

УДК 577.174; 547.433

ТАЛЛИЙ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ *

А. Мак Киллон 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 получения 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

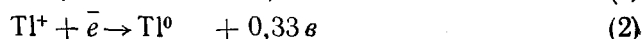
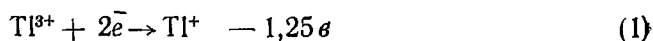
Открытие таллия в 1861 г. в отличие от открытия многих других элементов, не представило значительного события в развитии современной химии. Изучение свойств таллия и его соединений протекало довольно медленно и в течение первой половины настоящего столетия привело к относительно малоинтересным результатам. 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 IIIB; его электронная конфигурация (Xe) $4f^{14}$, $5d^{10}$, $6s^2$, $6p^1$. Однако таллий отличается от других элементов группы IIIB 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.¹.

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.

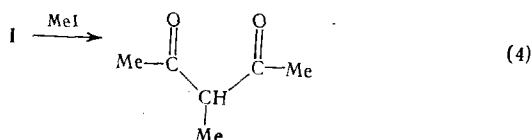
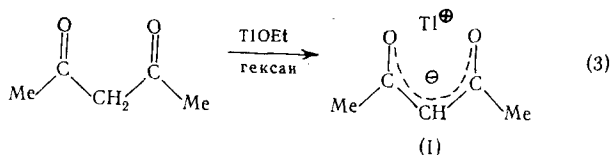
Мы попытались кратко изложить многочисленные превращения, которые могут быть эффективно и часто своеобразно осуществлены с помощью таллия и таллиевых реагентов. Так как легкий взаимопереход между различными окисленными состояниями таллия является решающим в той исключительно важной роли, которую он играет 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 исключительно моно-С-алкилированные продукты, а образуется смесь С- и О-продуктов (прим. перев.).

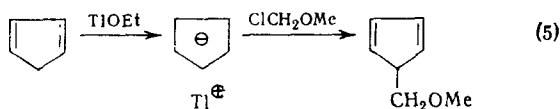
** Ссылки на основные работы в см. в ¹. (Прим. перев.).

II. РЕАКЦИИ БЕЗ ИЗМЕНЕНИЯ ВАЛЕНТНОСТИ

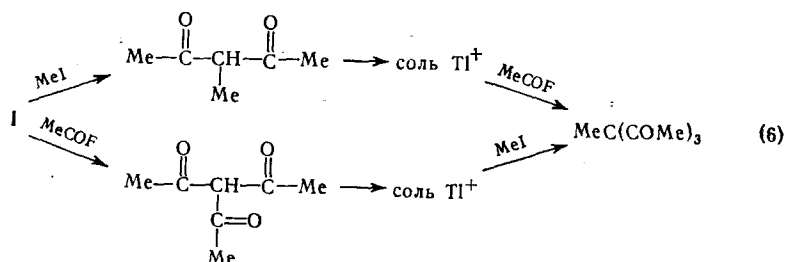
Этилат таллия (I) — густая бесцветная жидкость, которая, вследствие своей ковалентной тетрамерной структуры, растворима как в неполярных, так и в полярных органических растворителях; таким образом, он идеален для проведения основно-катализируемых реакций в гомогенном растворе. Этилат таллия (I) образует также кристаллические, не чувствительные к свету, стабильные, четко плавящиеся 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, наблюдаемой 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 метилхлорметиловым 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.

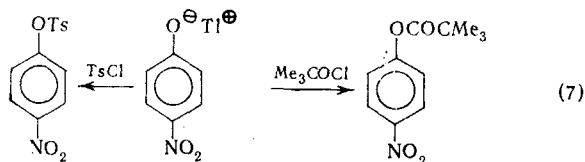


Таллиевые (I) соли 1,3-дикарбонильных соединений можно также ацилировать как только по кислородному атому, так и только по углеродному; применение этого метода для замещения исключительно по атому углерода с целью синтеза 1,1,1-триацетилэтана из ацетилаcetона иллюстрируется уравнением 6²:

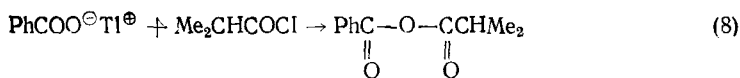


* См. сноску на стр. 1463.

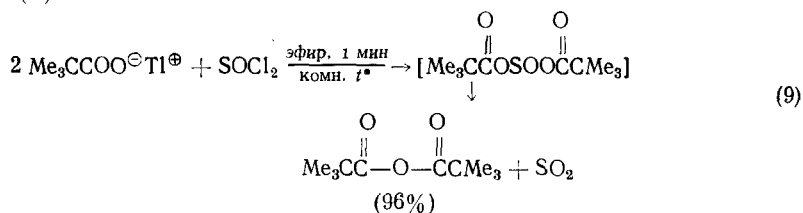
Фенолы превращаются в таллиевые (I) соли с количественным выходом обработкой этилатом Tl^+ в различных органических растворителях. Эти соли мгновенно реагируют с хлорангидридами кислот в эфирной суспензии при комнатной температуре с образованием, с количественным выходом соответствующих сложных эфиров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



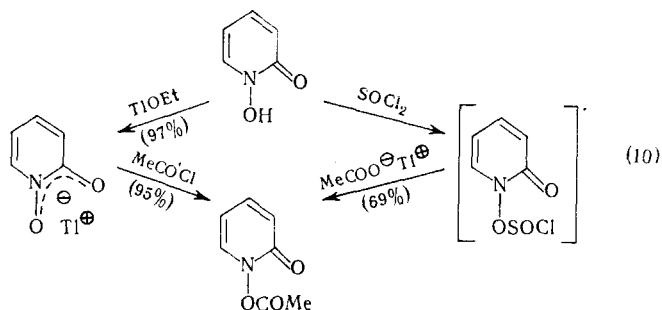
Таллиевые (I) соли карбоновых кислот можно получать аналогичным способом, а реакция их с хлорангидридами кислот, также в эфирной суспензии, дает с количественным выходом симметричные или несимметричные ангидриды [уравнение (8)]⁴:



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



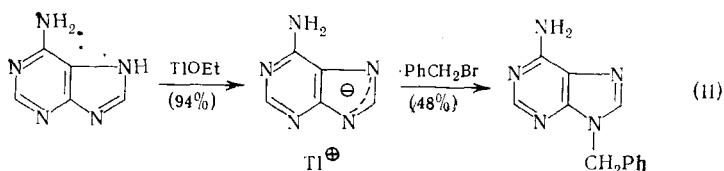
Циклические гидроксамовые кислоты образуют таллиевые (I) соли [уравнение (10)] при обработке этилатом Tl^+ ; эти соли реагируют с хлорангидридами кислот с образованием 1-ацилокси-2-(1H)-пиридоновых эфиров, которые важны в синтезе пептидов⁵.



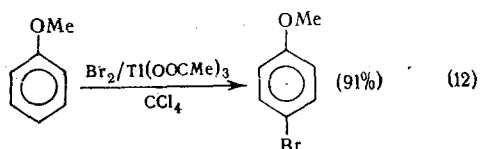
Возможен также другой вариант метода прямого превращения таллиевых (I) солей карбоновых кислот в активные сложные эфиры [уравнение (10)]; в этом последнем варианте устранена необходимость превращения кислоты в ее хлорангидрид.

Таллиевые (I) соли гетероциклических амидов, например пиридонов, хинолонов, фенантридонов, хиназолонов и др., можно однонаправленно

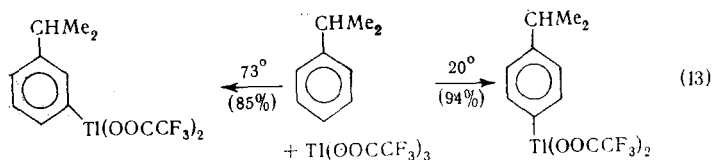
алкилировать, ацилировать, ароилировать и тозилировать⁶⁻⁹. Гетероциклические соединения, обладающие кислыми водородными атомами иных типов, также можно ввести в реакции тем же способом; так аденин алкилируется исключительно в положение 9 через таллиевую (I) соль, [уравнение (11)]; нуклеозиды могут быть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



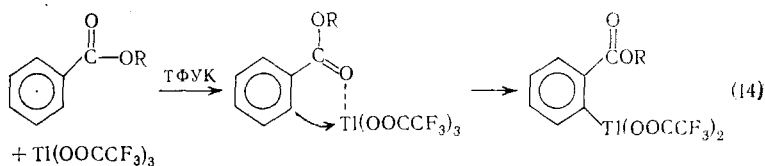
Электрофильность солей Tl^{III} и их сила как кислот Льюиса резко меняется в зависимости от природы ассоциированного аниона. Так, если ацетат Tl^{III} не реагирует при нормальных условиях с ароматическими соединениями, то трифторацетат трехвалентного таллия (ТТФА) крайне полезен для проведения быстрого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



Получаемые продукты — арилталлиды (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-

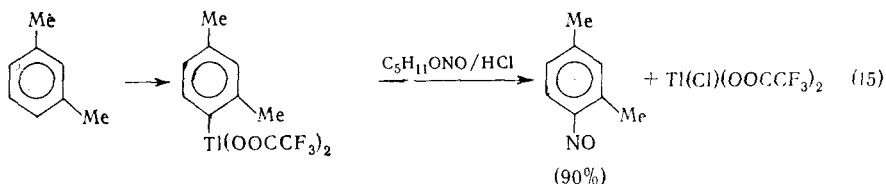
замещений. Так, таллирование кумола при 20° дает пара-изомер, а при 73°, т. е. температуре кипения трифторуксусной кислоты (ТФУК) — растворителя, применяемого в этих реакциях, — дает мета-изомер^{16, 17}.

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 талливого электрофила в орто-положение через промежуточный субстрат-электрофильный комплекс:



Так как таллиевый заместитель в этих арилталлийди (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 арилталлийди (трифторацетата) в хлороформе приводит к почти мгновенному замещению таллия нитрозогруппой [уравнение (15)]:

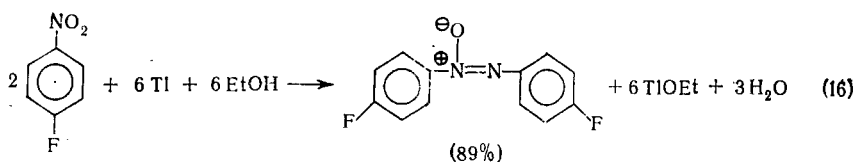


Этим способом можно получить ароматические нитрозосоединения, из субстратов, которые не поддаются прямому нитрозированию¹⁸.

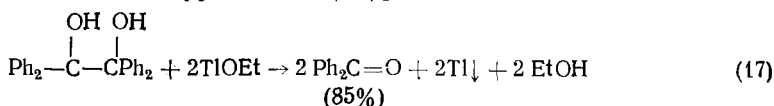
III. РЕАКЦИЯ С ИЗМЕНЕНИЕМ ВАЛЕНТНОСТИ

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

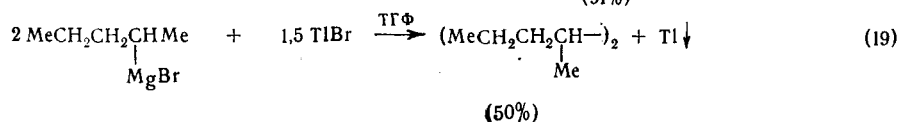
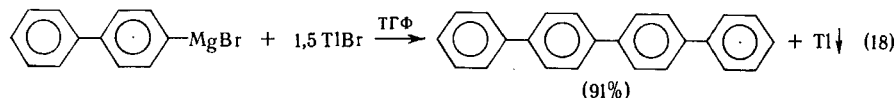
Ароматические нитросоединения гладко восстанавливаются до азоксисоединений металлическим таллием в кипящем этаноле [уравнение (16)]¹⁹:



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



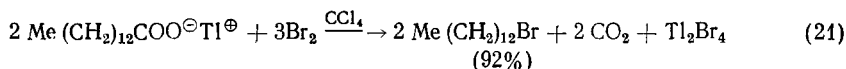
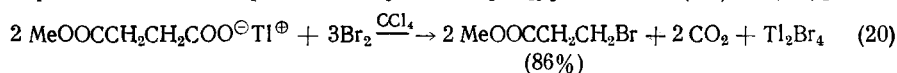
Другой реакцией, связанной с полным восстановлением Ti^{I} до Ti^0 , является сочетание ароматических и алифатических реактивов Гриньяра с бромидом Ti^{I} [уравнения (18) и (19)]^{21, 22}:



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 и окисляется от $+1$ до $+3$.

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

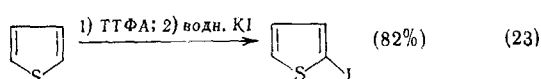
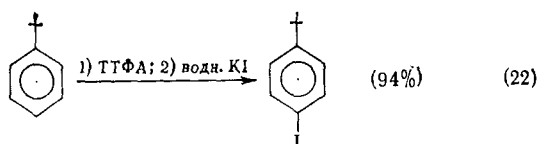
Известно одно синтетическое превращение, связанное с окислением Ti^{I} до Ti^{III} . Обработка таллиевых (I) солей алифатических карбоновых кислот бромом в CCl_4 приводит к окислению как таллия, так и аниона карбоновой кислоты, который подвергается бромированию и декарбоксилированию, давая алкилбромид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



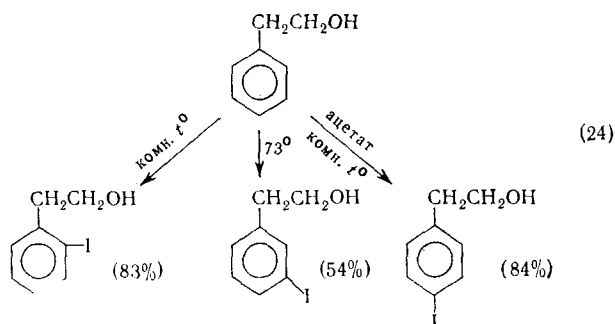
3. $\text{Ti}^{\text{III}} \rightarrow \text{Ti}^{\text{I}}$

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

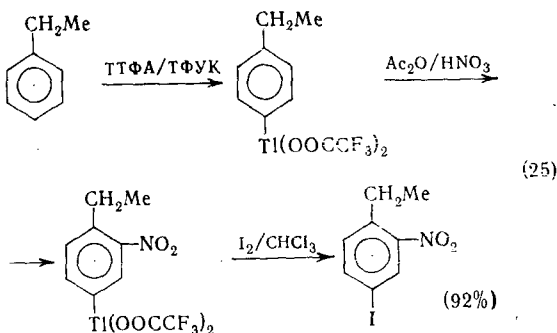
$\text{AgTi}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2$ могут быть превращены в замещенные ароматические производные, в которых новый заместитель вступает в кольцо в то же положение, с которым был первоначально связан таллий. Так, ароматические соединения могут быть переведены в иодпроизводные с почти количественным 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}.



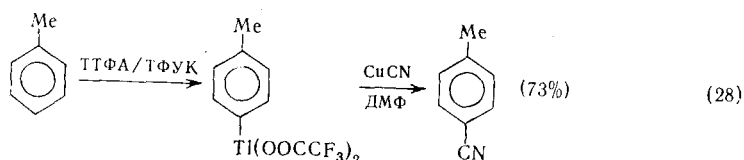
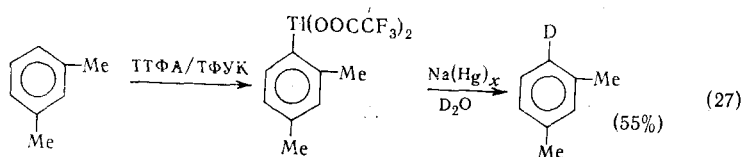
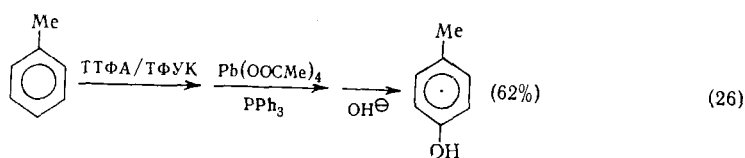
Применяя идеи ориентационного контроля и общий метод, описанный выше, β -фенилэтанол можно избирательно превратить в его *o*-иодо-, *m*-иодо- или *p*-иодо-производные [уравнение (24)]¹⁵:



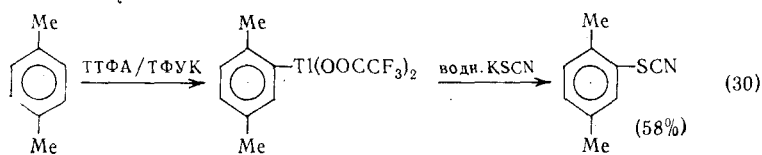
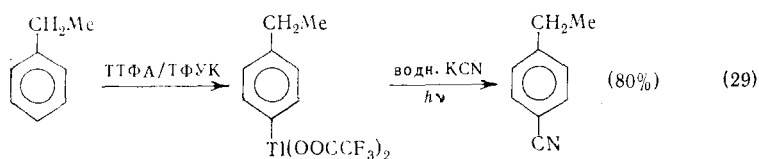
Таллий является мета-направляющим заместителем, и эти его свойства могут быть с успехом использованы, как показано в уравнении (25)²⁵:



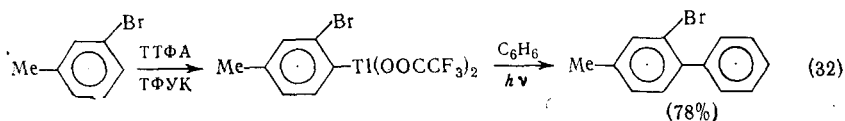
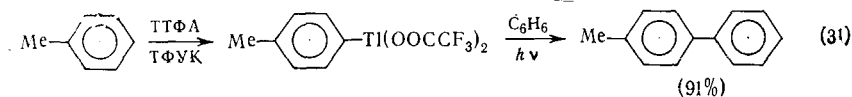
Разработаны простые методы введения гидроксильной группы [уравнение (26)]^{26, 27}, дейтерия [уравнение (27)]⁷ и нитрильной группы [уравнение (28)]^{28, 29} в ароматическое ядро через арилталлиды (трифтороацетаты):



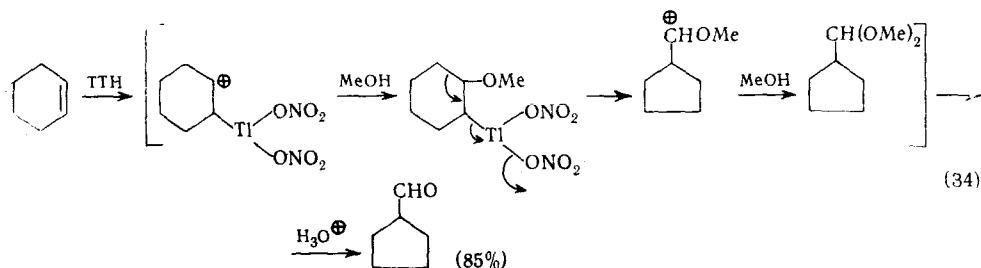
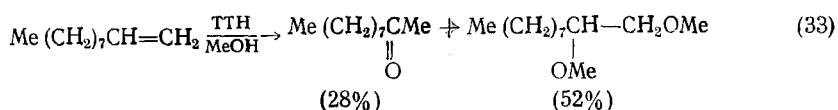
Другой вариант метода введения нитрильных групп показан в уравнении (29), когда облучение таллийорганического промежуточного вещества в водном растворе цианистого калия приводит к гомолитическому расщеплению связи таллий — арильный углерод и последующему захвату образующегося арильного радикала цианидом²⁶:



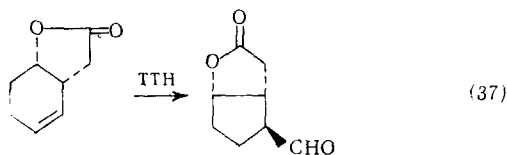
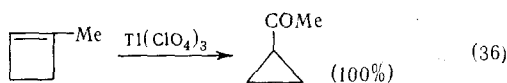
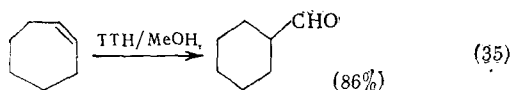
Тиоциано-группа может быть введена аналогичным образом [уравнение (30)]³⁰. Облучение арилталлиды (трифторацетата) в бензольной суспензии приводит к замещению таллия фенильной группой с образованием биариллов с очень высоким выходом [уравнения (31) и (32)]³¹:



Нитрат трехвалентного таллия (ТТН), легко получаемый при растворении окиси таллия в концентрированной азотной кислоте, является чрезвычайно эффективным окислителем для алкенов, 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}:

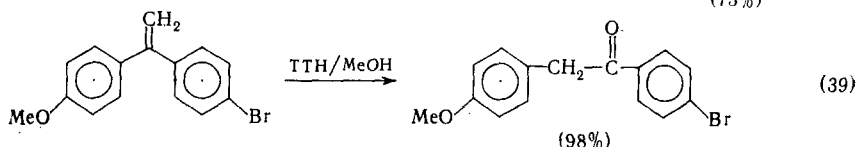
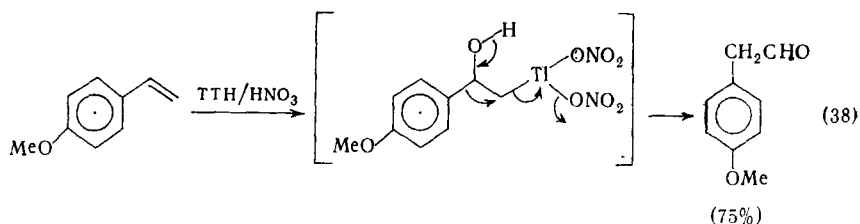


Механизм превращения циклогексена в цикlopентилальдегид показан в уравнении (34); промежуточный окситаллированный продукт обладает крайне слабой связью С—Тl и внутримолекулярное замещение таллия (с сопутствующим сужением цикла) протекает особенно легко вследствие *транс*-антипараллельного соотношения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

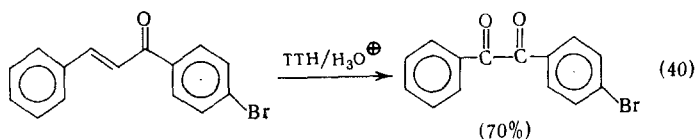


Стиролы при обработке ТТН в разбавленной азотной кислоте подвергаются почти мгновенной окислительной перегруппировке в арилацет-

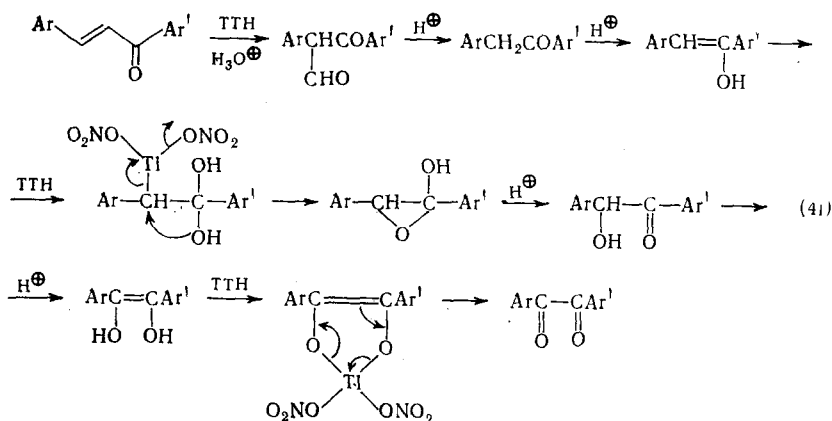
альдегиды [уравнения (38) и (39)]; в этих случаях восстановление Ti^{III} до Ti^I сопровождается миграцией арила^{32, 33}:



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

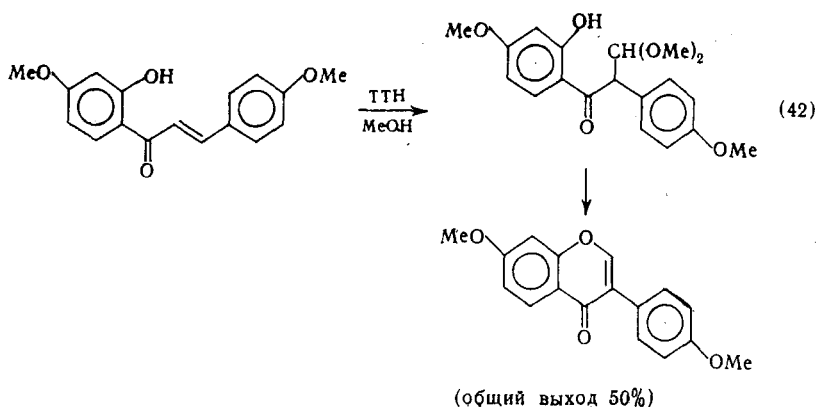


В этом процессе имеют место три отдельных стадии окисления и теряется один атом углерода [уравнение (41)]:

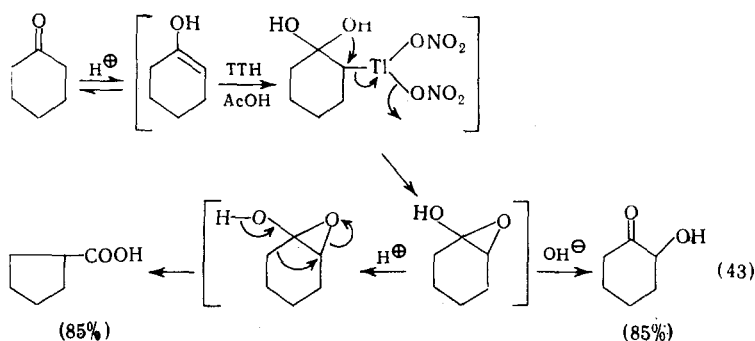


Исследование механизма показало, что продуктом первоначальной окислительной перегруппировки является β -кетоальдегид, который при соответствующем подборе условий реакции может быть выделен в виде его диметилацетала³⁷⁻⁴⁰. Изящный метод синтеза изофлавонов заключается в улавливании этих β -кетоальдегидов (полученных окислительной перегруппировкой хальконов, катализированной трехвалентным тал-

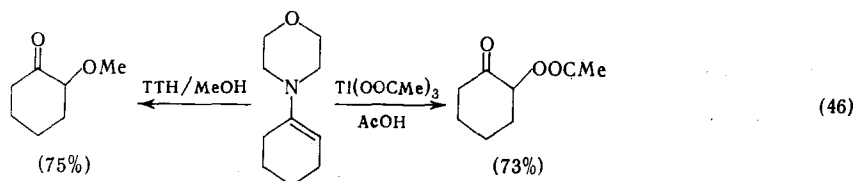
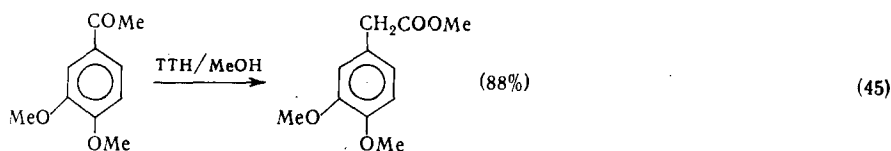
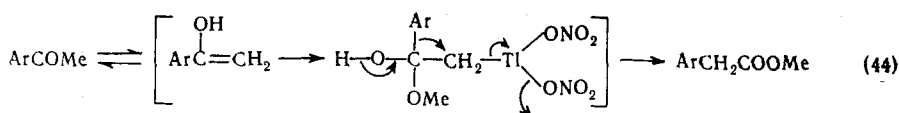
лием) путем внутримолекулярной циклизации [уравнение (42)]³⁸⁻⁴¹. Указанная реакция дает общий выход 50%:



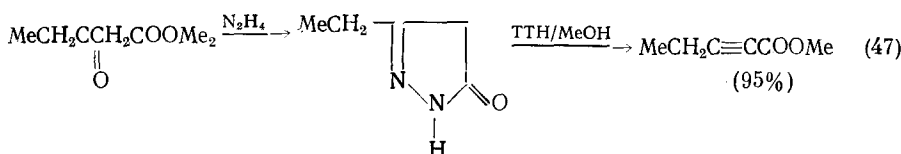
Кетоны, способные енолизироваться, быстро окисляются ТТН, но продукты, образующиеся при этом, зависят как от использованных условий реакции, так и от структуры кетона. Например, циклогексанон окисляется ТТН в уксусной кислоте до промежуточного вещества (не выделенного), которое при нагревании в кислом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



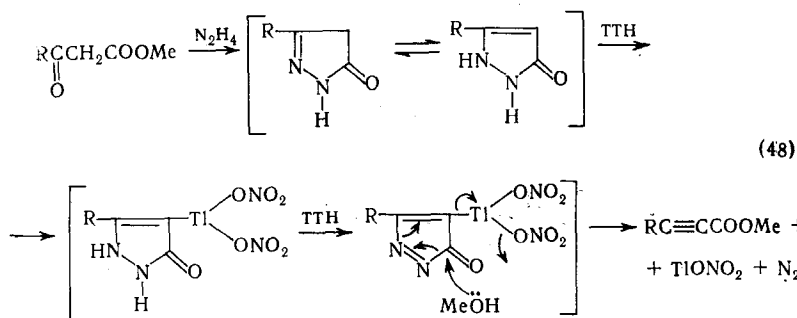
С другой стороны, ацетофеноны при обработке ТТН в метаноле подвергаются окислительной перегруппировке с миграцией арильной группы, давая метиловые эфиры арилукусных кислот [уравнения (44) и (45)]^{43, 44}. Как и можно было ожидать, на основе вышеприведенных результатов, енамины гладко реагируют с солями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



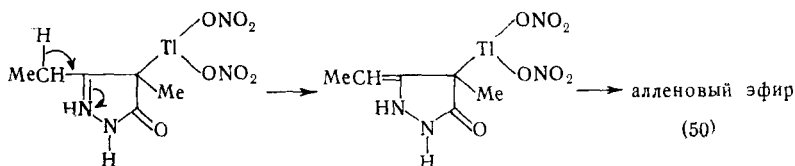
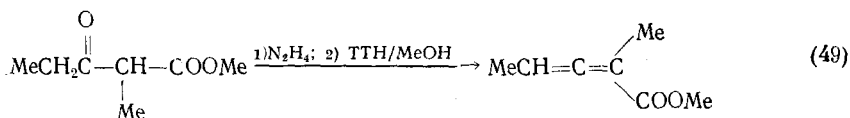
В весьма родственной по механизму реакции 5-пиразолон, легко получаемые с количественным выходом из β-кетозэфиров и гидразина, под действием ТТН в метаноле превращаются в метиловые эфиры α,β-алкиновых кислот [уравнение (47)]^{46, 47}:



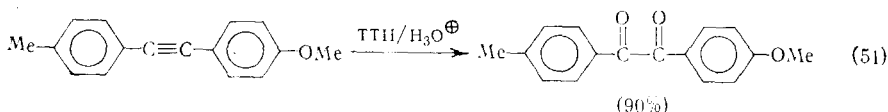
Это поразительное превращение, по-видимому, представляет собой первоначальное таллирование енаминного таутомера 5-пиразолон с последующим ходом реакций, изображенных в уравнении (48):



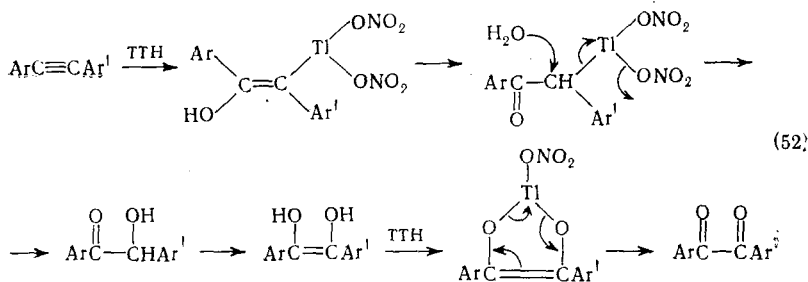
Алкилированные по α-углеродному атому β-кетозэфиры в аналогичных условиях — при первоначальной обработке гидразином с последующим присоединением ТТН — превращаются в алленовые эфиры [уравнение (49)]⁴⁸; так как положение 4 в этом случае заблокировано алкильным заместителем, депротонирование [уравнение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



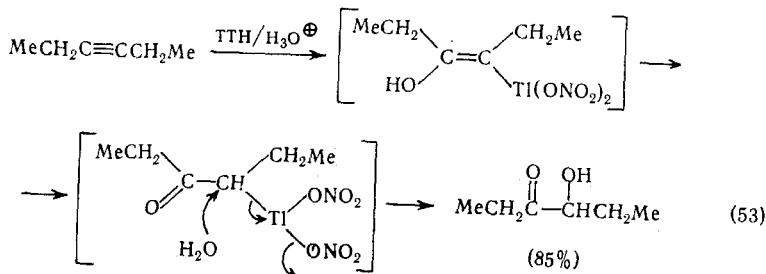
Алкины также гладко окисляются с помощью ТТН^{49, 50}. Диарилалкины превращаются в дибензоилы [уравнение (51)]:



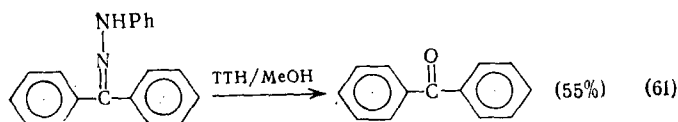
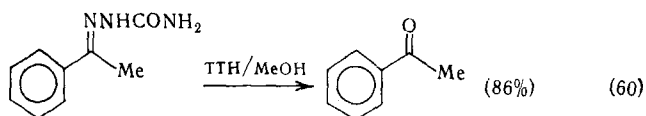
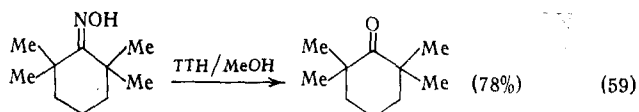
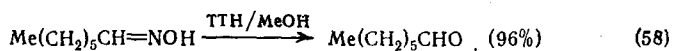
Следовало бы отметить [см. уравнение (52)], что это полное превращение состоит из двух независимых стадий окисления, и что алкилталлиевое (III) производное, полученное окситаллированием алкина, подвергается сольволизу, а не окислительной перегруппировке:



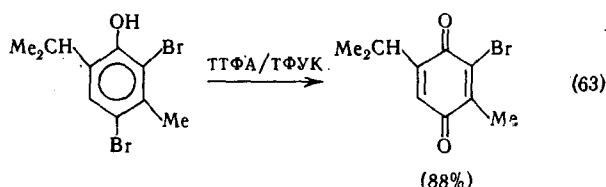
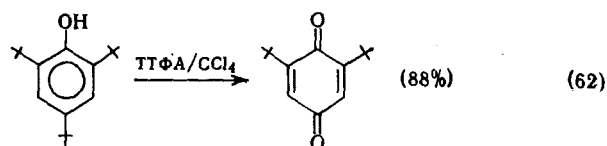
С другой стороны, диалкилалкины реагируют только с одним молем ТТН, давая ацилоины [уравнение (53)], которые не окисляются дальше, так как они не енолизуются в достаточной степени в этих мягких кислых условиях:



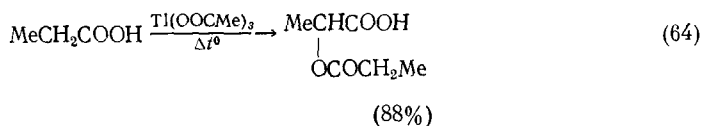
Обработка алкиларилалкинов ТТН в разбавленной кислоте дает смеси продуктов, образующихся по реакциям, подобным описанным уравнениями (52) и (53). Однако, если окисление проводится в метанольном растворе, то гладко протекает окислительная перегруппировка,



Переэтерификация под действием ТТФА, 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 Tl^{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, Там же, **93**, 1489 (1971).
4. E. C. Taylor, G. W. McLay, A. McKillop, Там 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, Там же, **92**, 2175 (1970).
17. E. C. Taylor, F. Kienzle, R. L. Robey, A. McKillop, J. D. Hunt, Там 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, Там же, **35**, 1670 (1970).
20. A. McKillop, R. A. Raphael, E. C. Taylor, Там 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, Там 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, Там 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, Там же, **95**, 3340 (1973).
45. M. E. Kuehne, T. J. Glacobbé, *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.
