислых ($pK_a < 18$) соединений. Эти соли реагируют с электрофильными реагентами и их особая полезность в органическом синтезе объясняется значительной однонаправленностью, наблюдавшейся в таких реакциях. Например, 1,3-дикарбонильные соединения в гексане количественно превращаются в соли таллия (I) [уравнение (3)], которые могут быть алкилированы алкилиодидами исключительно по углероду [уравнение (4)]*^{1,2}.



Таллиевая (I) соль циклопентадиена реагирует с метилхлорметилическим эфиром с образованием 5-замещенного циклопентадиена (не наблюдается практически никакой изомеризации в 1-алкилированный продукт, который обычно является главным продуктом алкилирования других циклопентадиенильных солей). Поэтому эта реакция [уравнение (5)] дает ключевое исходное вещество в полном синтезе шести основных простагландинов³.

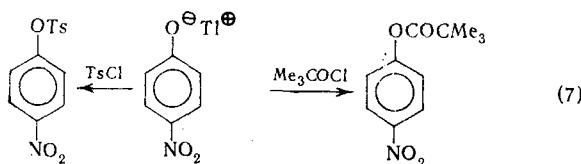


Таллиевые (I) соли 1,3-дикарбонильных соединений можно также ацилировать как только по кислородному атому, так и только по углеродному; применение этого метода для замещения исключительно по атому углерода с целью синтеза 1,1,1-триацетилэтана из ацетилацетона иллюстрируется уравнением 6²:

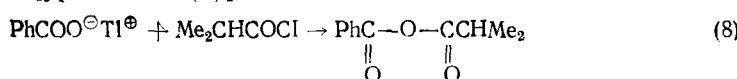


* См. сноску на стр. 1463.

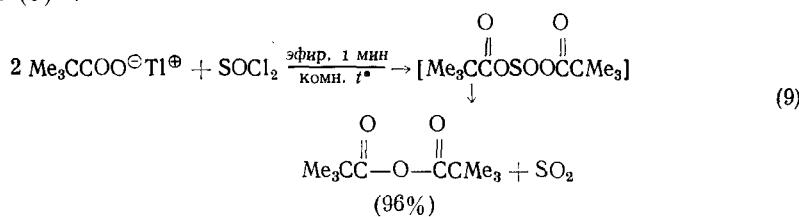
Фенолы превращаются в таллиевые (I) соли с количественным выходом обработкой этилатом Tl^+ в различных органических растворителях. Эти соли мгновенно реагируют с хлорангидридами кислот в эфирной суспензии при комнатной температуре с образованием, с количественным выходом соответствующих сложных эфиров фенолов [уравнение (7)]⁴:



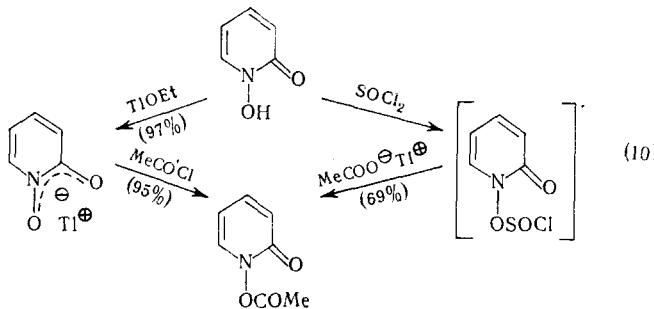
Таллиевые (I) соли карбоновых кислот можно получать аналогичным способом, а реакция их с хлорангидридами кислот, также в эфирной суспензии, дает с количественным выходом симметричные или несимметричные ангидриды [уравнение (8)]⁴:



Альтернативный и крайне простой метод синтеза симметричных ангидридов непосредственно из таллиевых (I) солей карбоновых кислот показан в уравнении (9)⁴:



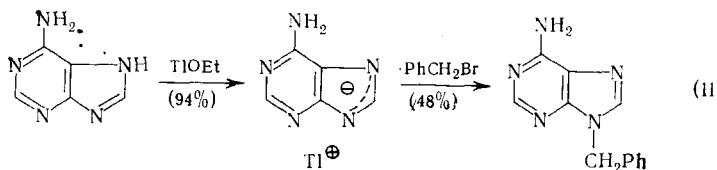
Циклические гидроксамовые кислоты образуют таллиевые (I) соли [уравнение (10)] при обработке этилатом Tl^+ ; эти соли реагируют с хлорангидридами кислот с образованием 1-ацилокси-2-(1Н)-пирилоновых эфиров, которые важны в синтезе пептидов⁵.



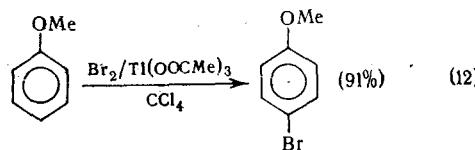
Возможен также другой вариант метода прямого превращения таллиевых (I) солей карбоновых кислот в активные сложные эфиры [уравнение (10)]; в этом последнем варианте устранена необходимость превращения кислоты в ее хлорангидрид.

Таллиевые (I) соли гетероциклических амидов, например пирилонов, хинолонов, фенантрилонов, хиназолонов и др., можно односторонне

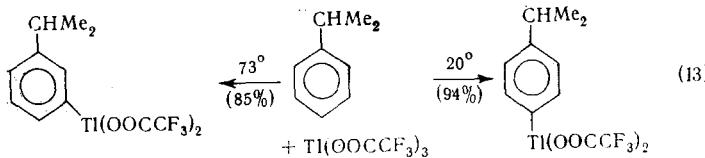
алкилировать, ацилировать, ароилировать и тозилировать⁶⁻⁹. Гетероциклические соединения, обладающие кислыми водородными атомами иных типов, также можно ввести в реакции тем же способом; так аденин алкилируется исключительно в положение 9 через таллиевую (I) соль, [уравнение (11)]; нуклеозиды могут быть получены аналогичным путем¹⁰:



В ряде важных синтетических реакций, не связанных с изменением валентности, используются производные Tl^{III} , а не Tl^I . Например, смесь ацетата Tl^{III} и Br_2 является мягким и эффективным реагентом в электрофильном ароматическом бромировании¹¹⁻¹³. Образуются чистые изомеры монобромароматических соединений [уравнение (12)]; наблюдаемую высокую степень избирательности (пара-изомеры являются практически единственными продуктами) следует объяснить большими пространственными размерами комплекса ацетата Tl^{III} с бромом и ароматическим субстратом¹²:



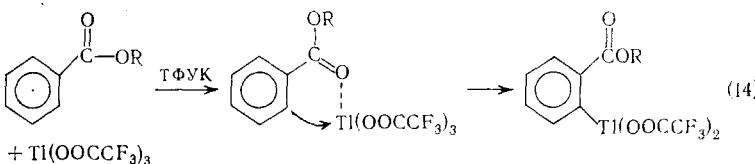
Электрофильность солей Tl^{III} и их сила как кислот Льюиса резко меняется в зависимости от природы ассоциированного аниона. Так, если ацетат Tl^{III} не реагирует при нормальных условиях с ароматическими соединениями, то трифторацетат трехвалентного таллия (ТТФА) крайне полезен для проведения быстрого электрофильного таллирования широкого круга ароматических соединений [уравнение (13)]¹⁴⁻¹⁵:



Получаемые продукты — арилталлийди (трифторацетаты), как показано ниже, являются чрезвычайно многосторонними промежуточными веществами для реакций ароматического замещения. Ароматическое таллирование является обратимой реакцией электрофильного замещения со средней величиной энергии активации (27 ккал/моль или 113 кДж/моль) и с исключительно высокими стерическими требованиями. Следствием последней особенности является значительное предпочтение замещения в пара-положение [уравнение (13)], тогда как результатом первой особенности является тот факт, что в равновесных условиях преобладает мета-замещение за счет кинетически предпочтительных орто- и пара-

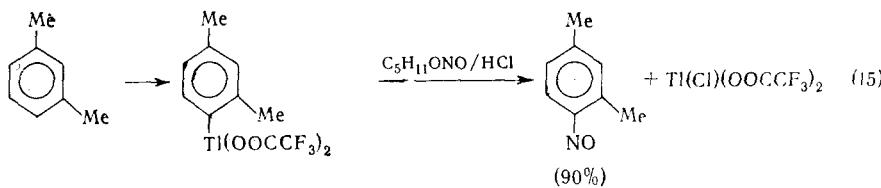
замещений. Так, таллирование кумола при 20° дает пара-изомер, а при 73°, т. е. температуре кипения трифторуксусной кислоты (ТФУК) — растворителя, применяемого в этих реакциях, — дает мета-изомер^{16, 17}.

На ориентацию входящей таллиевой группы также могут очень сильно влиять заместители в ароматическом кольце, которые способны к комплексообразованию с таким электрофилом, как ТТФА¹⁷. Например, бензойная кислота и ее производные дают почти исключительно орто-замещенные продукты [уравнение (14)]; это сильное обращение нормальных правил ориентации — орто-замещение при мета-направляющем заместителе — является следствием внутримолекулярной передачи таллиевого электрофилла в орто-положение через промежуточный субстрато-электрофильный комплекс:



Так как таллиевый заместитель в этих арилтальлиидах (трифторацетатах) может быть замещен другими группами (см. ниже), последовательные процессы таллирования с последующим замещением представляют собой новый и крайне перспективный метод ароматического замещения, который поддается почти беспрецедентной степени ориентационного контроля.

Хотя главная синтетическая ценность таллированных ароматических соединений заключается в легкости замещения таллия реагентами, которые вызывают изменение валентности таллия с +3 до +1 (см. ниже), известна одна интересная реакция ароматического замещения, которая заключается в замещении таллия без изменения его валентного состояния. Прибавление кислоты, содержащей один эквивалент алкилнитрита, к суспензии арилтальлиида (трифторацетата) в хлороформе приводит к почти мгновенному замещению таллия нитрозогруппой [уравнение (15)]:

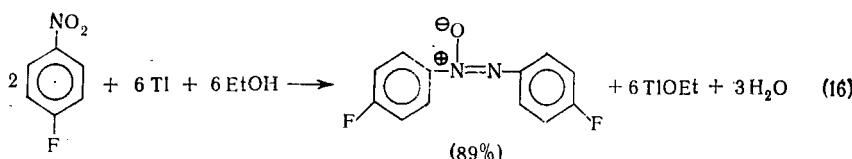


Этим способом можно получить ароматические нитрозосоединения, из субстратов, которые не поддаются прямому нитрозированию¹⁸.

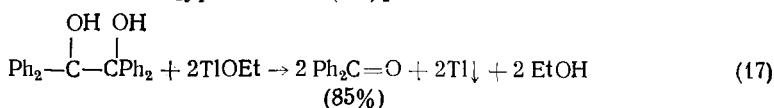
III. РЕАКЦИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВАЛЕНТНОСТИ

1. $Tl^0 \rightarrow Tl^I$ и $Tl^I \rightarrow Tl^0$

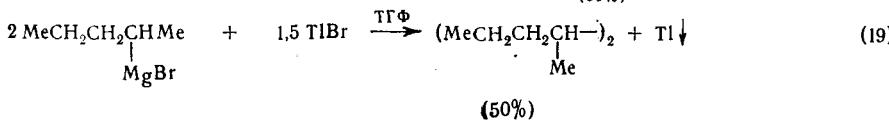
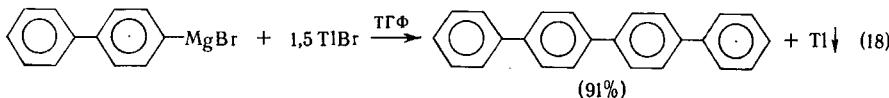
Ароматические нитрозосоединения гладко восстанавливаются до азокисоединений металлическим таллием в кипящем этаноле [уравнение (16)]¹⁹:



Подобное восстановление наблюдалось и для других металлов, однако в этих случаях выходы азоксисоединений редко бывают так же высоки, как с таллием. Бензинаконы с высоким выходом расщепляются до бензофенонаов этилатом Tl^{I} , который в ходе реакции восстанавливается до металлического таллия [уравнение (17)]²⁰:



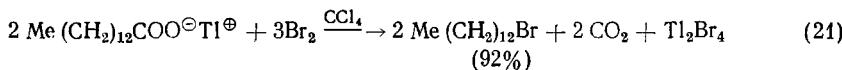
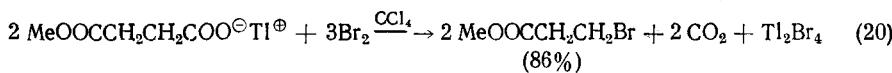
Другой реакцией, связанной с полным восстановлением Tl^{I} до Tl^0 , является сочетание ароматических и алифатических реагентов Гриньяра с бромидом Tl^{I} [уравнения (18) и (19)]^{21, 22}:



Общий ход этой реакции довольно сложный (отметим стехиометрию) и тщательное изучение ее механизма показывает, что здесь встречаются все три валентных состояния таллия, т. е. таллий не только восстанавливается от $+1$ до 0 , но также окисляется от $+1$ до $+3$.

2. $\text{Tl}^{\text{I}} \rightarrow \text{Tl}^{\text{III}}$

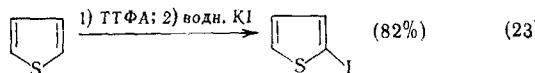
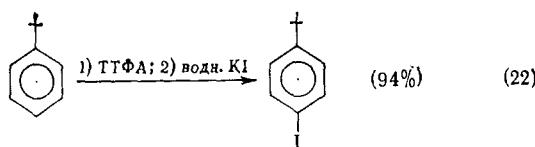
Известно одно синтетическое превращение, связанное с окислением Tl^{I} до Tl^{III} . Обработка таллиевых (I) солей алифатических карбоновых кислот бромом в CCl_4 приводит к окислению как таллия, так и аниона карбоновой кислоты, который подвергается бромированию и декарбоксилированию, давая алкилбромид с очень высоким выходом²³. Эта реакционная последовательность представляет собой ценную модификацию хорошо известной реакции Хундикера [уравнения (20) и (21)]



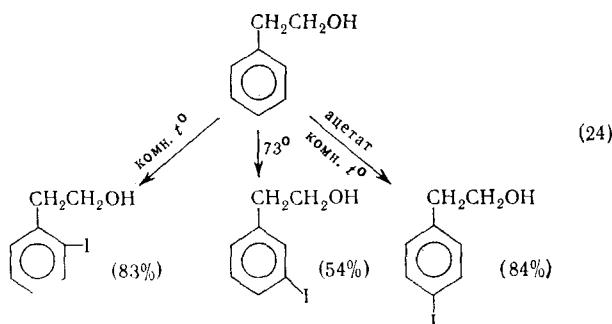
3. $\text{Tl}^{\text{III}} \rightarrow \text{Tl}^{\text{I}}$

Для органика-синтетика важность ароматического таллирования в сочетании с его характерной возможностью контроля ориентации заключается в той легкости, с которой образующиеся соединения типа

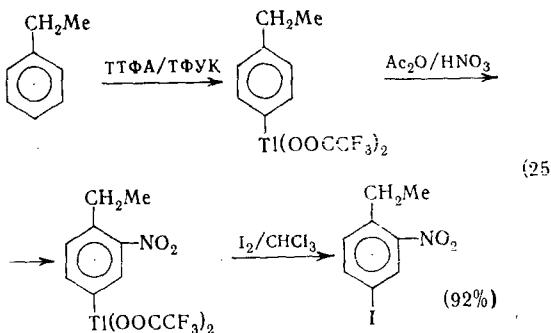
$\text{ArTl(OOCCF}_3)_2$ могут быть превращены в замещенные ароматические производные, в которых новый заместитель вступает в кольцо в то же положение, с которым был первоначально связан таллий. Так, ароматические соединения могут быть переведены в иодпроизводные с почти количественным выходом посредством таллирования ТТФА в растворе ТФУК с последующим разбавлением реакционной смеси водным раствором иодида калия [уравнение (22)]; эта реакционная последовательность также применима к гетероциклическим соединениям [уравнение (23)]^{15, 24}:



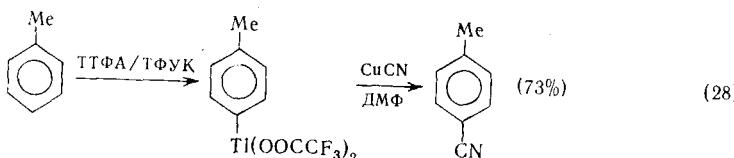
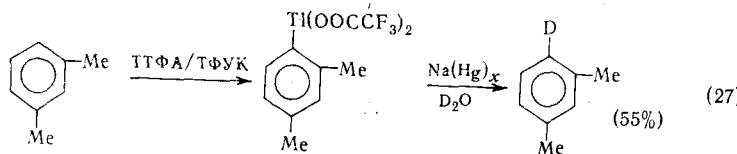
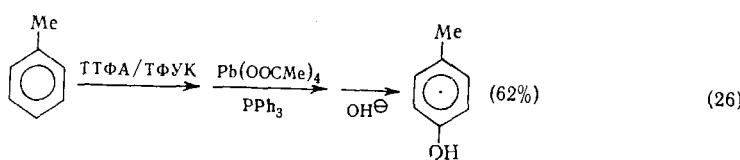
Применяя идеи ориентационного контроля и общий метод, описанный выше, β -фенилэтанол можно избирательно превратить в его *o*-иодо-, *m*-иодо- или *p*-иодо-производные [уравнение (24)]¹⁵:



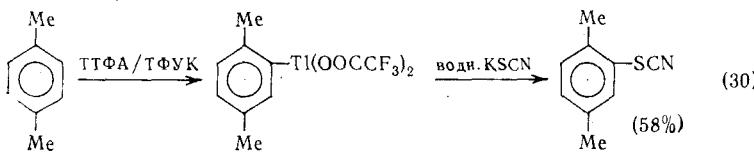
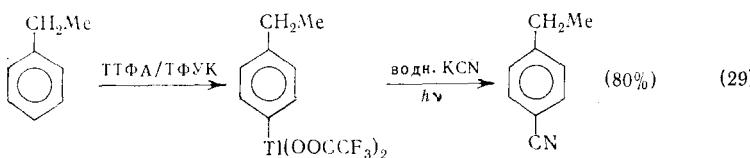
Таллий является мета-направляющим заместителем, и эти его свойства могут быть с успехом использованы, как показано в уравнении (25):



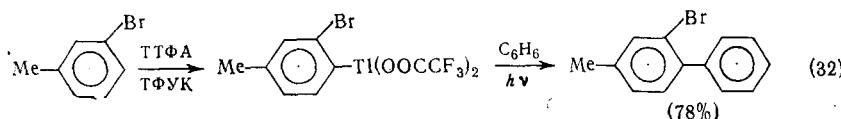
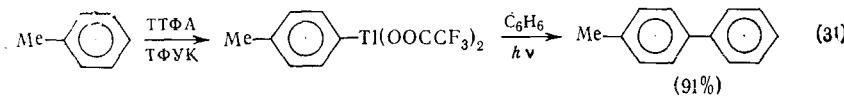
Разработаны простые методы введения гидроксильной группы [уравнение (26)]^{26, 27}, дейтерия [уравнение (27)]⁷ и нитрильной группы [уравнение (28)]^{28, 29} в ароматическое ядро через арилтальлиды (трифторацетаты):



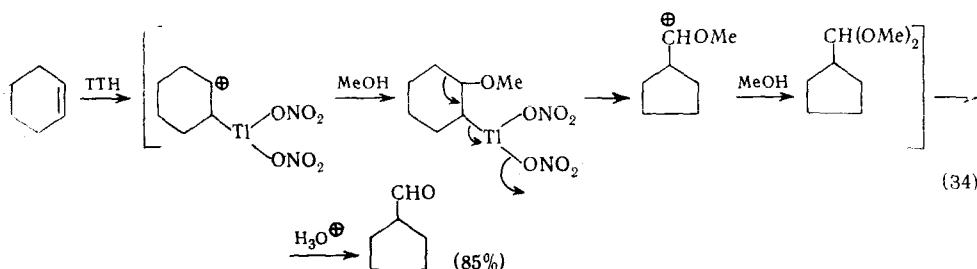
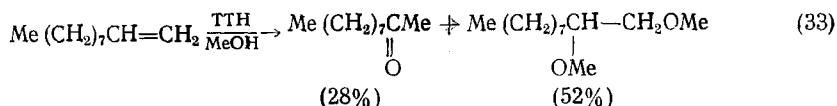
Другой вариант метода введения нитрильных групп показан в уравнении (29), когда облучение таллийорганического промежуточного вещества в водном растворе цианистого калия приводит к гомолитическому расщеплению связи таллий — арильный углерод и последующему захвату образующегося арильного радикала цианидом²⁶:



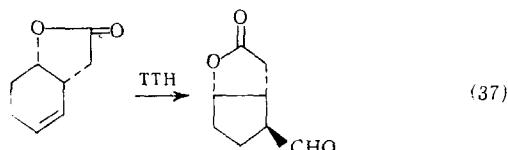
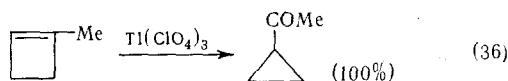
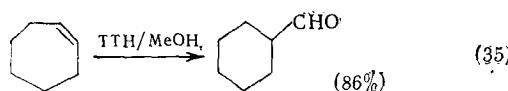
Тиоциано-группа может быть введена аналогичным образом [уравнение (30)]³⁰. Облучение арилтитиев(IV) трифторацетата в бензольной супсемии приводит к замещению тития фенильной группой с образованием биарилов с очень высоким выходом [уравнения (31) и (32)]³¹:



Нитрат трехвалентного таллия (ТТН), легко получаемый при растворении окиси таллия в концентрированной азотной кислоте, является чрезвычайно эффективным окислителем для алканов, алкинов, кетонов и других неароматических ненасыщенных систем. И если простые алифатические алкены, например, децен-1, окисляются с помощью ТТН в метаноле (в котором он растворим) до смеси метилкетона и диметилгликоля [уравнение (33)], то циклические алкены подвергаются почти мгновенной окислительной перегруппировке, давая циклические продукты с меньшим числом членов в кольце, например [уравнение (34)]^{32, 33}:

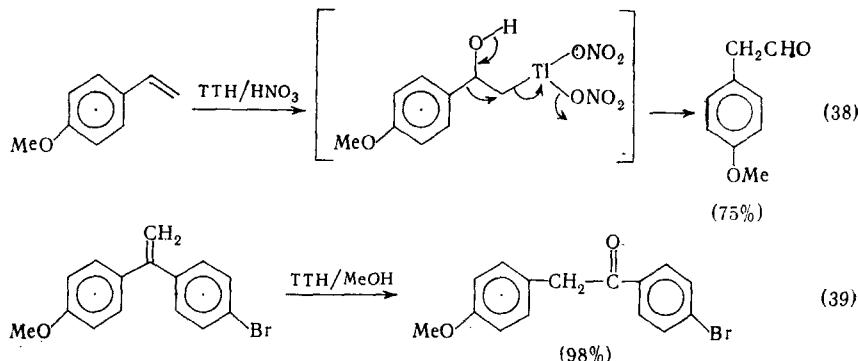


Механизм превращения циклогексена в цикlopентилальдегид показан в уравнении (34); промежуточный окситаллированный продукт обладает крайне слабой связью C—Tl и внутримолекулярное замещение таллия (с сопутствующим сужением цикла) протекает особенно легко вследствие *транс*-антипараллельного соотношения таллиевого заместителя и мигрирующей связи C—C. Гладкое сужение кольца наблюдается также у циклогептена [уравнение (35)]³³; аналогичная последовательность реакций используется для синтеза метилциклогептакетона из 1-метилциклогептена [уравнение (36)]³⁴ и синтеза цикlopентилальдегида необходимого для полного синтеза простогландинов [уравнение (37)]³⁵:

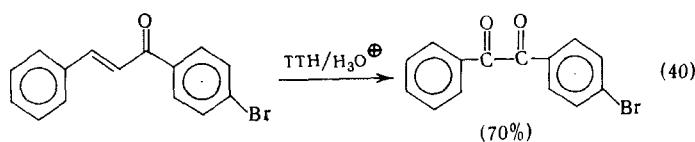


Стиролы при обработке ТТН в разбавленной азотной кислоте подвергаются почти мгновенной окислительной перегруппировке в арилацет-

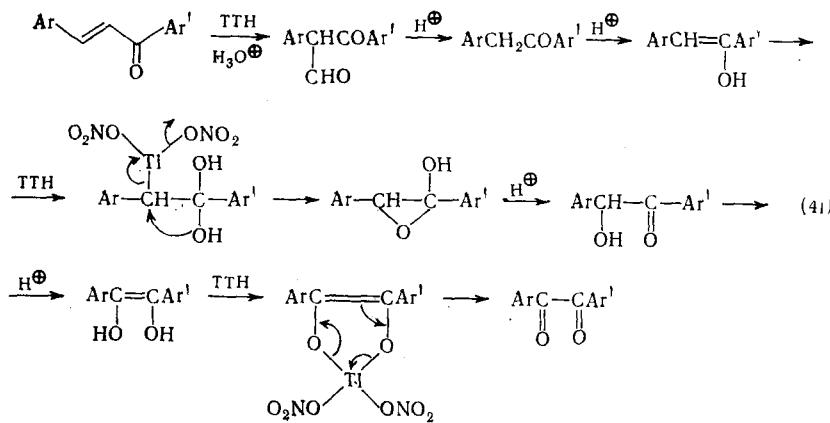
альдегиды [уравнения (38) и (39)]; в этих случаях восстановление Tl^{III} до Tl^{I} сопровождается миграцией арила ^{32, 33}:



Хальконы окисляются TTH в разбавленной кислоте до дибензоилов [уравнение (40)] ^{36, 37}:

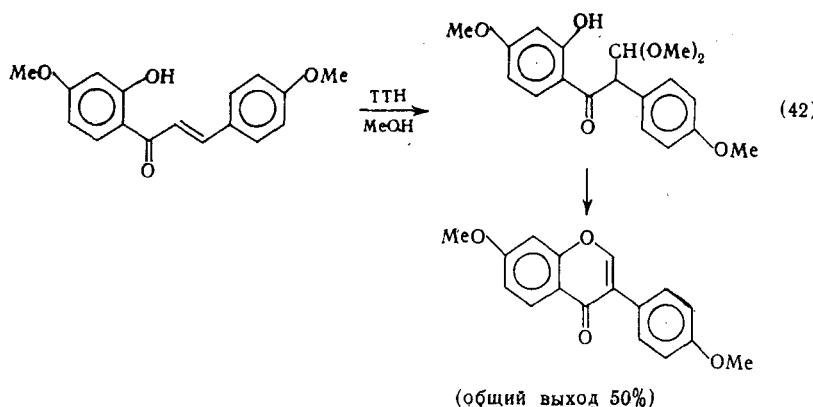


В этом процессе имеют место три отдельных стадии окисления и теряется один атом углерода [уравнение (41)]:

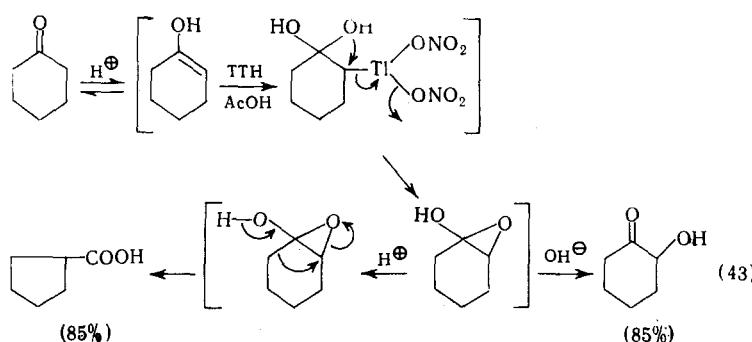


Исследование механизма показало, что продуктом первоначальной окислительной перегруппировки является β -кетоальдегид, который при соответствующем подборе условий реакции может быть выделен в виде его диметилацетала ³⁷⁻⁴⁰. Изищный метод синтеза изофлавонов заключается в улавливании этих β -кетоальдегидов (полученных окислительной перегруппировкой хальконов, катализированной трехвалентным тал-

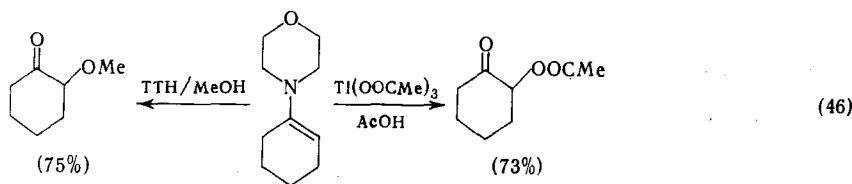
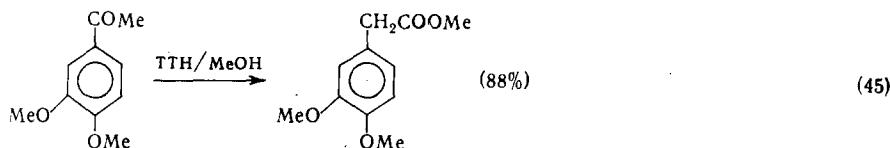
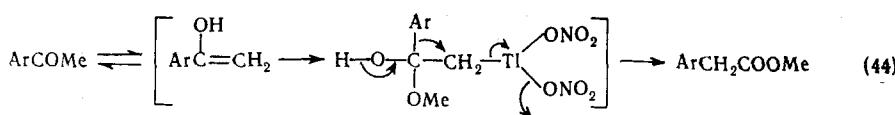
лием) путем внутримолекулярной циклизации [уравнение (42)]³⁸⁻⁴¹. Указанная реакция дает общий выход 50%:



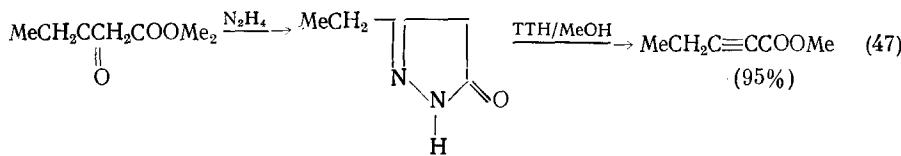
Кетоны, способные енолизоваться, быстро окисляются TTH, но продукты, образующиеся при этом, зависят как от использованных условий реакции, так и от структуры кетона. Например, циклогексанон окисляется TTH в уксусной кислоте до промежуточного вещества (не выделенного), которое при нагревании в кислом растворе дает циклопентанкарбоновую кислоту, а при обработке разбавленным основанием — α -оксициклогексанон. Для этого промежуточного вещества была предложена структура эпоксиенола [уравнение (43)]⁴².



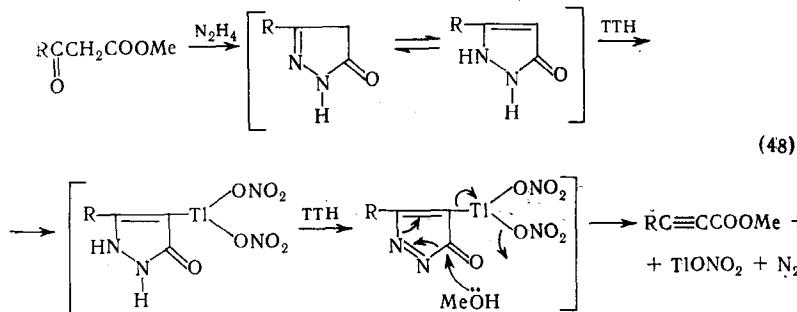
С другой стороны, ацетофеноны при обработке TTH в метаноле подвергаются окислительной перегруппировке с миграцией арильной группы, давая метиловые эфиры арилуксусных кислот [уравнения (44) и (45)]^{43, 44}. Как и можно было ожидать, на основе вышеприведенных результатов, енамины гладко реагируют с солями Tl^{III} . При обработке ацетатом Tl^{III} в уксусной кислоте енамины циклоалканонов дают α -ацетоксипроизводные⁴⁵ и α -метоксипроизводные при обработке TTH в метаноле [уравнение (46)]⁹:



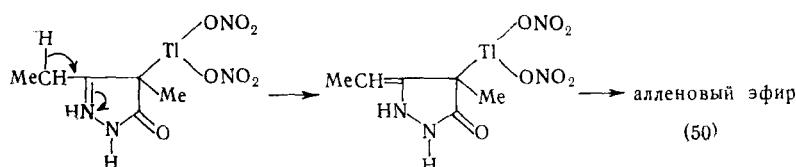
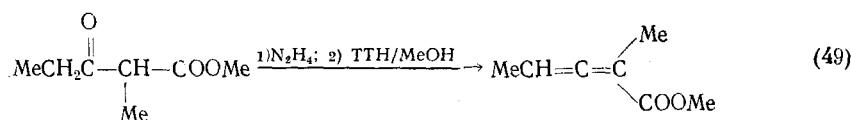
Весьма родственной по механизму реакции 5-пиразолоны, легко получающиеся с количественным выходом из β -кетоэфиров и гидразина, под действием TTH в метаноле превращаются в метиловые эфиры α,β -алкиновых кислот [уравнение (47)]^{46, 47}:



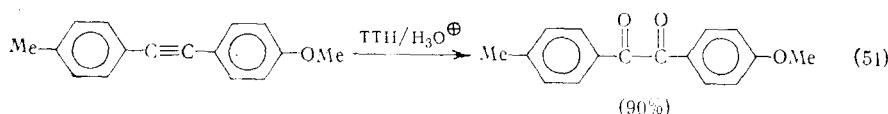
Это поразительное превращение, по-видимому, представляет собой первоначальное таллирование енаминного таутомера 5-пиразолона с последующим ходом реакций, изображенных в уравнении (48):



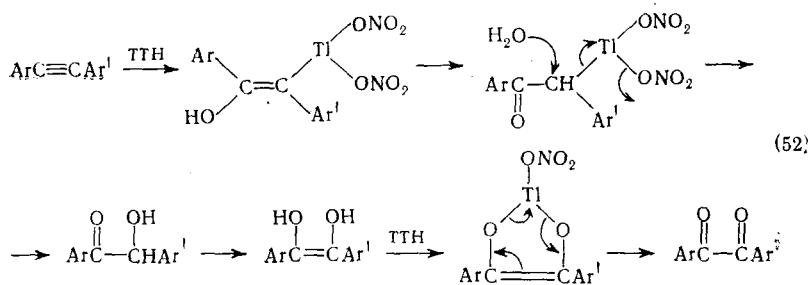
Алкилированные по α -углеродному атому β -кетоэфиры в аналогичных условиях — при первоначальной обработке гидразином с последующим присоединением TTH — превращаются в алленовые эфиры [уравнение (49)]⁴⁸; так как положение 4 в этом случае блокировано алкильным заместителем, депротонирование [уравнение (48)] идет от заместителя в положении 3 промежуточного 5-пиразолона [уравнение (50)], приводя, таким образом, к наблюдаемому алленовому производному:



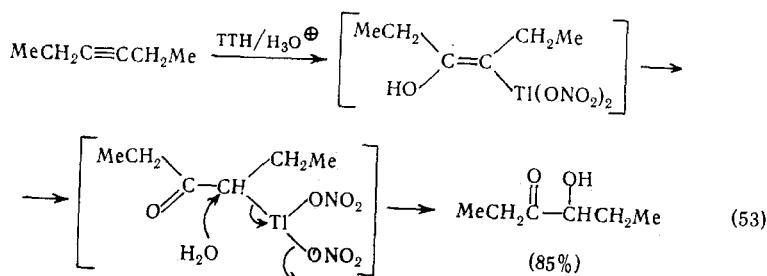
Алкины также гладко окисляются с помощью ТТН^{49, 50}. Диарилалкины превращаются в дibenзоилы [уравнение (51)]:



Следовало бы отметить [см. уравнение (52)], что это полное превращение состоит из двух независимых стадий окисления, и что алкилтиталиевое (III) производное, полученное оксититалированием алкина, подвергается сольволизу, а не окислительной перегруппировке:

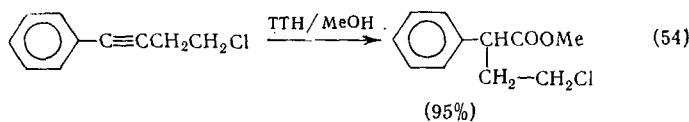


С другой стороны, диалкилалкины реагируют только с одним молем **ТТН**, давая ацилоины [уравнение (53)], которые не окисляются дальше, так как они не енолизуются в достаточной степени в этих мягких кислых условиях:

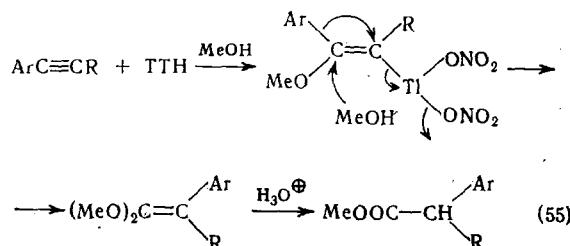


Обработка алкиларилалкинов ТТН в разбавленной кислоте дает смеси продуктов, образующихся по реакциям, подобным описанным уравнениями (52) и (53). Однако, если окисление проводится в метанольном растворе, то гладко протекает окислительная перегруппировка,

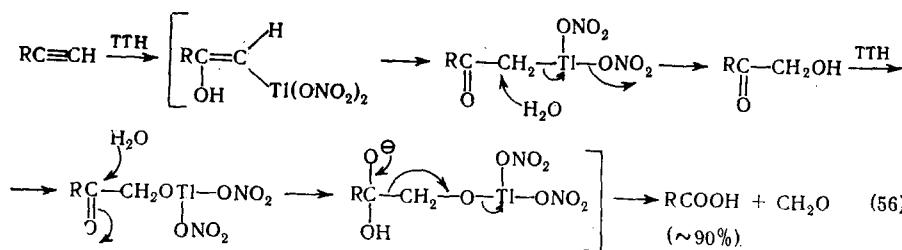
и образуются α -алкилметиларилацетаты [уравнение (54)]:



В этом случае промежуточный окситаллированный продукт не может кетонизироваться, и поэтому происходит миграция арила, показанная в уравнении (55).

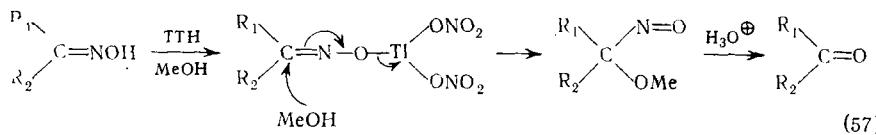


Наконец, моноалкилалкины экзотермически реагируют с двумя эквивалентами ТТН в разбавленном водном растворе с образованием карбоновых кислот, содержащих на один атом углерода меньше, чем исходные вещества [уравнение (56)].

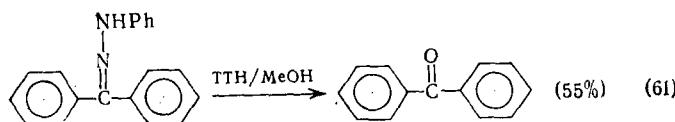
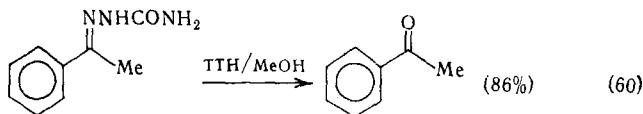
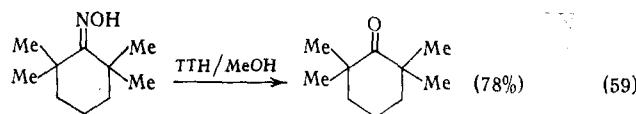
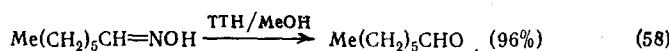


Первый моль ТТН превращает терминальный алкин в промежуточный первичный α -кетоспирт по механизму, полностью аналогичному приведенному в уравнениях (52) и (53). Однако в этом случае первичная окси-группа этерифицируется вторым молем ТТН (этого не происходит в случае бензоинов или ацилоинов, по-видимому, вследствие стерических затруднений), и образующийся сложный эфир затем подвергается фрагментации [уравнение (56)].

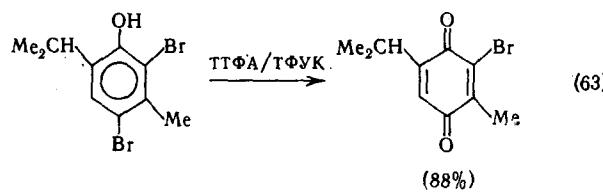
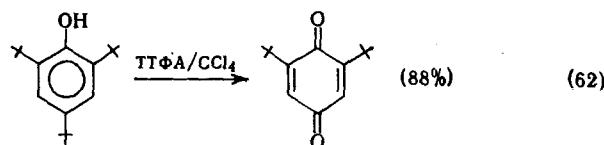
Очевидно, подобная переэтификация имеет место при обработке оксимов ТТН в метаноле; в результате происходит фактически мгновенное деоксимирирование до исходного карбонильного соединения [уравнение (57)]⁵¹:



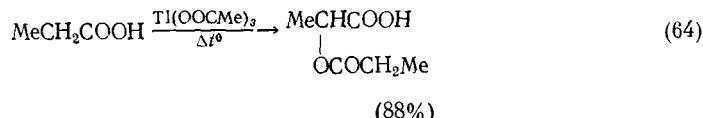
Следовательно, этот простой процесс является отличным методом регенерации карбонильных соединений из их оксимных производных, [уравнения (58) и (59)], семикарбазонов — (60) и фенилгидразонов (61)¹⁴:



Переэтерификация под действием ТТА, по-видимому, является решающей первой стадией в превращении 2,4,6-тризамещенных фенолов в 2,6-дизамещенные 1,4-бензохиноны в CCl_4 [уравнения (62) и (63)]^{52, 53}:



Следует отметить, что заместители в положении 4 замещаются кислородом в этом разностороннем синтезе *p*-хинонов. Наконец, превращение алифатических карбоновых кислот в α -ацилоксикарбоновые кислоты [см. уравнение (64)] при нагревании с ацетатом Ti^{III} ⁵⁴, вероятно, также представляет собой первоначальную переэтерификацию карбоновых кислот под действием таллиевого реагента:



* * *

Замечательными особенностями всех описанных реакций являются:

1. Простота их проведения.
2. Образование чистых продуктов с высоким выходом в мягких условиях.

3. Уникальность и значительная синтетическая полезность многих превращений, вызываемых таллиевыми реагентами.

В большинстве случаев синтетические методы, описанные в этом обзоре, представляют собой лучшие способы.

Результаты, полученные к настоящему времени в этой быстро развивающейся области металлоорганической химии, ярко демонстрируют полезность и многогранность таллийорганических промежуточных веществ в синтетической органической химии. Таллий и его соли следует теперь рассматривать как важные реагенты в современном органическом синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. C. Taylor, A. McKillop, *Accounts chem. Res.*, 3, 338 (1970).
2. E. C. Taylor, G. H. Hawks, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2421 (1968).
3. E. J. Corey, U. Koelliker, J. Neuffer, *Tam же*, 93, 1489 (1971).
4. E. C. Taylor, G. W. McLay, A. McKillop, *Tam же*, 90, 2422 (1968).
5. E. C. Taylor, F. Kienzle, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, 35, 1672 (1970).
6. A. McKillop, M. J. Zelesko, E. C. Taylor, *Tetrahedron Letters*, 1968, 4945.
7. M. J. Zelesko, Докт. диссерт., Принстонский университет, 1969 г.
8. R. H. Danforth, Докт. диссерт., Принстонский университет, 1971 г.
9. E. C. Taylor, A. McKillop (неопубликованные данные).
10. E. C. Taylor, Y. Maki, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, 34, 1170 (1969).
11. A. McKillop, D. Bromley, E. C. Taylor, *Tetrahedron Letters*, 1969, 1623.
12. A. McKillop, D. Bromley, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.*, 37, 88 (1972).
13. K. L. Erickson, H. W. Barowski, *Chem. Commun.*, 1971, 1596.
14. A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2423.
15. A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, F. Kienzle, G. McGillivray, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4841 (1971).
16. E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, *Tam же*, 92, 2175 (1970).
17. E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, J. D. Hunt, *Tam же*, 93, 4845 (1971).
18. E. C. Taylor, R. H. Danforth, A. McKillop, *J. Org. Chem.*, 38, 2088 (1973).
19. A. McKillop, R. A. Raphael, E. C. Taylor, *Tam же*, 35, 1670 (1970).
20. A. McKillop, R. A. Raphael, E. C. Taylor, *Tam же*, 37, 4204 (1972).
21. A. McKillop, L. F. Elsom, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2423 (1968).
22. A. McKillop, L. F. Elsom, E. C. Taylor, *Tetrahedron*, 26, 4041 (1970).
23. A. McKillop, D. Bromley, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.*, 34, 1172 (1969).
24. A. McKillop, J. S. Fowler, M. J. Zelesko, J. D. Hunt, E. C. Taylor, G. McGillivray, *Tetrahedron Letters*, 1969, 2427.
25. E. C. Taylor, H. W. Altland, A. McKillop (статья в стадии подготовки).
26. E. C. Taylor, H. W. Altland, R. H. Danforth, G. McGillivray, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 3520 (1970).
27. H. W. Altland, Докт. диссерт., Принстонский университет, 1971 г.
28. E. C. Taylor, D. Schweizer, A. McKillop (статья в стадии подготовки).
29. S. Uemura, Y. Ikeda, K. Ichikawa, *Tetrahedron*, 28, 3025 (1972).
30. E. C. Taylor, F. Kienzle, A. McKillop, *Synthesis*, 1972, 38.
31. E. C. Taylor, F. Kienzle, A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 6088 (1970).
32. A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor, F. Kienzle, *Tetrahedron Letters*, 1970, 5275.
33. A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor, F. Kienzle, E. Bigham, *J. Am. Chem. Soc.* (статья послана на рассмотрение).
34. J. E. Byrd, L. Cassar, P. E. Eaton, J. Halpern, *Chem. Commun.*, 1971, 40.
35. E. J. Corey, T. Ravindranathan, *Tetrahedron Letters*, 1971, 4753.
36. A. McKillop, B. P. Swann, E. C. Taylor, *Tam же*, 1970, 5281.
37. A. McKillop, B. P. Swann, M. E. Ford, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 3641 (1973).
38. W. D. Ollis, K. L. Ormand, I. O. Sutherland, *Chem. Commun.*, 1968, 1237.
39. W. D. Ollis, K. L. Ormand, I. O. Sutherland, *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, 119.
40. W. D. Ollis, K. L. Ormand, B. T. Redman, R. D. Roberts, I. O. Sutherland, *Tam же* (C), 1970, 125.
41. L. Farkas, A. Gottsegen, M. Nogradi, S. Antus, *Chem. Commun.*, 1972, 825.
42. A. McKillop, J. D. Hunt, E. C. Taylor, *J. Org. Chem.*, 37, 3381 (1972).
43. A. McKillop, B. P. Swann, E. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 93, 4919 (1971).
44. A. McKillop, B. P. Swann, E. C. Taylor, *Tam же*, 95, 3340 (1973).
45. M. E. Kuehne, T. J. Glacobbe, *J. Org. Chem.*, 33, 3359 (1968).
46. E. C. Taylor, R. L. Robey, A. McKillop, *Angew. Chem., Int. Edit.* 11, 48 (1972).

47. *R. L. Robey*, Докт. диссерт., Принстонский университет, 1972 г.
48. *E. C. Taylor, R. L. Robey, A. McKillop*, *J. Org. Chem.*, **37**, 2797 (1972).
49. *A. McKillop, O. H. Oldenziel, B. P. Swann, E. C. Taylor, R. L. Robey*, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 7331 (1971).
50. *A. McKillop, O. H. Oldenziel, B. P. Swann, E. C. Taylor, R. L. Robey*, Там же, **95**, 1296 (1973).
51. *A. McKillop, J. D. Hunt, R. D. Naylor, E. C. Taylor*, Там же, **93**, 4918 (1971).
52. *A. McKillop, B. P. Swann, M. J. Zelesko, E. C. Taylor*, *Angew. Chem., Int. Edit.*, **9**, 74 (1970).
53. *A. McKillop, B. P. Swann, E. C. Taylor*, *Tetrahedron*, **26**, 4031 (1970).
54. *E. C. Taylor, H. W. Altland, G. McGillivray, A. McKillop*, *Tetrahedron Letters*, **1970**, 5285.

Принстонский университет,
Нью-Джерси, США.

Химический факультет
Университет Восточной Англии,
Норидж, Великобритания.