

УДК 542.943+547.53

**• ОКИСЛЕНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ
СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Белецкая И. П., Махоньев Д. И.

Рассмотрены реакции окисления ароматических и алкилароматических соединений при действии солей переходных металлов переменной валентности.

Библиография — 204 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1007
II. Общие механизмы окисления солями металлов	1008
III. Ионы металлов переменной валентности как окислители алкиларенов	1010

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большое внимание привлекают реакции окисления ароматических соединений солями переходных металлов. Эти реакции, получившие название «стехиометрического окисления», позволяют во многих случаях получать один из продуктов окисления с преимущественным выходом, т. е. селективно функционализировать ароматические соединения (см. [1]).

Замещенные бензолы, а также конденсированные ароматические системы, не содержащие заместителей, способных к окислению, как правило, дают в этих реакциях продукты с функциональными группами, которые непосредственно связаны с ароматическим ядром. Другим важным классом субстратов, используемых в этих процессах, являются алкилароматические соединения, которые при окислении дают, помимо соединений упомянутого выше типа, продукты монозамещения в α -положение боковой цепи, а также соответствующие оксо- и карбоксипроизводные.

Существует обширная литература, освещающая вопросы жидкофазного и стехиометрического окисления, причем число оригинальных работ в этом направлении продолжает быстро расти. В настоящем обзоре суммированы данные по окислению ароматических и алкилароматических соединений ионами металлов переменной валентности (охвачена литература до середины 1979 г.). Не будут рассматриваться давно применяемые и достаточно хорошо изученные кислородсодержащие соединения металлов в высших окислительных состояниях (типа солей хромовой и марганцевой кислот), а также субстраты, которые в процессах окисления проявляют специфические особенности (фенолы, ароматические спирты, амины и т. п.), за исключением тех случаев, когда окисление затрагивает только ароматическую систему и (или) алкильные заместители в этих соединениях.

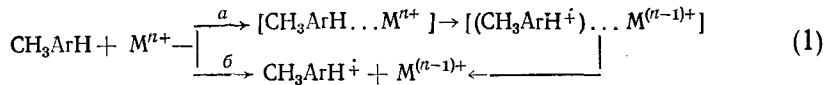
II. ОБЩИЕ МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ СОЛЯМИ МЕТАЛЛОВ

Соединения Ag(II), Cu(II), Pd(II), Co(III), Mn(III), Fe(III), Tl(III), Pb(IV) и Ce(IV), используемые в качестве окислителей, можно разделить на две группы: одноэлектронные и двухэлектронные окислители; их нормальные электродные потенциалы изменяются в широких пределах (приведены значения E° , В):

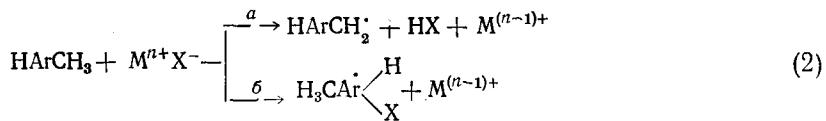
$\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$	1,91	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	0,36
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	1,808	$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	0,167
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1,61	$\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$	1,694
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	1,509	$\text{Tl}^{3+}/\text{Tl}^+$	1,252
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0,771	$\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}^0$	0,987

Необходимо отметить, что для соединений металлов переменной валентности характерно наличие в растворах сложных равновесий — реакций гидролиза, комплексообразования, образования димеров и полимеров, изменяющих окислительно-восстановительные потенциалы и реакционную способность этих соединений. В зависимости от особенностей строения соли, специфических особенностей металла и его лигандного окружения, а также типа ароматического соединения и условий (например, температурных параметров и природы растворителя) возможно взаимодействие окислителя и субстрата по нескольким различным механизмам.

1. Перенос электрона с π-электронной системы субстрата на атом металла с образованием катион-радикала ароматического соединения. Этот процесс может происходить после включения молекулы субстрата в координационную сферу металла (внутрисферный перенос, а) или без разрушения этой сферы (внешнесферный перенос, б):



2. Гомолитический распад комплекса субстрат — окислитель с одновременным переносом электрона и лиганда и образованием радикала бензильного типа (2а) или продукта радикального присоединения к субстрату (2б):

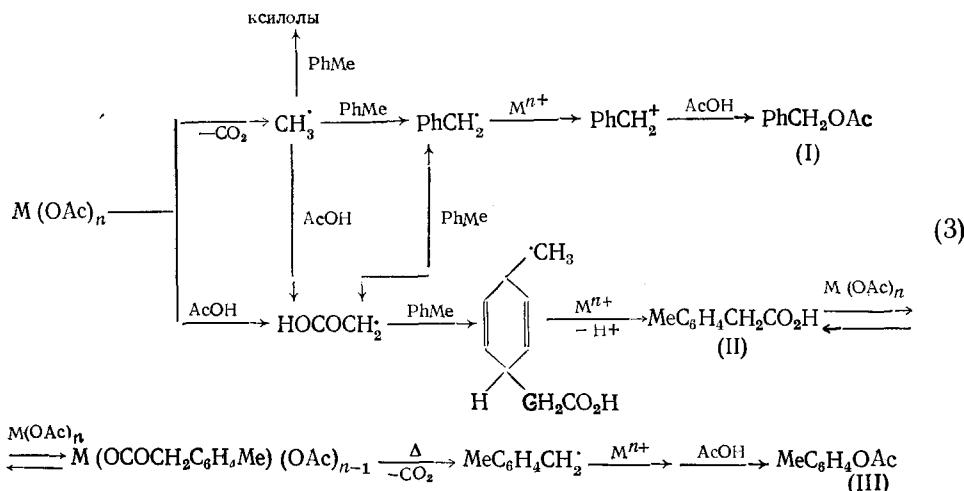


Процессы такого рода имеют место, в частности, при окислении комплексными солями Ce(IV), галогенидами Cu(II) и Fe(III) и др. (см. ниже).

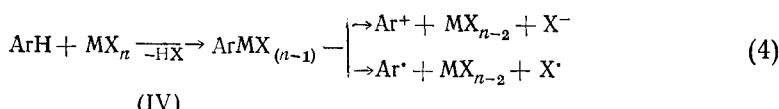
3. Окисление, инициируемое свободными радикалами, возникающими при разложении (фотохимическом или термическом) молекулы окислителя (чаще всего — карбоксиата металла).

В зависимости от природы металла, строения карбоксиат-иона и используемого растворителя такое разложение сопровождается декарбоксилированием, приводящим к алкил- или арил-радикалам и (или) образованием карбоксиалкил-радикалов. Оба типа радикалов инициируют процесс, дающий продукты алкилирования, карбоксиалкилирова-

ния, ацилоксиалкилирования и др., в соотношениях, определяемых специфическими характеристиками интермедиатов, что может быть иллюстрировано общей схемой окисления толуола в AcOH ацетатами Pb(IV), Mn(III) и Ce(IV) (подробнее см. в соответствующих разделах):



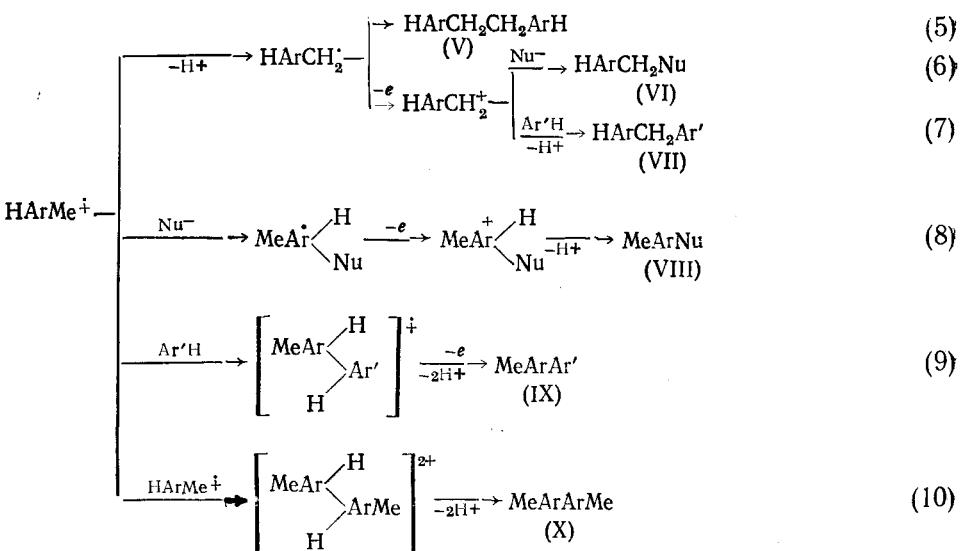
4. Металлизование ароматического субстрата солью металла и последующее разложение металлоорганического соединения с образованием арил-радикала или арил-катиона



Процессы этого типа характерны для солей Pb(IV), Pd(II) и особенно Ti(III) (см. ниже).

Таким образом, первая стадия реакции ароматического субстрата с комплексом металла приводит в зависимости от механизма к образованию радикала, катиона или катион-радикала. Превращения радикалов при взаимодействии с соединениями металлов подробно обсуждены в обзорах [2, 3]. Они обычно заканчиваются либо окислением по механизму лигандного переноса (аналогично схеме (2)), либо окислением в катион, который далее реагирует с подходящим нуклеофилом (см. ниже).

Более подробного рассмотрения заслуживает судьба катион-радикала, образующегося по схеме (1). При наличии в молекуле алкильной (особенно метильной) группы катион-радикал чаще всего теряет протон с образованием радикала бензильного типа, который далее окисляется в катион, реагирующий с анионом или молекулой растворителя с образованием продукта замещения в α -положении боковой цепи (схема (6)). В случае повышенной устойчивости такого радикала образуются также 1,2-диарилэтаны типа (V). В среде с низкой нуклеофильностью (в присутствии сильных кислот или при гетерофазном окислении в избытке субстрата) образующийся катион атакует вторую молекулу субстрата с образованием диарилметанов по схеме (7) (в принципе образование соединения (VII) возможно также в результате окисления радикального аддукта из HArCH_2^\cdot и HArCH_3 , однако существующие в литературе данные о высокой региоселективности реакции (7) не согласуются с таким механизмом).



Альтернативным направлением реакции является непосредственная атака кацион-радикала анионом или молекулой растворителя и образование замещенного в ядро продукта (VIII) по схеме (8). При отсутствии алкильных заместителей в молекуле субстрата или при наличии факторов (например, стерических), затрудняющих образование бензильного радикала, такой путь реакции становится преобладающим в средах с высокой нуклеофильностью. Димеризация кацион-радикала или его взаимодействие с другой молекулой ароматического соединения приводит к образованию производных бифенила по схемам (9) и (10). Направление окислительной дегидродимеризации, приводящей к продуктам типа (VII), (IX) и (X), зависит от структуры и распределения положительного заряда (в замещенном или незамещенном положении ароматического ядра) исходного кацион-радикала. Часто реакции этого типа сопровождаются полимеризацией и диспропорционированием.

Реакции (5)–(10) нередко протекают одновременно, однако подбор условий (варьирование температурных параметров, растворителей, введение добавок нуклеофилов, сильных кислот, комплексообразователей и т. п.) позволяет направить процесс в нужную сторону и получить продукт с высокой селективностью.

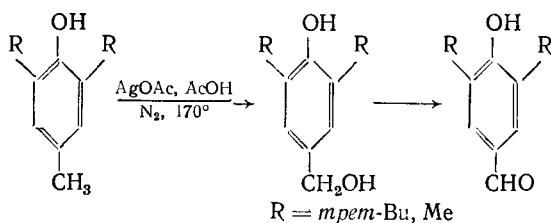
Ниже рассмотрены специфические особенности таких процессов применительно к различным типам окислителей в соответствии с приведенной классификацией последних (см. выше) в порядке убывания их окислительно-восстановительных потенциалов.

III. ИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ КАК ОКИСЛИТЕЛИ АЛКИЛАРЕНОВ

1. Серебро (I), (II), (III)

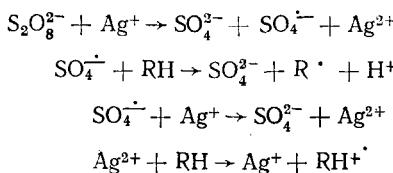
Применение солей Ag(I) и Ag_2O для окисления гидрохинонов и альдегидов хорошо известно, однако ступенчатое окисление метильной группы 2,6-диалкил-*n*-крезолов является, по-видимому, единственным примером реакции такого рода¹.

¹ Имеются также патентные данные [5] об окислении толуола в бензиловый спирт пропусканием кислорода через раствор в Ac_2O , содержащий каталитические количества AgOAc .



Сильными окислителями являются соединения Ag(II) (см. табл. 1), хотя их применение в органическом синтезе довольно ограничено [6].

Многие окислительные процессы успешно протекают в системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, однако не идут в отсутствие ионов серебра. Роль последних не исчерпывается, как полагали ранее, образованием анион-радикалов $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Последними исследованиями [7, 9] показано, что ионы Ag^{2+} вносят заметный вклад в окисление субстрата. Процесс включает ряд окислительно-восстановительных реакций:



Ионы Ag^{2+} и $\text{SO}_4^{\cdot-}$ действуют в этих реакциях как окислители с различной селективностью [8], и вклад окисления ионами Ag^{2+} растет с ростом отношения $\text{Ag(II)}/\text{субстрат}$.

Стабильность органических комплексов Ag(II) заметно возрастает при увеличении кислотности среды и в присутствии N-содержащих лигандов [6, 7]. Так, бис(2,2-бипиридин)пероксидисульфат Ag(II) в AcOH ацетоксилирует алкиларены в ядро и (или) в α -положение боковой цепи [7, 8] по схеме (11) с выходом ~300% на Ag(II) (в реакции участвуют два окислителя):

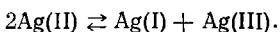


Метилбензолы образуют, кроме того, небольшие количества бензальдегидов. Аналогично реагируют соли Ag(II), не содержащие аниона $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [10]. Пиколинат (пиридин-2-карбоксилат) Ag(pic)_2 и бис(2,2-бипиридин)трифторметансульфонат $\text{Ag(bipy)}_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ окисляют *n*-метиланизол, образуя смесь соответствующего спирта и альдегида (3 : 1) с количественным выходом. Скорость окисления значительно возрастает в присутствии AcOK, что авторы работы [10] связывают как с буферным эффектом ацетат-иона (см. схему (11)), так и (в большей степени) с увеличением растворимости комплексов Ag(II) в присутствии AcOK.

Результаты конкурентного окисления *n*-замещенных толуолов дают значение $\rho = -3,4$, причем кинетический изотопный эффект, отсутствующий при ядерном ацетоксилировании, для $\alpha,\alpha,\alpha-d_3$ -*n*-метокситолуола составляет 5,9. Таким образом, в отсутствие пероксидисульфат-иона окисление арилметанов включает перенос электрона с образованием катион-радикала (схема (1)), теряющего затем протон в стадии, определяющей скорость реакции [10].

Пиколинат Ag(II) может быть использован также в нейтральных средах [11, 12] — окисление алкиларенов водной суспензией $\text{Ag}(\text{pic})_2$ дает карбонильные соединения [11], а реакция с PhMe в ДМСО (65°) [12] позволяет получать последовательно PhCH_2OH , PhCHO и PhCO_2H , в зависимости от количества окислителя (выходы на каждой стадии составляют 60, 15 и 45% соответственно).

В принципе, в реакциях солей Ag(II) возможно участие частиц Ag(III), образующихся по реакции:



Показано, однако, что это равновесие сильно смещено влево, и Ag(III) играет незначительную роль в процессах, происходящих, например, в системе $\text{Ag}^+ - \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [8]. Кинетика таких реакций следует второму порядку, что не согласуется с участием Ag(III).

В то же время известно, что стабильные соединения Ag(III) могут быть получены в виде комплексов AgX_3 ($X = \text{HSO}_4^-$, NO_2^- , ClO_4^- и OH^-) с бигуанидином, этиленбигуанидином и т. п., а также в виде окисла состава $\text{Ag(I)}_2\text{Ag(III)}\text{O}_2$ [13]. Раствор Ag_2O_2 в смесях водных кислот (H_3PO_4 , AcOH) окисляет метиларены в соответствующие альдегиды с довольно высокими выходами (54% для PhMe, 90% для *n*-МeC₆H₄OMe) [14]. Интересно, что дифенилметан инертен в этих условиях, в то время как при окислении в системе $\text{Ag(pic)}_2 - \text{H}_2\text{O}$ выход Ph₂CO составляет 43% [11].

Следует отметить, что, по данным [15], Ag_2O_2 в смеси трифторуксусная кислота — трифторуксусный ангидрид окисляет алифатические углеводороды и дает, например в случае адамантана, 1-адамантилтрифтор-ацетат с выходом 98%.

2. Кобальт (III)

Так же как Ag(II), Co(III) является сильным окислителем в кислых средах. Изучение окислительно-восстановительного потенциала Co(III)/Co(II) в водных растворах HCl , H_2SO_4 , AcOH и HClO_4 показало, что потенциал пары падает с увеличением концентрации кислоты [16].

Подобно Ag_2O_2 , гидроокись Co(III) в водных растворах смесей AcOH и H_3PO_4 окисляет метиларены до соответствующих альдегидов с выходами от 25% (мезитилен) до 95% (*n*-метиланизол). Толуол инертен в этих условиях [16]. Преимуществом процесса является относительно высокая селективность.

Трифторид кобальта окисляет бензол при 200—250° в смесь циклических полифторидов (25—30 продуктов), в основном октафторциклогексанов [18]. Показано, что первой стадией реакции является перенос электрона с образованием катион-радикала [18]. В тех же условиях тетрафторкобальтат калия дает смеси полифторциклогексенов [19]. Распределение продуктов в случае тетрафторкобальтатов других щелочных металлов сильно зависит от природы катиона [20]. Реакция требует все более высоких температур по мере перехода от лития (100—130°) к цезию (250°), и лишь в последнем случае реакционная смесь содержит, помимо продуктов последовательного насыщения ароматической системы (главным образом 3,3,6,6-тетрафторциклогексадиена), полифторбензолы, включая гексафторбензол (6%) [20]. Каким образом варьирование катионного компонента влияет на структуру соли и ее реакционную способность, остается неясным. Интересно, однако, что гексафторкобальтат калия по данным [20] в тех же условиях инертен.

Изучение гетерогенного окисления толуола и ксилолов 12-вольфрамокобальтатом (III) калия $K_5[CoO_4W_{12}O_{36}] \cdot H_2O$ [21], дающего смеси диарилметанов, моноальдегидов и соответствующих спиртов, показало, что катион-радикал ароматического соединения образуется в результате внешнесферного переноса электрона (схема (1б)). Дальнейшие превращения катион-радикала протекают по схемам (6) и (7).

В гомогенных условиях ($AcOH - H_2O$) реакции вольфрамокобальтата (III) калия с алкилароматическими соединениями во многом аналогичны процессам анодного окисления и реакциям солей $Ag(II)$ [22]. Так, анизол, бифенил и нафталин в присутствии $KOAc$ дают продукты ацетоксилирования в ароматическое ядро, причем окисление 4-фторанизола в той же системе сопровождается замещением фтора на ацетокси-группу. Мезитилен также частично ацетоксилируется в ядро в этих условиях (как и при анодном окислении), хотя в реакции с карбоксилатами $Co(III)$ даже в присутствии $KOAc$ наблюдается только α -ацетоксилирование (см. ниже). Толуол, ксилолы и гексаметилбензол в отсутствие $KOAc$ дают только α -окси- и ацетоксипроизводные, а 4-метокситолуол — также дегидродимер 2-(4-метоксибензил)-4-метиланизол. В присутствии $KOAc$ скорость окисления падает, окислительное сочетание практически полностью подавляется, а толуол и ксилолы дают также продукты ацетоксиметилирования (см. схему (3)), выход которых резко увеличивается в безводной $AcOH$. Изотопный эффект при окислении $\alpha,\alpha,\alpha-d_3-n$ -метокситолуола, равный ≈ 6 , интерпретирован авторами [22] как доказательство механизма реакции, включающего в качестве лимитирующей стадии согласованный перенос электрона и протона α -С—Н-связи на атом кислорода гетерополи-иона.

Однако чаще используются более простые соли $Co(III)$ — перхлорат и карбоксилаты. В водной $HClO_4$ перхлорат $Co(III)$ медленно окисляет бензол с образованием смеси n -бензохинона, муконовой кислоты и ее лактона [23]. Кинетика реакции следует уравнению:

$$-\frac{d[Co(III)]}{dt} = \left(k_1 + \frac{k_2}{[H^+]} \right) [Co(III)] [PhH].$$

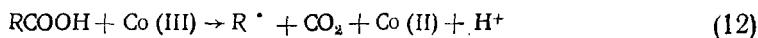
Это интерпретировано автором [23] как доказательство участия в процессе двух типов окисляющих частиц — аквакомплексов $Co(III)$ и более активных оксикомплексов $Co(OH)^{2+}$.

В системе $HClO_4 - H_2O - MeCN$ перхлорат $Co(III)$ окисляет алкиларены в смеси соответствующих спиртов, альдегидов и кислот. В случае толуола реакция по данным [24] включает внешнесферный перенос электрона и ускоряется при увеличении концентрации $MeCN$ в растворителе. При этом в 50%-ном растворе $MeCN$ образуются исключительно продукты окисления метильной группы, однако в более концентрированных растворах $MeCN$ отмечено также образование метилбензофенонов и бензилбензальдегидов — продуктов реакции толуола с бензилрадикалом, возникающим при окислении бензальдегида. Реакционная способность субстратов возрастает в ряду: $n\text{-NO}_2C_6H_4CH_3 < PhCH_2CH_2Ph \sim PhMe \sim PhEt < Ph_2CH_2 < \text{трет-}BuC_6H_4CH_3 < Ph_2$.

Интересно, что бензиловый спирт окисляется в этих условиях быстрее, чем дифенилкарбинол. Это явление авторы работы [24] связывают со стерическими особенностями комплексов, образующихся при непосредственной координации спиртов с атомом кобальта; предполагается, что перенос электрона в этом случае осуществляется по внутрисферному механизму (см. схему (1а)).

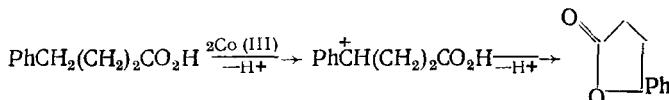
Окисление толуола перхлоратом $Co(III)$ заметно ускоряется при введении в реакционную смесь добавок алифатических кислот [25].

Медленная реакция переноса электрона с молекулы толуола заменяется при этом быстрым процессом отрыва водорода от метильной группы алкил-радикалом, образующимся по реакции (12).



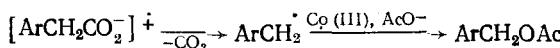
Бензил-радикал быстро окисляется далее по схеме (6), частично димеризуясь с образованием дibenзила (схема (5)).

Арилзамещенные алифатические кислоты окисляются триацетатом кобальта (ТАК) с образованием катион-радикала (схема (1)) и далее катиона бензильного типа (схема (6)) [26]. γ -Фенилмасляная кислота дает в этих условиях продукт внутримолекулярного окисления — γ -фенилбутиrolактон:



В присутствии LiCl или трифторуксусной кислоты выход лактона возрастает с 25 до 60% [26].

В присутствии арилуксусных кислот образующийся катион-радикал декарбоксилируется и дает в соответствии со схемой (6) замещенные бензилацетаты [26]:



Карбоксилаты Co(III) окисляют алкилбензолы в соответствующие бензилкарбоксилаты [26—37], причем лигандное окружение Co^{3+} играет существенную роль в этой реакции, первая стадия которой, как полагают [27—30], включает внедрение субстрата во внутреннюю координационную сферу Co(III) . Сильно координирующие Co(III) нейтральные лиганды — бипиридил, пиридин и ацетонитрил снижают скорость восстановления Co(III) по мере увеличения их концентрации в реакционной смеси вплоть до полного подавления окислительного процесса [27]. При введении добавок воды скорость восстановления Co(III) сначала возрастает, а затем, при $[\text{H}_2\text{O}] > 2,2 \text{ M}$ падает до первоначального значения. С увеличением размера карбоксилат-аниона подавляется процесс переноса электрона на атом Co(III) и основным направлением реакции становится разложение окислителя (по схеме, аналогичной (12)), которое составляет 82% для пеларгоновой и 100% для изомасляной кислоты [27]. Лигандный эффект связывается в этом случае не с понижением окислительного потенциала Co(III) , а со стericическими препятствиями при образовании комплекса $\text{Co(III)}-\text{RH}$ [27].

Добавки KOAc ускоряют окисление толуола действием ТАК в AcOH [31, 32], однако мало влияют на распределение продуктов (при 37° образуется 31% PhCH_2OAc , 7% PhCHO и 2% дibenзила [31]). Повышение температуры снижает общий выход продуктов и сопровождается образованием небольших количеств ксилолов и метилбензилацетатов (см. схему (3)). Термолиз ТАК в AcOH сопровождается выделением CO_2 и незначительных количеств метана и практически полностью подавляется в присутствии ароматических субстратов [31], что резко отличается от поведения ацетатов Mn(III) , Pb(IV) и Ce(IV) в аналогичных условиях (см. ниже). 2-Метилнафталин дает при окислении ТАК, помимо продуктов окисления метильной группы (~50%), также 1-ацетокси-2-метилнафталин (18%) (см. схему (8)) [31].

Кинетика окисления ароматических соединений триацетатом кобальта по данным [28, 29, 30] описывается уравнением:

$$-\frac{d[\text{Co (III)}]}{dt} = k_{\text{набл}} [\text{ArH}] [\text{Co (III)}]^2 [\text{Co (II)}]^{-1},$$

где $k_{\text{набл}}$ не зависит от энергии диссоциации C—H-связи субстрата, но коррелирует с его потенциалом ионизации и способностью к координации с ионом Co(III) [28].

В присутствии O₂ кинетические параметры реакции не изменяются [33], однако продуктами являются соответствующие альдегиды и кислоты. Таким образом, присутствие кислорода не влияет на стадию, определяющую скорость реакции — потерю протона катион-радикалом, образующимся по схеме (1). Реакционная способность арилалканов убывает в ряду: *n*-ксилол > PhMe > PhEt > PhPr- изо > *n*-C₁₀H₈Me [31, 32]. Скорость реакции увеличивается в присутствии AcO⁻ и убывает по мере накопления в реакционной смеси Co(II) [28, 32]. Последнее обстоятельство указывает, в частности, на обратимый характер переноса электрона в реакции (1).

Другим объяснением ингибирующего действия Co(II) является образование биядерных комплексов Co(III)—Co(II) с сильно пониженным окислительно-восстановительным потенциалом [27—35]. По данным [34], добавки ацетатов марганца, меди и церия как в высших, так и в низших окислительных состояниях также снижают окислительную способность Co(III) вплоть до полной потери активности при определенных молярных соотношениях. Порядок ингибирования следующий: Mn(II) > Mn(III) ~ Ce(IV) > Cu(II). Образование полиядерных комплексов Co(III) подтверждено также спектральными методами [34]. Интересно, однако, что комбинация Co(III)—Cu(II), неактивная при окислении толуола, имеет ту же активность, что и Co(III), при окислении 1-метилнафтилина [34].

Активность Co(III) заметно возрастает в присутствии галогенид-ионов (Cl⁻ и Br⁻) [31, 38—40], а также органических бромидов — бромбензола, дигромэтана, бутилбромида и др. [38]. Показано [39], что в присутствии избытка хлорид-ионов в системе TAK — AcOH образуется высоко реакционноспособный гексахлоркобальтат (III)-анион, быстро разлагающийся с образованием Cl₂ и CoCl₂. В присутствии меньших количеств Cl⁻ более вероятно образование смешанных ацетат-хлоридных комплексов Co(III), также обладающих повышенной реакционной способностью. Существование таких комплексов подтверждается спектральными данными [31].

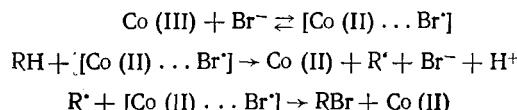
Основным продуктом окисления толуола TAK в присутствии LiCl становится бензилхлорид, однако при увеличении концентрации Cl⁻ выход его падает за счет образования продуктов ядерного хлорирования [31]. Аналогично протекает реакция 2-метилнафтилина [31]. В то же время в присутствии Br⁻ по данным [40] толуол дает исключительно бензилбромид.

Интересно отметить, что процесс взаимодействия TAK с Br⁻ в AcOH при 70° является сложным, что по мнению авторов [41] связано с существованием в растворе двух форм TAK — [Co(AcOH)₆]³⁺(OAc)₃ и [Co(OAc)₃(AcOH)₃] (~ 1 : 1). Предполагается, что окисление Br⁻ происходит после обмена лигандов у атома кобальта на бромид, причем первая форма реагирует с Br⁻ быстро, а вторая — медленно, т. е. скорость реакции лимитируется стадией лигандного обмена.

С другой стороны, рентгеноструктурные исследования [42] показали, что TAK имеет структуру О-центрированного тримера состава

$[\text{Co}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{AcOH})_3]\text{OAc}$, содержащего два типа ацетоксигрупп — мостиковые и хелатные, что также может являться причиной существования двух стадий в реакции Co(III) с Br^- .

Образование бензилбромида при окислении толуола в присутствии Br^- связывают [41, 33] с параллельно протекающими реакциями бромирования субстрата выделяющимся бромом и «кобальт-бромидным» комплексом по схеме:



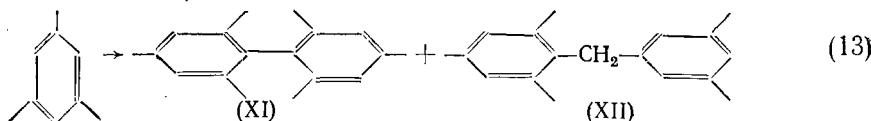
Система $\text{Co(III)} - \text{Br}^-$ широко используется в качестве катализатора в промышленных процессах жидкофазного окисления алкиларomaticих соединений, однако механизм так называемого кобальт-бромидного катализа до сих пор является предметом дискуссии (см., например, [1, 43]).

Окислительные свойства Co(III) заметно возрастают в присутствии сильных кислот. Добавки H_2SO_4 , $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, HClO_4 , H_3PO_4 , а также BF_3 настолько увеличивают скорость окисления алкиларенов ацетатом Co(III) , что позволяют проводить эти реакции при комнатной температуре [36]. Как и при окислении в AcOH , в инертной атмосфере продуктами реакций являются замещенные бензилацетаты, а в присутствии O_2 — альдегиды и кислоты [36]. Активирующее действие сильных кислот объясняют [36, 44] деструкцией кластерных комплексов Co(III) (см. выше), образованием мономерных частиц и повышением электрофильности атома металла. Следует отметить, однако, что увеличение концентрации сильной кислоты настолько увеличивает активность Co(II) , что конкурирующим процессом при 25° становится окисление растворителя (AcOH) [36].

Бензилацетат, образующийся при окислении толуола в системе ТАК— AcOH — HClO_4 при повышении температуры (до 114°) реагирует с толуолом, давая смесь фенилтолилметанов [45]. В этих условиях другие алкилбензолы (PhEt , $n\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, ксиолы, мезитилен) также образуют смеси диарилметанов и небольших количеств моноальдегидов, относительное содержание которых возрастает в присутствии кислорода [45].

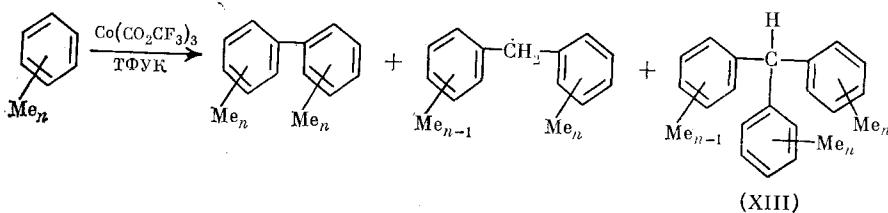
Особое место в ряду кислотных активаторов занимает трифтормукусная кислота (ТФУК). В растворах ТФУК найдено образование комплексов с переносом заряда между Co(III) и ароматическим субстратом [46]. Продуктами диссоциации таких комплексов являются Co(II) и катион-радикал субстрата (см. схему (1)), стабилизированный ТФУК [46]. Эффективность такой стабилизации настолько высока, что позволяет получать хорошо разрешенные спектры ЭПР катион-радикалов даже в случае малостабильных диалкилзамещенных бензолов [46].

В то же время разрушение кластерной структуры ТАК и лигандный обмен при взаимодействии ТАК и ТФУК протекает достаточно медленно, так что растворы ацетата и трифторацетата Co(III) в ТФУК обладают различной реакционной способностью [48, 49]. Реакция мезитилена с триацетатом кобальта в ТФУК протекает по схеме:



и дает 2% (XI) и 20% (XII), в то время как в аналогичной реакции с $(CF_3CO_2)_3Co$ выходы (XI) и (XII) составляют 16 и 9% соответственно. Интересно, что выход (XI) в последнем случае увеличивается с понижением температуры и достигает 41% при $-12^\circ C$, причем одновременно образуется 21% нонаметил-*m*-терфенила [49]. При проведении реакции (13) в системе $(CF_3CO_2)_3Co - TFK - C_2Cl_2H_4$ (80°) отношение продуктов (XI) : (XII) плавно изменяется от 0 до 1,8 при увеличении концентрации ТФУК от 0 до 100% (в чистом $C_2Cl_2H_4$ и в мезитилене соединение (XII) образуется с выходом 28%) [49].

Окисление толуола, *n*-ксилолов, псевдокумола [49] и дурола [48] протекает по общей схеме:



При этом биарилы (X) практически не образуются в случае толуола, *n*-ксилола и дурола, а выход (XIII) и (X) максимален для *m*-ксилола и псевдокумола.

Использование этой реакции для окисления смесей ароматических углеводородов [48] можно рассматривать как ценный метод синтеза несимметричных биарилов и диарилметанов (см., например, [50]).

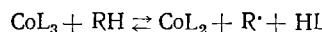
Бензол в аналогичных условиях легко окисляется до фенилтрифторо-ацетата (выход достигает 90% [51, 52] и снижается в присутствии избытка бензола за счет образования смеси полифенилов). Так же, хотя и с меньшими выходами, окисляются хлорбензол и бензотрифторид [52].

Окисление ароматических субстратов трифторацетатом кобальта в присутствии неорганических анионов позволяет с высокими выходами получать продукты нуклеофильного замещения в ароматическом ядре по схеме (8) [54]. Так, окисление бензола в системе $TFK - LiCl - Co(OCCF_3)_3$ дает смесь фенилтрифторацетата и хлорбензола ($\sim 1 : 1$) при отношении $Co(III)/Cl^- = 1$. Увеличение концентрации Cl^- полностью подавляет трифторацетоксилирование, а выход хлорбензола достигает 90%. Аналогично, хотя и с меньшими выходами могут быть получены бром- и иодбензол [53]. Окисление толуола в этих условиях приводит к сложной смеси, содержащей хлортолуолы, бензилхлорид и соединения типа (X), (VII), (XIII) [53]. Интересно, что в присутствии воздуха образуются главным образом хлортолуолы, а в инертной атмосфере — бензилхлорид. Реакция включает, таким образом, процессы, описываемые схемами (5) — (10). Изучены также реакции $Co(OOCOCF_3)_3$ в присутствии F^- , CN^- , NO_2^- , NO_3^- [53].

В водных растворах трифторуксусной кислоты в присутствии галогенид-ионов ацетатом $Co(III)$ могут быть легко окислены даже толуолы, содержащие сильные электроноакцепторные заместители. Так, окисление *n*-толуиловой кислоты в системе $CF_3COOH - H_2O - Hal$ проходит при комнатной температуре и дает продукты окислительного галогенирования в ароматическое ядро и (или) боковую цепь [54, 55]. В присутствии KCl основным продуктом является 3-хлор-4-метилбензойная кислота, тогда как реакция в присутствии $NaBr$ дает главным образом

4-карбоксибензилбромид [54]. Побочными продуктами в последнем случае являются окси-, ацетокси- и трифторацетоксиметилбензойные кислоты. Гидролизом такой реакционной смеси может быть получена с препаративным выходом 4-оксиметилбензойная кислота — ценный мономер для синтеза полимерных материалов, превосходящих по ряду показателей аналогичные материалы на основе терефталевой кислоты [55].

Использование хелатов Co(III) (ацетилацетоната, бензоата, δ -хинолинолата и др.) позволяет проводить реакции в неполярных растворителях [56—58]. Так, окисление 2,6-ксиленола салицилидениминнатами Co(II) в толуоле протекает по схеме окислительного сочетания и дает смесь 3,5,3',5'-тетраметил-4,4'-диоксибифенила и соответствующего хинона [57]. Предполагается [54], что реакция включает димеризацию радикала, образующегося по схеме:



В работе [58] изучена кинетика окисления кумола хелатами Co(III), однако данные о продуктах этих реакций отсутствуют.

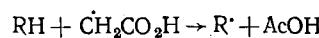
3. Марганец (III)

Реакции триацетата марганца (ТАМ) в AcOH с *n*-метокситолуолом [59] или толуолом в присутствии NaBr [40] и с алкилбензолами в присутствии сильных кислот [36] протекают аналогично соответствующим реакциям триацетата кобальта и характеризуются теми же кинетическими особенностями, т. е. включают стадию обратимого переноса электрона на атом металла (схема (1)).

Аналогично ацетату Co(III), ацетат Mn(III) окисляет *n*-толуиловую кислоту в CF₃COOH в присутствии хлорид- и бромид-ионов с образованием продуктов окислительного галогенирования в ароматическое ядро и (или) боковую цепь, однако в этом случае реакция в системе Mn(III) — Cl⁻ приводит практически исключительно к 3-хлор-4-метилбензойной кислоте (выход ~100%) [54].

В отсутствие активаторов проведение реакций с солями Mn(III) в силу меньшей окислительной способности иона металла (см. табл. 1) требует повышенных температур и сопровождается процессами радикального замещения. Термолиз карбоксилатов Mn(III) протекает в соответствии со схемой (3) по двум направлениям, в зависимости от строения лиганда [60]. Для ТАМ преимущественным оказывается образование карбоксиметил-радикалов (98—100%). В случае пропионаата Mn(III) на альтернативный путь распада с образованием CH₃CH₂[·] приходится уже ~6%, а термолиз фенилацетата протекает почти исключительно по этому направлению (см. схему (3)) [60]. Так, бензол и хлорбензол образуют при окислении ТАМ в AcOH (110°) смеси соответствующих фенилуксусных кислот, бензилацетатов, бензилиденациетатов и бензальдегидов, а толуол — метилбензилацетат (67%), бензил-ацетат (10%), бензальдегид (3%) и следы дибензила [61]. Продукты ацетоксиметилирования дает также окисление при 100° анизола [60, 62], диметоксибензолов [61], 2-метилнафтилина [60].

Термолиз ТАМ (в том числе электролитически генерируемого [63]) в AcOH может быть также использован для введения в молекулу ароматического субстрата других радикалов, генерируемых по схеме:



Таким образом осуществлены, например, нитрометилирование ($R = \text{CH}_2\text{NO}_2$) [63, 64] и ацетилметилирование ($R = \text{CH}_3\text{COCH}_2$) [65] толуола и замещенных бензолов.

Интересно, что окисление метилферроцена ТАМ в AcOH не дает продуктов ацетоксиметилирования, а приводит к смеси диарилметанов по схеме [66]:



Здесь $R = \text{ферроцинил}$; $R' = 2\text{-мethylферроцинил}$, $3\text{-мethylферроцинил}$, $3'\text{-methylферроцинил}$.

При окислении субстратов, обладающих достаточно низким потенциалом ионизации (< 8 эВ), с радикальным замещением конкурирует процесс электронного переноса. Так, 1- и 2-метоксинафталины при 100° ацетоксилируются в ядро [67], а *n*-метокситолуол дает в основном *n*-метоксибензилацетат [59, 60]. Селективность реакции можно, таким образом, регулировать подавлением или активированием одного из этих процессов.

Термолиз ТАМ в AcOH (140°) ускоряется в 3—4 раза добавками KOAc [62], а также значительно возрастает при введении в реакционную смесь уксусного ангидрида [68] или использовании безводного ТАМ [60, 68]. Относительный выход продуктов ацетоксиметилирования возрастает также при введении добавок Mn(II) , замедляющих реакцию переноса электрона, как и в случае Co(III) (см. выше) [60].

С другой стороны, радикальные процессы полностью подавляются в присутствии сильных кислот, позволяющих снизить температуру реакции до 20 — 40° [36]. Продуктами окисления алкиларенов при этом, как и в случае Co(III) , являются бензилацетаты в инертной атмосфере и карбоксильные соединения в присутствии кислорода.

Окисление алкилбензолов в кипящей AcOH в присутствии H_2SO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ и особенно HClO_4 приводит к образованию диарилметанов с высокими выходами [45]. Действие ТАМ в этих условиях аналогично действию ТАК (см. выше) и обычно используемого в этой реакции перхлората Fe(III) (см. ниже), отличаясь, однако, большей селективностью (количество продуктов диспропорционирования и полимеризации в этом случае минимально), что делает этот процесс синтетически ценным.

В противоположность алкилбензолам, *n*-метокситолуол дает в этих условиях биарилы, однако в присутствии менее сильных кислот ($\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) или при низких концентрациях HClO_4 основными продуктами становятся диарилметаны [42]. Интересно, что в аналогичной реакции с Fe(OAc)_3 в обоих случаях образуются только диарилметаны. Различное поведение ацетатов Mn(III) и Fe(III) авторы [42] объясняют различной устойчивостью трехядерных кластеров типа $[\text{M}_3\text{O}(\text{OAc})_6\text{L}_3]\text{OAc}$ ($\text{L} = \text{AcOH}$ для Mn и H_2O для Fe), действующих как основания в реакции удаления протона из катион-радикала (см. стр. 1009).

Трифторацетат Mn(III) реагирует с мезитиленом [48, 49] и дуролом [49] в ТФУК с образованием смесей дегидродимеров (см. схемы (7)—(10)). Однако в отличие от Co(III) (см. выше), в этом случае образуются преимущественно диарилметаны, причем реакционная способность растворов ТАМ и $\text{Mn(OOCF}_3)_3$ в ТФУК практически одинакова [48].

Сульфат Mn(III) окисляет метильную группу в 1-метилнафталине, давая соответствующий альдегид и 1,4-нафтохинон, однако в случае 2-метилнафталина окисление не затрагивает метильную группу и продуктами реакции являются только 2- и 6-метил-1,4-нафтохиноны [69].

Окисление в тех же условиях 1-бромнафталина сопровождается 1,2-сдвигом заместителя и образованием 2-бром-1,4-нафтохинона, как и в случае окисления церийаммонийсульфатом (см. ниже).

Фторид $Mn(III)$, как и CoF_3 , окисляет бензол в смесь циклических полифторидов [18], однако действует более селективно и дает главным образом полифторциклогексены.

4. Церий (IV)

Первые данные об окислении замещенных толуолов в бензальдегиды двуокисью церия в H_2SO_4 относятся к началу века [70, 71], однако выходы и условия этих реакций указаны не были, а выход бензальдегида в описанном значительно позже [72] окислении толуола электролитически регенерируемым сульфатом $Ce(IV)$ составил всего 8%.

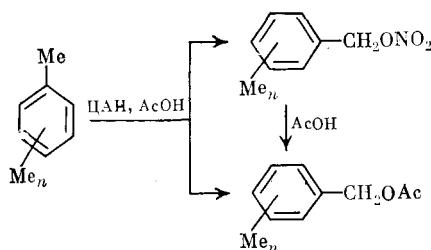
Начало систематического изучения окисления алкилароматических соединений солями $Ce(IV)$ относится, вероятно, к 1965 г., когда было описано количественное окисление бензиловых спиртов в бензальдегиды церийаммонийнитратом (ЦАН) в 50%-ном растворе $AcOH$ [73]. Позже было показано [74], что в тех же условиях бензальдегиды являются основными продуктами (одновременно образуются бензиловые спирты и бензилацетаты) окисления толуолов. Выход бензальдегидов увеличивается при переходе от толуола к *n*-ксилолу с 36 до 73%, однако введение более сильных электродонорных заместителей (OH , NH_2 или OMe) приводит к осмолению реакционной смеси. Электроноакцепторные заместители снижают общий выход продуктов окисления, причем для *n*-хлортолуола наблюдалось одновременное возрастание относительной доли *n*-хлорфенилкарбинола [73]. В 100%-ном $AcOH$ основными продуктами реакции являются бензилацетаты, выход которых также падает с переходом к *n*-галогентолуолам с одновременным возрастанием в продуктах реакции доли карбинолов и альдегидов; *n*-нитротолуол совсем не окисляется в этих условиях, однако замена $AcOH$ на 6*N* $HClO_4$ или 3,5*N* HNO_3 позволяет окислить в альдегиды даже хлор- и нитротолуолы (с выходами до 75 и 50% соответственно) [74, 75]. В тех же условиях толуол и мезитилен даютmonoальдегиды с количественным выходом, а этилбензол и дифенилметан окисляются в ацетофенон и бензофенон (с выходами соответственно 78 и 76%) [75]. В [75] описан также количественный синтез анисового альдегида в 90% $AcOH$ из *n*-метиланизола, полностью осмоляющегося по данным [74], в 50 и 100%-ном $AcOH$.

Реакционная способность при окислении ЦАН в водных растворах $AcOH$ убывает в ряду *n*-ксилол > *m*-ксилол > *o*-ксилол > толуол [76]. Реакция ускоряется в присутствии HNO_3 и тормозится добавками AcO^- , причем во всех случаях скорость окисления максимальна в ~85% $AcOH$. Активирующее действие HNO_3 связывают [76] с образованием катиона $Ce(NO_3)_2^{2+}$, тогда как ингибирующий эффект добавок AcO^- приписывают снижению активности окисления при обмене лигандов в гексанитратоцерат(IV)-анионе на ацетат-ион [76].

Кинетика окисления толуола [77, 78], ксилолов [78], нитро- и хлортолуолов [76] $Ce(IV)$ в смеси $AcOH$ — $HClO_4$ описывается уравнением второго порядка, а механизм реакции, по данным [77, 78], включает в качестве лимитирующей стадии перенос электрона и образование радикала бензильного типа. Интересно, однако, что *n*-хлортолуол окисляется в этих условиях быстрее, чем толуол; авторы [77] объясняют это «спецификой резонансного взаимодействия». Первичными и основными продуктами окисления замещенных толуолов ЦАН являются бензил-

нитрагы, которые могут быть выделены с достаточным выходом при проведении реакции в углеводородных растворителях, однако при реакции в водных кислотах быстро гидролизуются до карбинолов, окисляющихся далее в альдегиды [79]. В случае *o*-ксилола отношение нитрат/альдегид колеблется от 1,5 до 4, причем выход и соотношение продуктов зависят от скорости прибавления раствора ЦАН, природы используемой кислоты (HNO_3 , H_2SO_4 или AcOH) и присутствия алифатического углеводородного растворителя. Полагают [79], что реакция включает образование циклического переходного состояния с димерным комплексом Ce(IV) , приводящим в результате переноса двух электронов и протона к получению нитратов и карбинолов. В случае толуола и *n*-ксилола, содержащих стерически неэккрапированную метильную группу, образующиеся нитраты более лабильны и обе реакции заканчиваются образованием альдегида.

Похожей схемой описывается окисление полиметилбензолов (мезитилена, изодурола, гемимеллитола и гексаметилбензола) ЦАН в AcOH [80]:



Стехиометрически требуемое соотношение ЦАН/субстрат = 2 снижается в присутствии кислорода. Отношение нитрат/ацетат зависит от времени реакции и скорости сольволиза нитрата и колеблется от 1,5 для мезитилена до 5 для гемимеллитола, оно увеличивается при повышении доли нерастворенного ЦАН в гетерогенных условиях и практически не зависит от структуры субстрата и наличия NH_4NO_3 в реакционной смеси.

Распределение продуктов в случае изодурола и гемимеллитола показывает, что окисление затрагивает преимущественно 2-метильную группу, чем подтверждается образование катион-радикала субстрата (радикальное замещение протекает преимущественно в положение 5 [81]). Бензильный радикал, образующийся на второй стадии реакции, окисляется далее, по данным [80], не через карбкатион (схема (6)), а в результате лигандного переноса или через интермедиат со связью $\text{Ce(IV)} - \text{CH}_2\text{Ag}$, претерпевающий далее конкурентно окислительный сольволиз с образованием ацетата или окислительное замещение, дающее нитрат².

По данным [82], анодное окисление изодурола в смеси $\text{AcOH} - \text{Bu}_4\text{NNO}_3$ и реакция изодурола с ЦАН дают практически идентичные результаты, однако в качестве первой стадии реакции с ЦАН авторы [82] предполагают перенос α -водорода с молекулы субстрата по схеме (2a) ($X = \text{NO}_3$).

Из всех полиметилбензолов только мезитилен помимо бензильного окисления претерпевает ацетоксилирование в ядро, причем выход 2,4,6-триметилфенилацетата, составляющий 50% в начале реакции, к концу ее падает до 25% [78] (следует, однако, отметить, что окисление мезитилена под действием ЦАН в MeCN дает только 3,5-диметилбен-

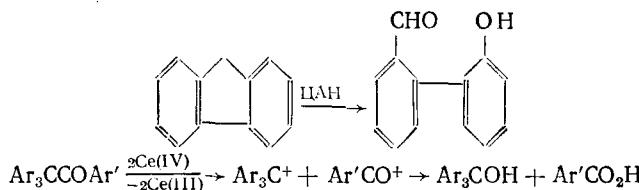
² Подробнее о механизмах окислительного замещения и сольволиза см. Jenkins C. L., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1972, v. 92, p. 856.

зилнитрат [83]). Образование «ядерного» ацетата в случае мезитилена согласуется с данными по окислению метилбензолов трифторацетатом Ce(IV) в присутствии LiOCOCF_3 , которое приводит к преимущественному образованию биарилов (X) (40%), (наряду с диарилметанами (VII) (10%) и бензилтрифторацетатом (~1%) (см. схемы (6)–(10)) [84], причем отношение (X) : (VII) падает с ростом температуры реакции и увеличением концентрации LiOCOCF_3 . Бензол в этих условиях окисляется с трудом (образуется 8% фенилтрифторацетата и 1% бифенила), толуол образует только смесь фенилтолилметанов (15%) и бензилтрифторацетата (15%), *n*-ксилол дает метилбензилтрифторацетат (8%) и диарилметаны (10%), а дурол превращается в бидурил (2%) и диарилметаны (97%) [84].

Другим примером ядерного ацетоксилирования является окисление анизола ЦАН в AcOH ($40^\circ, \text{N}_2$) [85], приводящее к смеси *o*- и *n*-ацетоксианизолов (*o/n*=0,82). Реакция имеет первые порядки по PhOMe и ЦАН, а также обратный порядок по Ce(III); она сильно ускоряется добавками нитрата аммония. В продуктах реакции отсутствуют нитраты, а распределение изомерных ацетатов соответствует распределению электронной плотности в катион-радикале анизола (спектры ЭПР ароматических катион-радикалов, полученных окислением солями Ce(IV), описаны в работе [86]). Механизм реакций описывается схемой (8) (стр. 1010).

В 90%-ной трифтруксусной кислоте в присутствии хлоридов и бромидов щелочных металлов ЦАН довольно легко реагирует с *n*-толуиловой кислотой с образованием продуктов окислительного галогенирования в ароматическое ядро — 3-галоген-4-метилбензойных кислот [54]. Предполагают, что протекание реакции по схеме (8) облегчается в этом случае образованием комплексов Ce(IV), содержащих пространственно сближенные лиганды — галогенид- и 4-метилбензоат-ионы [54]. Интересно, что при увеличении содержания воды в реакционной системе выход продуктов ядерного галогенирования падает за счет образования соответствующих бензилгалогенидов, что связано, по мнению авторов [54], с вытеснением водой арилкарбоксилатных лигандов из внутренней координационной сферы окислителя.

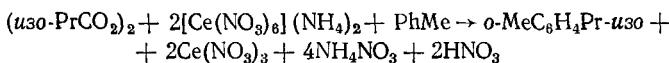
При окислении 1,2-диарилэтанов ЦАН в 70%-ном водном MeCN [87] на первой стадии также образуется катион-радикал, распадающийся на бензил-радикал и бензил-катион, что приводит к бензальдегидам, бензилнитратам и бензиловым спиртам. Скорость реакции возрастает при введении в ароматическое ядро электронодонорных и падает при введении электроноакцепторных заместителей. По схеме окислительного расщепления идут также реакции окисления флуорена [88] и триарилметилариликетонов с ЦАН в AcOH [89]:



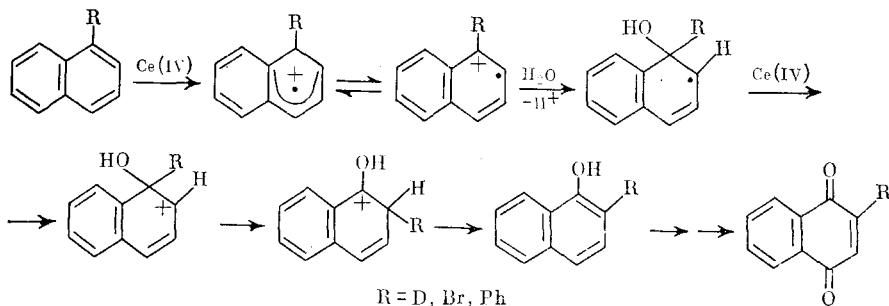
Антрацен на первой стадии окисления ЦАН в MeOH или AcOH [90] образует 9-антрилнитрат, дающий в реакции с катион-радикалом антрацена 9-антрилнитрит и антрол-радикал, который превращается далее в бисантрон или окисляется ЦАН в 10-ацетокси- и 10-метоксиантрол, а также в антрахинон (через 9,10-дигидро-10-оксо-9-антрилнитрат). В то

же время проведение аналогичной реакции в MeCN, по данным [91], дает смесь антрахиона и 9-нитроантрацена (3 : 1). Продукты нитрования в ядро в этих условиях образуются также из бензола, нитробензола, толуола и нафталина.

Окислительные свойства ЦАН могут быть с успехом использованы также в реакции алкиларенов с ацилпероксидами, например по схеме [92]:



Интересное превращение (1,2-сдвиг заместителя) найдено при изучении окисления 1-замещенных нафталинов церийаммонийсульфатом [93]. Аналогично протекает анодное окисление тех же субстратов [94]:



Церийпиридинийхлорид $(C_5H_5N)_2CeCl_6$ (ЦПХ) использован для окисления полиметилбензолов в MeOH и EtOH [95]. В качестве окислителя в данном случае выступают продукты лигандного обмена ЦПХ с растворителем $Ce(IV)(Cl)_x(RO)_y$, которые обладают различной активностью в зависимости от R. Скорость реакции окисления и «спонтанного» восстановления ЦПХ в MeOH на два порядка выше, чем в EtOH. В отсутствие кислорода продуктами реакции являются соответствующие бензилхлориды и алcoxсиметилбензолы, причем последние становятся единственными продуктами реакции при более длительном кипячении реакционной смеси, что делает этот процесс ценным с синтетической точки зрения. Интересно, что в отличие от гексаметилбензола и дурола, дающих хорошие выходы продуктов, мезитилен практически инертен к окислению в этих условиях.

Соотношение между хлор- и метокси производными при окислении дурола ЦПХ в MeOH остается постоянным в ходе реакции, возрастая при введении добавок LiCl, однако метоксилирование в этом случае не подавляется полностью, чем подтверждается предложенный авторами [95] механизм лигандного переноса на стадии окисления бензильного радикала (см. стр. 1009). При реакции в присутствии кислорода из дурола образуется диметилацеталь 2,4,5-триметилбензальдегида, гидролизующийся при выделении (выход альдегида 65%). Интересно, что окисление Cl^- до Cl_2 , с трудом идущее в спиртах, легко происходит при кипячении ЦПХ в MeCN.

Тетрафторид церия, как и фториды Co(III) или Mn(III) (см. выше), применяют для получения циклических полифторидов из бензола ($250-480^\circ$). Однако в этом случае образуется смесь, содержащая полифторбензолы, полифторциклогексены и полифторциклогексадиены [18, 96].

Тетраацетат церия реагирует с толуолом в AcOH (110°) по общей схеме (3) и дает три основных продукта (I)–(III) [97]. Термолиз

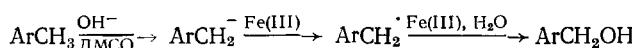
$\text{Ce}(\text{OAc})_4$ в AcOH идет так же, как в случае $\text{Mn}(\text{OAc})_3$, с образованием карбоксиметил-радикалов, однако в отличие от $\text{Mn}(\text{III})$ ацетоксиметилирование в этом случае подавляется добавками Ac_2O и KOAc . Реакция с бензолом и хлорбензолом дает только арилуксусные кислоты (41 и 36% соответственно). Авторы [97] полагают, что роль Ac_2O заключается в связывании образующихся кислот в устойчивые к окислению смешанные ангидриды.

Интересно, что фотолиз $\text{Ce}(\text{OAc})_4$ сопровождается декарбоксилированием и образованием метил-радикалов (см. схему (3)) [97].

5. Железо (III)

Наиболее часто в качестве окислителей используются феррицианид калия $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ и хлорное железо FeCl_3 . Феррицианид применяется обычно в водных растворах и, будучи слабым окислителем (см. табл. 1), способен окислять лишь ароматические соединения с достаточно низким потенциалом ионизации (такие, как метилфенолы [98, 99] и алко-ксибензолы [99]), давая соответствующим образом замещенные бифенилы.

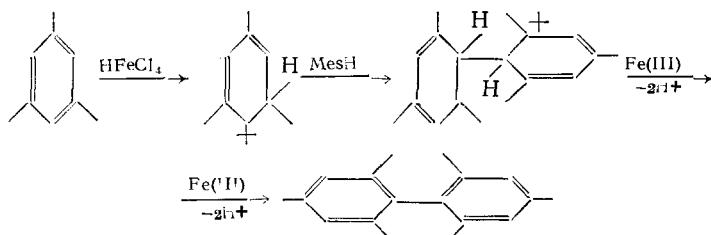
В щелочных условиях ($\text{DMSO}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$), благодаря образованию бензильных анионов, могут быть окислены также замещенные толуолы, содержащие сильные электроноакцепторные группы (NO_2 или Me_3N^+):



Скорость реакции возрастает при увеличении содержания DMSO в растворителе и при введении добавок галогенид-ионов ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$) [100].

В отличие от феррицианида безводный хлорид $\text{Fe}(\text{III})$ является довольно сильным окислителем (см. табл. 1) и реагирует с ароматическими соединениями, образуя продукты хлорирования и дегидродимеризации. Эти реакции известны уже с конца прошлого века и достаточно подробно освещены в обзора [101, 102]. Следует отметить, что интерес к реакциям этого типа не ослабевает. Так, найдены условия полихлорирования бензола хлоридом $\text{Fe}(\text{III})$ в расплаве с NaCl , в присутствии O_2 или без него [103]. Особенно интенсивно изучается в последнее время окислительное сочетание алкиларенов под действием солей $\text{Fe}(\text{III})$ [49, 104—107].

Механизм образования биарилов, предложенный в работах Ковачича и др. [102], предполагал протонирование субстрата комплексом $\text{HCl}-\text{FeCl}_3$ и дальнейшие превращения по типу катионной полимеризации, например:



Реакционная способность полиметилбензолов должна, таким образом, определяться их основностью, однако показано [104—106], что определяющей в этих реакциях является величина потенциала ионизации субстрата, а образование биарилов и диарилметанов при действии

FeCl_3 , имеет много общего с анодным окислением и включает, следовательно, перенос электрона (схема (1)) и электрофильную атаку субстрата по схемам (7), (9), (10).

Окисление полиметилбензолов хлоридом Fe(III) приводит к образованию диарилметанов во всех случаях, кроме *m*-ксилола и мезитилены [49, 103—106]. Подробное изучение окисления смесей метилбензолов в этих условиях показало, что радикалы бензильного типа и, следовательно, диарилметаны (см. схему (6)) образуются из катион-радикалов с высокой плотностью заряда в замещенном положении ароматического ядра (например, в случае дурола). В соответствии с этим окисление дурола в смесях с бензолом, толуолом, *n*-ксилолом и мезитиленом дает только диарилметаны [103], в то время как аналогичная реакция нафталина может служить препаративным методом получения 1-арионафталинов [105]. Выход продукта в последнем случае зависит от нуклеофильности алкиларена по отношению к катион-радикалу нафталина.

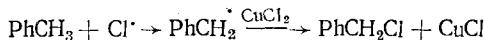
Интересно, что в качестве побочных продуктов при действии FeCl_3 даже дурол и *n*-ксилол дают только продукты хлорирования в ядро [49, 102]. В заметной степени хлорируется в ядро в этих условиях только мезитилен [49]. Выход хлормезитиlena уменьшается с понижением температуры реакции и в присутствии воды, а также растет с увеличением соотношения FeCl_3 /мезитилен. Хлорирование происходит, таким образом, вероятно, не по схеме (5), а в результате лигандного переноса в комплексе FeCl_3 с катион-радикалом субстрата [49]. Аналогично протекают реакции при действии галогенидов Cu(II) (см. ниже).

К селективному получению диарилметанов приводит также окисление метилбензолов различными солями Fe(III) (хлоридом, нитратом, сульфатом, ацетатом и перхлоратом) в кипящей AcOH в присутствии HClO_4 [45, 106]. Интересно, что выход диарилметанов увеличивается в ряду PhPr-изо \ll PhEt $<$ *n*-C₆H₄Me, в то время как в реакции FeCl_3 с теми же субстратами в отсутствие растворителя порядок обратный: PhMe $<$ *n*-C₆H₄Me $<$ PhEt $<$ PhPr-изо [101]. Отмеченный в ряде случаев [105] каталитический характер реакции по отношению к соли Fe(III) в присутствии HClO_4 , как было показано [107], вызван окислением образующегося FeCl_2 хлорной кислотой, так что синтез диарилметанов может быть проведен даже в системе FeCl_2 — HClO_4 [107].

6. Медь (II)³

Галогениды Cu(II) используются обычно в качестве галогенирующих агентов как в гетерогенных [107—117], так и в гомогенных [117—126] условиях.

Фотолиз CuCl_2 в толуоле дает бензилхлорид (86%) по схеме:

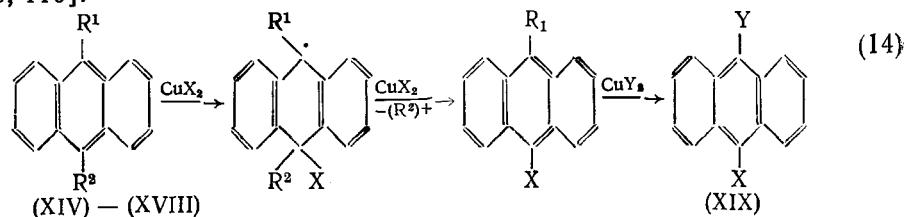


Одновременно образуются небольшие количества (по 0,5%) хлортолуолов и дibenзила [108].

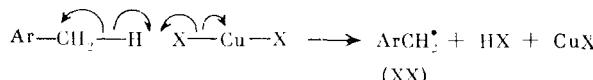
Гетерогенные реакции солей Cu(II) включают обычно окисление radicalного интермедиата, образующегося в результате лигандного переноса на первой стадии (схема (2)). Таким образом протекает галогенирование антрацена, 9-замещенных и 9,10-дизамещенных антраценов (XIV)—(XVIII) в неполярных растворителях (PhCl , CCl_4 и т. п.)

³ Применение комплексов Cu(III) в качестве окислителей описано лишь для аскорбиновой кислоты и катехина (см. Yano Y., Takano S., Kato V., Tagaki W. J. Chem. Soc., Perkin Trans., II, 1979, p. 1227).

[109, 110].

 $X, Y = Cl, Br$ (XIV) a) $R^1 = X, Y, Alk, Ar; R^2 = H$; b) $R^1 = X, Y; R^2 = Alk, Ar$;(XV) a) $R^1 = OAlk, COAlk; R^2 = H$; b) $R^1 = H, R^2 = COAlk$;(XVI) $R^1 = Alk, Ar; R^2 = Ar, Et, CH_2Ph$;(XVII) $R^1 = Ar, Et, CH_2Ph, X, Y; R^2 = Me$;(XVIII) a) $R^1 = OAlk, COAlk; R^2 = Me$; b) $R^1 = OAlk, COCOAlk; R^2 = H, Ph, Et, CH_2Ph$

В соответствии со схемой (14), эти реакции сопровождаются «перегалогенированием» или замещением на галоген углеводородных (XVI) [111, 112] либо ацильных (XVb) [113] групп. По схеме (14) реагирует также 9-метилантрацен [109], однако 10-замещенные 9-метилантрацены (XVII) и (XVIIa) образуют в этих условиях на первой стадии радикалы бензильного типа [111, 112] по схеме:



В случае субстратов (XVII) радикал (XX) окисляется далее по схеме (5) в галогенметильное производное ArCH_2X . Более устойчивые радикалы, содержащие ацил- или алcoxигруппу (XVIIa), димеризуются в этих условиях в соответствующие диарилэтаны по схеме (6) [114].

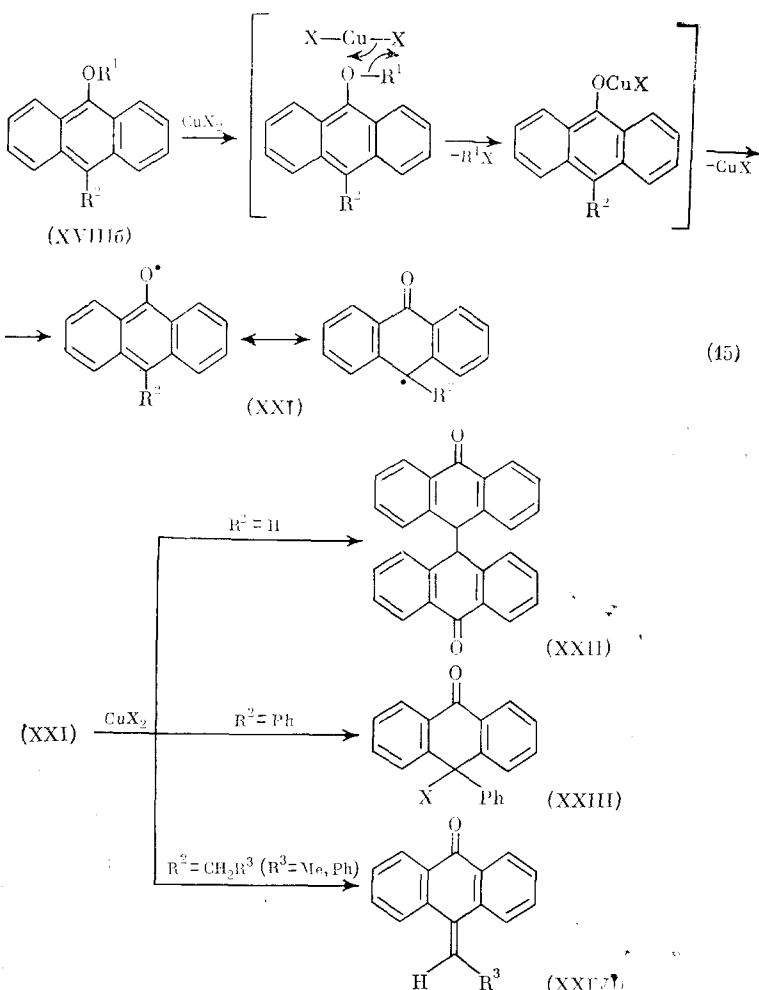
В случае 9-алкокси-(особенно метокси-) и 9-ацилоксиантраценов (XVIIb) возможен еще один механизм «радикализации» субстрата [115].

В зависимости от заместителей в положении 10, радикал (XXI) димеризуется далее в биантронил (XXII), галогенируется в галогенантрон (XXIII) или дает хинометиды (XXIV) [115].

Аналогично реакции (15) протекает взаимодействие CuBr_2 с 2-бензилоксинафталином [116]. Продуктом реакции является в этом случае смесь 1-бром-2-бензилоксинафталина (17%), 1-бромнафтола-2 (61%), ди- β -нафтола (1,4%) и бензилбромида (10%). Интересно, что CuCl_2 дает при этом только продукт хлорирования в положение 1. Таким же образом проходит реакция CuBr_2 с 2-метокси- или 2-этоксинафталином [116]. Описано также галогенирование пирена, перилена и тетрацена безводными галогенидами Cu(II) в неполярных растворителях [117, 118]. Полагают [116], что реакция протекает как гомолитическое разложение π -комплекса CuCl_2 с молекулой субстрата. Интересно, что окисление в этом случае идет в PhCl и не идет в CCl_4 [118].

В гомогенных условиях молекула CuX_2 , как правило, сольватирована и не может участвовать в лигандном переносе. Более вероятным в этом случае становится механизм, включающий перенос электрона (схема (1)).

Так, 9-алкил- и 9-арилантрацены при действии CuX_2 ($X = Cl, Br$) в MeOH дают в результате последовательного трехстадийного окисления по схемам (1) и (8) 10-алкил- и 10-арил-10-метоксиантроны (XXV)

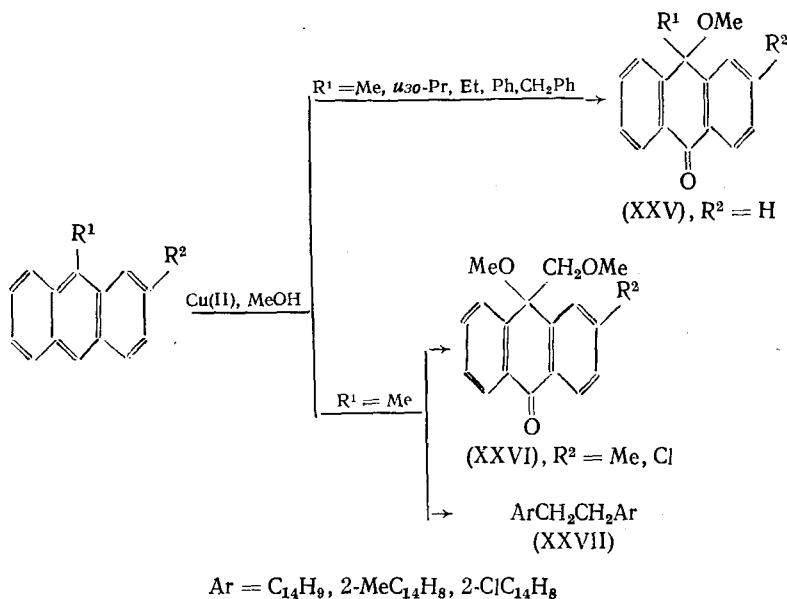


[119]. Как и в других случаях, при наличии метильной группы из катион-радикала субстрата образуется также радикал бензильного типа, дающий по схемам (5) и (6) метоксиметилпроизводные и диарилэтаны (XXVII) (см. стр. 1028).

Интересно, что продукты типа (XXVI) и (XXVII) не образуются в случае замещенной метильной группы R¹, как полагают [119], вследствие стерических факторов, препятствующих стабилизации радикала Ar¹CHR.

Бромид Cu(II) в гомогенных условиях бромирует 3,4,5- trimетиланизол в ядро [120]. Аналогично реагируют алкилбензолы с безводной CuBr₂, однако в присутствии даже малых количеств воды основными продуктами становятся диарилметаны (в меньших количествах образуются также бензилбромиды). Мезитилен в обоих случаях дает только броммезитилен [121].

Гетерогенное окисление хлоридом Cu(II) толуола, *n*-ксилола и мезитиlena, по данным [122], также протекает через стадию образования катион-радикала и в соответствии со схемами (7) и (8) приводит к образованию диарилметанов и продуктов хлорирования в ядро, причем выход последних растет с ростом устойчивости катион-радикала и со-



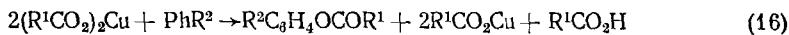
ставляет 20% для $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$ и 90% для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}_3$. Соответственно выход диарилметанов падает от 90% для $\text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ до 80% для $\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2$. Исключительно диарилметаны образуются при кипячении *n*-ксилола с $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ в AcOH , содержащей HClO_4 [45].

Способность CuCl_2 реагировать по механизму лигандного переноса (схема 2б) использована для окисления катион-радикалов, генерируемых другими окислителями [123]. Реакция метилбензолов с перокси-дисульфат-анионом в водном MeCN в присутствии CuCl_2 дает исключительно продукты хлорирования в ядро [123], тогда как направление реакции Cl^- с соответствующими катион-радикалами зависит от их стабильности, и доля α -хлорирования в ряду мезитилен<*m*-ксилол<*n*-ксилол~толуол составляет 25, 90, 100 и 100% соответственно [123].

В то же время в реакции метилбензолов с пероксидисульфатом в AcOH , содержащей 9% ТФУК, введение ацетата $\text{Cu}(\text{II})$ подавляет ацетоксилирование в ядро и способствует образованию замещенных бензилацетатов и трифторацетатов. В случае мезитилена относительный выход соответствующих продуктов составляет 92% (в отсутствие $\text{Cu}(\text{II})$ — 33%) [124].

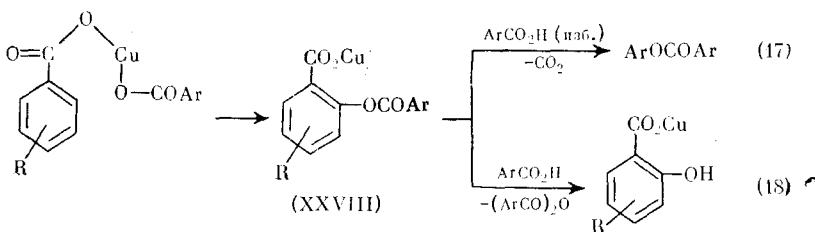
В соответствии с механизмом переноса электрона окисление *n*-цимоля в системе $\text{AcOH}-\text{S}_2\text{O}_8^{2-}-\text{Cu}(\text{OAc})_2$ дает изопропилбензилацетат [125]. Окисление $\text{Cu}(\text{II})$ радикального интермедиата по схеме (8) играет важную роль при ацетоксилировании нафталина в тех же условиях. В отсутствие $\text{Cu}(\text{II})$ реакция не идет, а замена $\text{Cu}(\text{II})$ на $\text{Fe}(\text{III})$ приводит к образованию метил- и ацетоксиметилнафталинов [125].

Карбоксилаты $\text{Cu}(\text{II})$ ацилоксилируют алкилароматические субстраты в ядро по схеме (16) [126, 127].



Выход ацилоксипроизводных возрастает в присутствии окиси меди, реагирующей с освобождающейся кислотой и (или) кислорода, регенирующего соль $\text{Cu}(\text{II})$ [127, 128].

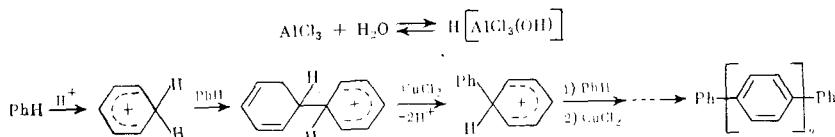
Замещенные бензоаты Cu(II) могут также окисляться внутримолекулярно с образованием *o*-бензилоксибензоатов (XXVIII) [128].



В присутствии воды и избытка кислоты (XXVIII) декарбоксилируется (схема (17)) с образованием после гидролиза соответствующего фенола. Так, *o*- и *n*-толуиловые кислоты дают в этих условиях *m*-крезол, а *m*-толуиловая кислота — смесь *o*- и *n*-крезолов [126]. Термолиз бензоата Cu(II) в PhCO₂H дает фенилбензоат, выход которого может быть увеличен в присутствии кислорода, регенерирующего Cu(II). Эта реакция лежит в основе промышленного метода получения фенола из толуола через бензойную кислоту [126—128]. В апротонных средах (Ph₂O, Ph₂CH₂, циклогексан и т. п.) декарбоксилирование подавляется и реакция (XXVIII) с освобождающейся молекулой кислоты приводит к образованию салицилатов (схема (18)) [126].

Реакции алкилбензолов (а также бензола, анизола, дифенилоксида) с бензоатами Cu(II) дают обычно продукты всех трех реакций. Так, в случае толуола на долю реакций (16), (17) и (18) приходится соответственно 51, 16 и 33% продуктов [126].

Интересным вариантом использования окислительной способности Cu(II) является применение CuCl₂ в сочетании с AlCl₃ для катионной полимеризации бензола [129]:



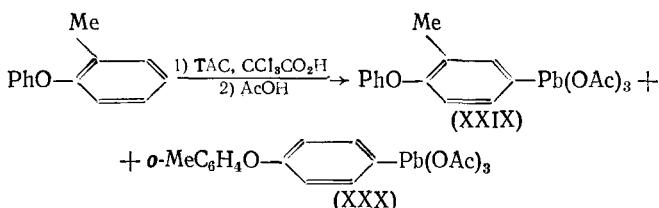
7. Свинец (IV)

Реакции ароматических соединений с солями Pb(IV) включают в зависимости от типа субстрата, природы лигандов и условий синтеза три основных типа превращений: а) пломбирование, протекающее по типу *S_E*-реакций в ароматическом ряду и приводящее к образованию трикарбоксилата арилсвинца (IV) [130—142], который разлагается далее по гетеролитическому [138—142] или гомолитическому [130—137] механизмам; б) радикальное замещение по схеме (3) в условиях термического [128, 143—154], фотохимического [143—145] или инициируемого радикалами [147] распада карбоксилатов Pb(IV); в) перенос электрона с молекулы субстрата по схеме (1) с последующими превращениями катион-радикала по схемам (5)—(10) [45, 49, 140, 141, 147].

Пломбирование имеет обычно меньшее значение в реакциях карбоксилатов Pb(IV), чем, например, таллирование в случае Tl(III) (см. ниже), однако вклад этой реакции становится заметным с увеличением нуклеофильности ароматического ядра в присутствии сильных электронодонорных заместителей. Аанизол и диметоксибензолы [130—133]

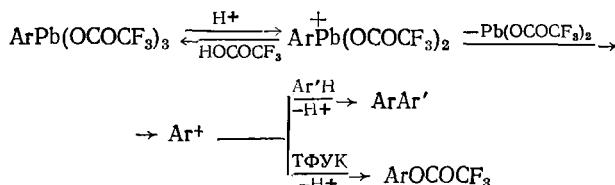
плюмбируются уже тетраацетатом свинца (ТАС) в АсОН (80°). Конкурирующей реакцией при этом является ацетоксилирование, протекающее по механизму одноэлектронного переноса с образованием катион-радикала (схемы (1) и (8)) и дающее в случае анизола ацетоксанизолы ($\sigma/n = 35/65$). Наиболее активный в реакции плюмбирования *m*-диметоксибензол оказывается наименее склонным к ацетоксилированию в этих условиях [133]. Роль плюмбирования возрастает также при увеличении электрофильности атома Pb(IV) за счет введения добавок сильных кислот. Замена АсОН на галогензамещенные уксусные кислоты приводит к образованию галогенатацов Pb(IV), дающих продукты плюмбирования уже при комнатной температуре [134—137]. Плюмбирование 2,4-диметоксибензола моногалогенатацетатами Pb(IV) дает *трикс*-галогенатацы $\text{ArPb}(\text{OCOCH}_2\text{X})_3$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) с выходами 94—99% [134]. Аналогично протекает реакция с ароматическими эфирами PhOR ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{n-Bu}, \text{Ph}$), однако при выделении из реакционной смеси образуются продукты гидролиза — олигомеры плюмбоксанов $[(\text{ArPb}(\text{OCOCH}_2)_2\text{O}_2)]_m$, легко дающие арилсвинецтриацетаты при обработке АсОН [134—137].

Увеличение числа атомов галогена в галогенуксусных кислотах позволяет осуществлять прямое плюмбирование *o*-галогензамещенных (F, Cl, Br, I) анизолов и фенетолов, производных дифенилового эфира, алкилбензолов, бифенила, бензола и галогенбензолов [137]. Интересно, что окисление иодбензола ТАС в треххлоруксусной кислоте дает не продукт плюмбирования, а иодозобензолиацетат $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ (после обработки реакционной смеси уксусной кислотой) [137]. Реакции плюмбирования замещенных бензолов отличаются высокой селективностью и приводят практически исключительно к *n*-производным. Монозамещенные дифениловые эфиры плюмбируются обычно в *n*-положение незамещенного ядра. Только в случае 2-метил-1-феноксибензола получены два продукта ((XXIX)/(XXX) = 7/3) [137]:



Высокую селективность плюмбирования объясняют [137] повышенной активностью *m*- и *o*-изомеров в реакции протодеплюмбирования кислотой, находящейся в реакционной смеси, хотя это объяснение не согласуется с порядком реакционной способности других металлорганических соединений в реакции протодеметаллизации [146]. В случае высокой нуклеофильности субстрата образующийся ArPbX_3 может реагировать как электрофил и давать продукты Ar_2PbX_2 или ArAg'PbX_2 [137].

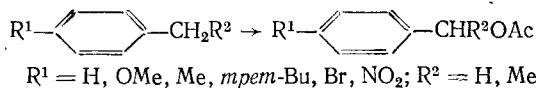
При действии ТФУК арилсвинецтрикарбоксилаты быстро разлагаются с образованием арилтрифторацетатов или (в присутствии ароматических субстратов) биарилов по схеме [138, 139]:



Скорость разложения арилсвинец-тристрифторацетатов пропорциональна относительной стабильности образующихся арил-катионов, так что наиболее устойчивым к действию ТФУК оказывается производное *m*-нитрофенилсвинца [138]. Интересно, что скорость образования биарилов при этом выше, чем скорость трифторацетоксилирования; авторы [139] объясняют это предварительным образованием π -комплекса между молекулой углеводорода и частицей, еще сохраняющей связь Ag—Pb. Выход биарила возрастает с увеличением числа электродонорных заместителей в ядре субстрата.

Следует отметить, что окисление ксилолов, дурола, мезитилена и гексаметилбензола трифторацетатом Pb(IV) в системе ТФУК — CH₂Cl₂ дает помимо биарилов также диарилметаны (наряду с продуктами ацилоксилирования в ядро и боковую цепь), т. е. процесс включает также стадию переноса электрона и образование катион-радикалов (см. схемы (1), (7) и (9) [49, 140, 141]). Окисление толуола тетраацетатом свинца в ТФУК дает после гидролиза смесь крезолов (28%) [140—142], битолилов (4,5%) и *n*-толилфенилметана (0,6%), причем выход битолилов растет с ростом отношения ТФУК/ТАС [140, 141].

В отсутствие сильных кислот реакции алкиларенов с TAC в AcOH при 80° приводят исключительно к продуктам α -ацетоксилирования [132, 149—152]:

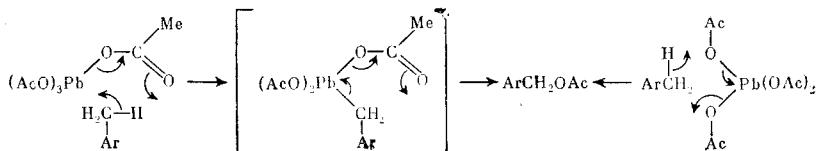


Аналогично реагируют ди- и трифенилметан, флуорен и гексаметилбензол. Кинетика реакции по данным [152] описывается уравнением

$$-\frac{d[\text{Pb(IV)}]}{dt} = k[\text{ArH}]^n [\text{Pb(IV)}],$$

где $n=2$ для замещенных толуолов ($\text{R}^1=\text{H}, \text{OMe}, \text{Me}, \text{R}^2=\text{H}$) и $n=1$ для Ph₂CH₂, Ph₃CH и флуорена. Скорость реакции не изменяется в присутствии небольших количеств H₂O (5% в AcOH) и возрастает при замене AcOH на EtCO₂H, а также в присутствии Cl⁻, Mn⁺² и ДМФА. Добавки других растворителей ингибируют реакцию: Me₂SO > MeCN ~ циклогексан > CH₂Cl₂ > PhNO₂ > PhH [152].

Детальный механизм этой реакции не выяснен до сих пор. Считается, что основной стадией является распад комплекса субстрата с TAC [149—152], в котором происходит циклический перенос пары электронов, в результате чего сразу образуется продукт двухэлектронного окисления. Предполагается даже промежуточное образование бензильного производного свинца, т. е. пломбирование в боковую цепь:

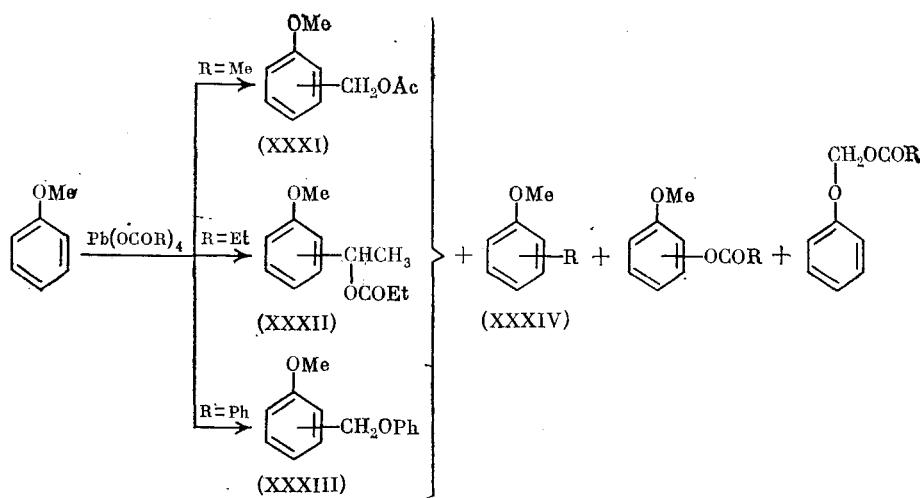


При облучении (при 20—30°) и при температурах выше 80° реакция обретает выраженный радикальный характер. Термическое [149, 151, 153] и фотохимическое [143, 144, 154] разложение карбоксилатов Pb(IV) сопровождается декарбоксилированием и образованием арил- или алкил-радикалов. Скорость декарбоксилирования возрастает в при-

существии пиридина [144], ацетатов [101] и галогенидов [144] щелочных металлов. В соответствии со схемой (3) ТАС окисляет толуол в AcOH (100°) с образованием бензилацетата, смеси ксиолов, метилбензилацетатов и толилуксусной кислоты [153]. Выход бензилацетата увеличивается с ростом отношения PhMe/AcOH и уменьшается с увеличением температуры реакции. Бензилацетат образуется также в ходе фотохимической реакции при комнатной температуре [143, 144]. Бензол в этих условиях дает смесь толуола, бензилацетата и дibenзила [145].

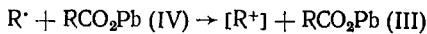
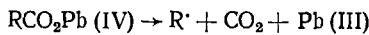
Интересно, что при кипячении *n*-толуиловой кислоты с ТАС в трифторуксусной кислоте в присутствии хлоридов или бромидов щелочных металлов с высокими выходами образуются продукты окислительного галогенирования в ароматическое ядро — 3-галоген-4-метилбензойные кислоты [54]. Так как селективность этой реакции чрезвычайно высока (>90%) для чисто радикального процесса, авторы [54] не исключают значительного вклада реакции по схеме (8) с участием смешанных галогенид-арилкарбоксилатных комплексов свинца (ср. с аналогичной реакцией для Ce(IV), стр. 1022).

В присутствии инициаторов радикальных реакций (монометилоксалат, дизопропилпероксидикарбонат) по радикальному механизму могут быть окислены даже такие субстраты, как анизол [146]. Реакции с тетракарбоксилатами Pb(IV) протекают в этих условиях по схеме:



Показано, что если образование продуктов (XXXI), (XXXII), (XXXIV) соответствует схеме (3), то ацилоксилирование включает промежуточное образование катион-радикала анизола (см. схемы (1) и (8)). Радикал PhOCH_2^{\cdot} , образующийся из этого катион-радикала, реагирует с субстратом, давая (XXXIII).

Важную роль в радикальных реакциях играют производные Pb(III), образующиеся по схемам:



Эти производные действуют далее или как одноэлектронные окислители, или как источники радикалов [144, 146].

Как уже отмечалось выше, с реакциями электрофильного и радикального замещения конкурируют процессы одноэлектронного окисле-

ния, в частности, ацилоксилирование в ядро и боковую цепь, а также образование диарилметанов в реакциях окислительного сочетания. Роль таких реакций возрастает с уменьшением потенциала ионизации субстрата и с увеличением электрофильности окислителя. Так же, как в случае Co(III) (см. выше), ТАС в смеси $\text{AcOH} - \text{HClO}_4$ [45] и трифторметил-ацетат Pb(IV) в дихлорэтане [49] окисляют мезитилен, псевдокумол, дурол и другие метиларены только в диарилметаны. 2-Метилнафталин, в противоположность толуолу, претерпевает при действии ТАС в AcOH ацетоксилирование в ядро в большей степени ($\sim 33\%$), чем α -ацетоксилирование ($\sim 16\%$) или α -окисление ($\sim 11\%$) [128]. Наконец, при 105° ТАС в AcOH селективно окисляет метильную группу в 1-метил-4-изопропиланизоле, давая соответствующий бензилацетат с выходом 55% [147].

8. Таллий (III)

Реакционная способность солей Tl(III) сильно зависит от природы лигандов. Так, ковалентно построенные сульфат и хлорид Tl(III) практически инертны в реакциях с ароматическими углеводородами [155, 156]. Медленная реакция алкиларенов с ацетатом Tl(III) в AcOH заметно ускоряется в присутствии H_2SO_4 , HNO_3 , BF_3 и особенно HClO_4 [156]. Основным продуктом в последнем случае оказывается таллийорганическое соединение состава $\text{AgTl(OAc)}\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В меньших количествах образуются биарилы, бензилацетаты (из метиларенов), дibenзил (из PhMe) и диарилметаны (в случае n -ксилола) [155, 156].

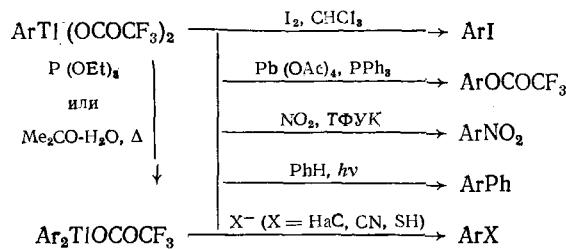
В тех же условиях нитрат Tl(III) нитрует бензол (1,6%) и толуол (13%), а с n -ксилолом дает смесь n -толуиловой кислоты (16,2%), толуальдегида (7,5%) и нитроксилола (6,1%) [156].

Фотохимически карбоксилаты Tl(III) декарбоксилируются с образованием алкил-радикалов. В присутствии бензола фотолиз Tl(OAc)_3 дает с очень низким выходом смесь ксилолов и фенилуксусной кислоты [157].

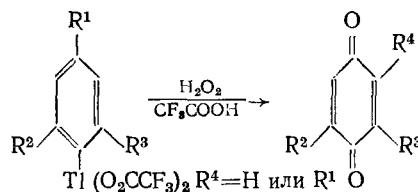
Наибольшей активностью обладает имеющий ионное строение трифторметил-ацетат Tl(III) (ТТФА). Направление его реакции с ароматическими соединениями определяется в первую очередь окислительным потенциалом субстрата. Бензол, алкилбензолы и другие соединения с достаточно высоким потенциалом ионизации (>8 эВ) образуют с ТТФА продукты $S_\text{b}\text{Ag}$ -реакций — арилталлий-бис-трифторметил-ацетаты [158—160].

Диталлирование при действии избытка ТТФА в ТФУК обнаружено только в случае анизола [161]. Интересно, что моноталлиевое производное, образующееся при эквимолярном соотношении реагентов (-25° , 15 мин) при стоянии в течение недели частично превращается в 2,4-ди-(бис-трифторметил-ацетаталлий)анизол; авторы [161] объясняют этот результат стабилизацией σ -производного за счет образования четырехчленного хелатного цикла. Таллирование 2,3,5,6-тетрафторанизола ТТФА не идет в ТФУК, однако может быть проведено в присутствии $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ [162].

Кинетические и механизтические аспекты таллирования подробно обсуждены в работе [159] и в обзорах [158, 160]. На основании арилталлий-бис-трифторметил-ацетатов Мак-Киллоп и Тейлор разработали целый ряд ценных синтетических методов, в частности, представленных на схеме:

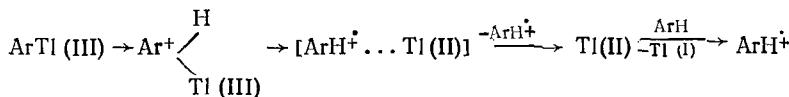


Эти превращения достаточно подробно освещены в обзорах [159, 160]. Найдены также методы синтеза арилфторидов (обработкой (XXXV) действием KF в присутствии BF_3) [163] и арилборных кислот (реакцией с диборанами в ТГФ) [164]. Обработка (XXXV) раствором 90%-ной H_2O_2 в ТФУК дает *n*-хиноны, причем реакция сопровождается миграцией или элиминированием заместителей в ароматическом ядре:



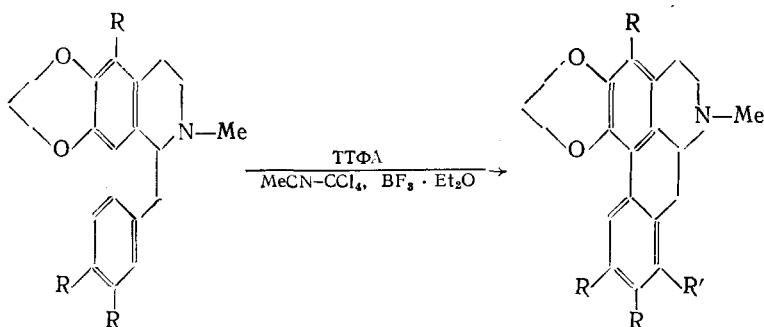
Элиминирование наблюдается при $\text{R}^1=\text{Cl}$ или OMe , а также при $\text{R}^1=\text{Me}$ в случае мезитилена. В других случаях группа R^1 мигрирует в положение 2 ($\text{R}^1=\text{H, Me, Et, трет-Bu}$) [165].

Конечным продуктом восстановления Tl(III) всегда является соль Tl(I). Перенос двух электронов в этом случае (как и в случае Pb(IV)) вероятно, может происходить, как синхронно, так и последовательно. По данным [166], в реакции ТТФА с алкилбензолами Tl(III) действует как одноэлектронный окислитель и дает на первой стадии по схеме (1) катион-радикалы ароматических субстратов, зарегистрированные методом ЭПР (авторы [166] отмечают также, что Tl(III) позволяет генерировать разнообразные катион-радикалы в статических условиях, в отличие от реакции Co(II), требующей применения струевой техники [47]). Дальнейшие превращения комплекса $\text{ArH}^+ \dots \text{Tl}(II)$ в зависимости от субстрата описываются, согласно [167], схемой:



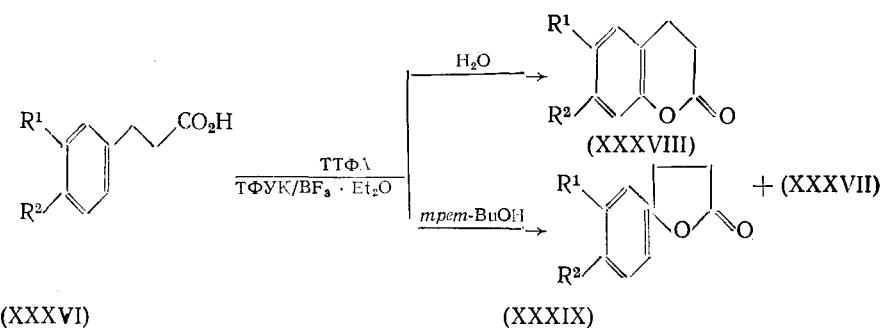
Реакции ТТФА по схемам (1), (9) в случае субстратов с низкими потенциалами ионизации (<8 эВ) (полиалкоксибензолы, нафталины и т. п.) в ТФУК, CCl_4 и MeCN дают симметричные биарилы с выходами до 99% [167]. К образованию диарилметанов приводит окисление дурона в ТФУК [167] и *n*-ксилола в системе $\text{Tl(OAc)}_3-\text{AcOH}-\text{HClO}_4$ [44, 45].

Окислительное сочетание может проходить также внутримолекулярно [168], что использовано, в частности, в синтезе алкалоидов типа гомоапорфина и апорфина (XXXVIa).

(XXXV) а) $R' = H$, б) $R' = OAc$

Интересно, что замена ТТФА на $Tl(OAc)_3$ приводит в тех же условиях к продукту ацетоксилирования в ядро (XXXVIб) [168].

Следует отметить также, что ароматический катион-радикал может реагировать внутримолекулярно с карбоксильной группой, образуя дигидрокумарины (XXXVIII) ((XXXVII) : (XXXIX) = 3 : 1) и спиролактоны (XXXIX) [169]:

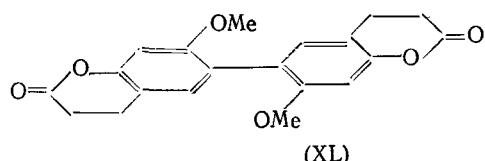


(XXXVI)

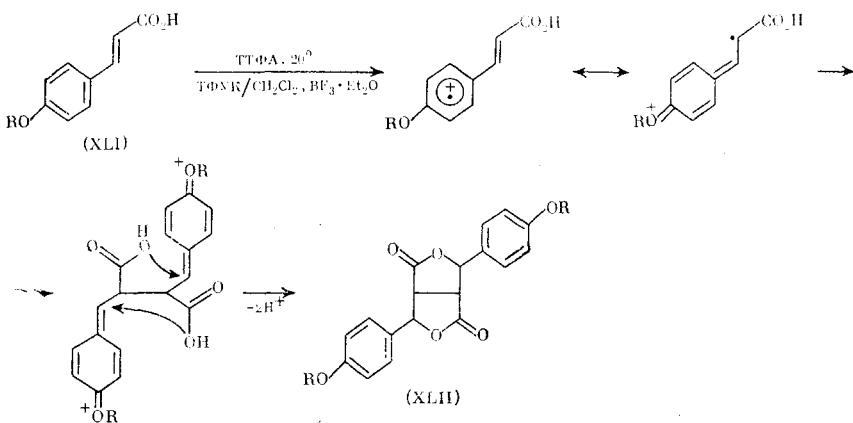
(XXXVIII)

а) $R^1 = R^2 = OMe$; б) $R^1 = OMe$, $R^2 = H$; в) $R^1 = H$, $R^2 = OMe$

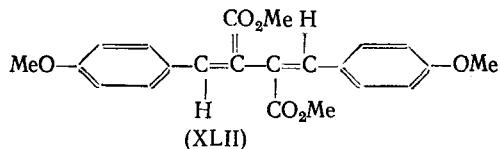
Существенным для хода реакции оказывается не только наличие CO_2H -группы (метиловый эфир кислоты (XXXVIIa) дает только соответствующий 2,2-биарил), но и положение метоксигруппы. Так, (XXXVIIб) в условиях реакции только димеризуется, а (XXXVIIв) образует продукт одновременной циклизации и димеризации (XL) [169]:



Чрезвычайно красиво выглядит также синтез бис-лактона (XLII) [170]:



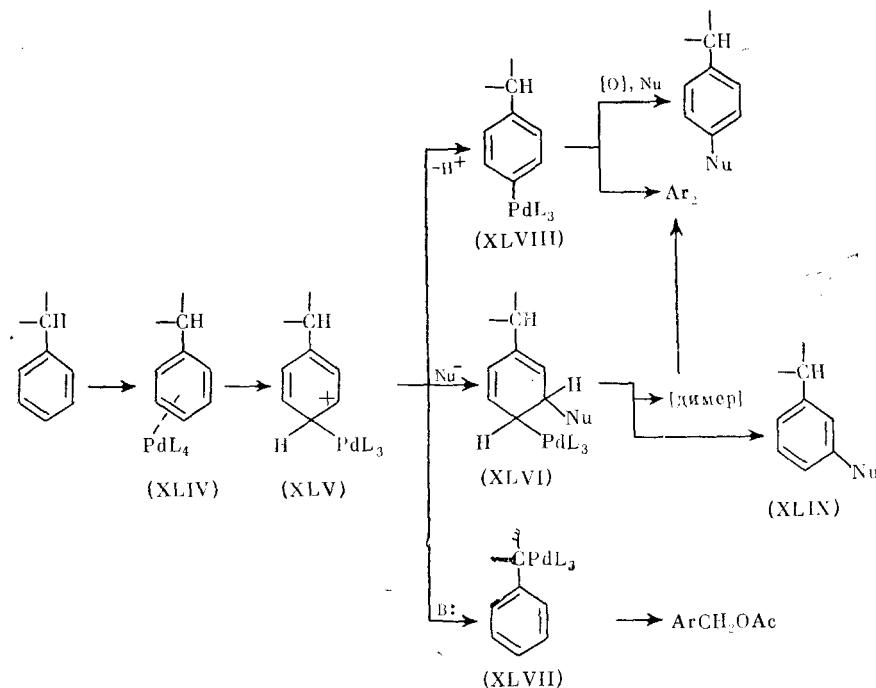
Незамещенная кислота $\text{PhCH}=\text{CHCOOH}$ не реагирует по этой схеме, а метиловый эфир кислоты (XLII) дает в результате депротонирования продукта радикальной димеризации диен (XLII):



9. Палладий (II)

Палладий занимает особое место в ряду рассматриваемых окислителей. Обладая наименьшим окислительным потенциалом, он проявляет максимальную селективность в реакциях с ароматическими соединениями и легко подвергается вторичному окислению при действии достаточно мягких окислителей, что делает возможным его применение в каталитических процессах. С другой стороны, химия комплексов палладия наиболее сложна и механизмы его реакций до сих пор являются предметом дискуссий. Широкое применение комплексов Pd(II) в тонком органическом синтезе и технологических процессах нашло отражение в ряде монографий [101, 171, 172] и обзоров, посвященных ацето-ксилированию [128, 173] и окислительному сочетанию [50, 173, 174], поэтому в настоящий обзор включены в основном общие положения, касающиеся механизмов реакций Pd(II) , и новые данные, не вошедшие в упомянутые обзоры.

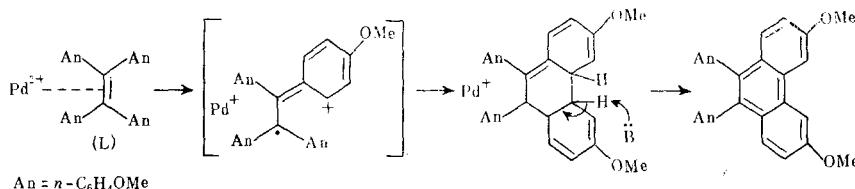
Скорость и направление реакций алкиларенов с комплексами Pd(II) чрезвычайно сильно зависят от состава координационной сферы Pd(II) . Согласно существующим представлениям [171—175], первой стадией этих реакций является образование π -комплекса (XLIV) претерпевающего затем, в зависимости от условий реакции, превращение в σ -арил-палладиевый интермедиат (XLV) атаку нуклеофилом с образованием аддукта (XLVI) или (при наличии α -водорода и действии основания) превращение в продукт α -замещения — бензилпалладиевый интермедиат (XLVII):



На основании сравнения кинетики реакций окислительного сочетания и арилирования олефинов в присутствии Pd(II) высказано также предположение о возможности внедрения Pd(II) по ароматическим C—H-связям с образованием частицы ArPdH^{2+} , устойчивость которой объясняют [176] наличием трехцентровой двухэлектронной связи. Реакция такого типа, по мнению авторов [176], может являться промежуточной стадией в более медленной реакции образования (XLVII), однако данных, подтверждающих эту гипотезу, в настоящее время нет.

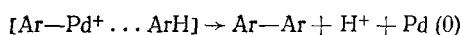
Образование π -комплексов бензола с PdSO_4 в 90%-ной H_2SO_4 (23°) подтверждено спектрально [177]. Распад этих комплексов, согласно [177], приводит к продуктам окислительного сочетания, бензолу и комплексам бензила с Pd(I), гидролиз которых дает Pd(0), Pd(II) и бензол (1:1:2).

Непосредственный перенос электрона в комплексах типа (XLIV) происходит, по данным [175] только в присутствии оснований. Так, комплекс (L) при обработке водой разрушается с выделением π -донора — тетраанизилэтинена, но дает продукт окисления при действии более сильного основания — лутицина:

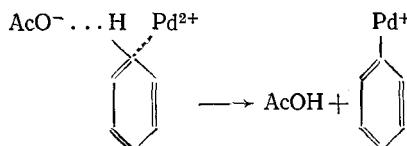


Депротонирование комплекса (XLV) приводит к продукту $S_E\text{Ar}$ -реакции — арилпалладиевому соединению (XLVII), распадающемуся далее с образованием биарила. Детальный механизм последней реакции

не ясен до сих пор. Известно, что галогениды Pd(II) инертны в реакциях с алкиларенами и только PdCl_2 в присутствии пятикратного избытка ацетата щелочного металла в AcOH дает продукты окислительного сочетания [171—181]. Полагают [174, 175, 179—181], что реакция в этом случае протекает через интермедиат (XLVI) и включает его димеризацию с образованием мостиковых связей за счет хлорид-ионов. Последующий распад димера дает биарил, $\text{Pd}(0)$, $\text{Pd}(\text{II})$ и AcOH ($\text{Nu}=\text{OAc}$). В то же время скорость окислительного сочетания сильно увеличивается в присутствии HClO_4 , когда AcO^- выводится из раствора, и реакция протекает по обычному $S_E\text{Ar}$ -механизму (для C_6H_6 и C_6D_6 получено $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}=5$ [179, 181], как и в случае меркурирования). Полагают [173], что в этом случае сочетание происходит через стадию образования смешанного комплекса арилпалладий(II) — арен:



На основании изучения кинетики окисления PhH в Ph_2 перхлоратом $\text{Pd}(\text{II})$ в смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{AcOH}-\text{HClO}_4$ [176] сделан вывод о том, что лимитирующей стадией реакции в этих условиях является электрофильная атака ароматического ядра ионами $\text{Pd}(\text{OAc})^+$ с одновременным переносом протона на координированный или свободный ацетат-ион:



σ -Фенилпалладий-катион диспропорционирует далее на $\text{Pd}(0)$, $\text{Pd}(\text{II})$ и Ph_2 . Скорость реакции уменьшается при замене AcOH на ТФУК и введении Cl^- или Br^- . Активность $\text{Pd}(\text{II})$ при его адсорбции на карбоксильной катионаобменной смоле возрастает с увеличением доли нейтрализованных карбоксильных групп [178].

Присутствие избытка ацетат-ионов не является, однако, необходимым для проведения окислительного сочетания. Комплексы PdCl_2 с этиленом, стиролом и циклогексеном в присутствии AgNO_3 в AcOH дают Ph_2 при окислении бензола с выходами 99, 63 и 3%, т. е. в соответствии с уменьшением стабильности комплексов (в отсутствие олефина выход равен 40%). Реакционная способность зависит, таким образом, от скорости, с которой бензол обменивается с олефином, AgNO_3 играет роль акцептора хлорид-иона и соокислителя (в ходе реакции выделяется NO_2) [182, 183].

Окислительное сочетание под действием солей $\text{Pd}(\text{II})$ легко проходит с органическими соединениями B , Tl , Hg и др., где образование арилпалладиевых интермедиатов происходит в результате замещения металла палладием [171—174].

Возможности метода расширяет то обстоятельство, что заместители в ароматическом ядре слабо влияют на скорость реакции сочетания ($\rho=-0,4$) [184]. Разработан целый ряд способов синтеза биарилов действием комплексов $\text{Pd}(\text{II})$ (в том числе сульфата, карбоксилатов [50, 171—174, 178], β -дикетокомплексов [185, 186]) в сочетании с солями $\text{Tl}(\text{III})$ и $\text{Hg}(\text{II})$ [187, 189], металлической медью [188], соединениями циркония [192] в стехиометрических [50, 173, 181] и катализитических [174, 190] количествах, в растворителях (обычно AcOH) или в их отсутствие [174, 190]. Побочные реакции при окислительном сочетании (обычно ацетоксилирование, см. ниже) эффективно подавляются при

проводении процесса под давлением кислорода (50—100 ат), что делает особенно перспективными методы каталитического окисления. В частности, присутствие гетерополиислот (ГПК) — соединений, растворимых в воде и органических растворителях (ГПК могут содержать P, Si, As, B и т. д.; наиболее активны соединения V, Mo и W) позволяет регенерировать палладий при более низких давлениях O_2 (~25 ат) и в отсутствие ионов Cl^- и таким образом избежать хлорирования субстрата [191].

Вторым направлением распада интермедиата (XLVI) является его превращение в продукт нуклеофильного замещения в ядро (XLIX). По этому механизму происходит, вероятно, образование ацетокси- и нитроаренов при действии нитрата $Pd(II)$ в $AcOH$ [192]. Добавки H_2O , $HClO_4$ и солей $Fe(III)$ смешают реакцию в сторону окислительного сочетания.

Нитрование бензола, толуола и хлорбензола может быть проведено с препаративными выходами в системах $Pd(NO_3)_2$ — $NaNO_2$ и $Pd(OAc)_2$ — $NaNO_2$ (100°, $RCOOH$; R=трет-Ви, Me, $ClCH_2$) [193]. Реакция приводит к смеси нитро- и ацилоксиаренов, причем выход продуктов нитрования максимален при использовании ацетата палладия (II) и $ClCH_2COOH$. При замене $NaNO_2$ на N_2O_4 реакция нитрования в присутствии $Pd(OAc)_2$ проходит в каталитических условиях [193]. Аналогичная реакция в $AcOH$ (100°) дает в случае бензола смесь нитробензола и фенилацетата, соотношение которых изменяется от 1:2 до 2:1 в зависимости от условий [194].

Ацетоксилирование алкиларенов при действии ацетата $Pd(II)$ требует, по данным [175], участия мономерного $Pd(OAc)_2$. Трехъядерный кластер $Pd_3(OAc)_6$ устойчив в твердом состоянии и в $AcOH$ при температурах ниже 35° (в бензole — ниже 80°) и разрушается при действии ацетатов (мономерный $Pd(OAc)_2$ образуется при действии Et_4NOAc , а соли щелочных металлов дают биядерные комплексы $Pd(OAc)_2$ с $MOAc$, способствующие α -ацетоксилированию — см. ниже) [175].

В отсутствие избытка AcO^- «ядерный» ацетат может быть получен как основной продукт ($MeArOAc/HArCH_2OAc = 7/3$) при действии $Pd(OAc)_2$ на $MeArH$ в кипящей $AcOH$ в присутствии O_2 [175]. Хотя реакция является каталитической, она слишком медленна для практического использования [175]. В соответствии со структурой (XLVI) ацетоксилирование происходит преимущественно в *m*-положение при наличии *o*- и *n*-ориентирующих заместителей в молекуле субстрата (нафталин дает смесь равных количеств α - и β -ацетатов). Выход арилакетата значительно возрастает в присутствии соокислителей. Наилучшие результаты для $Pd(OAc)_2$ получены при использовании $K_2Cr_2O_7$, однако TAC, $KMnO_4$, CrO_3 , ClO_3^- и O_2 также действуют достаточно хорошо [195—198]. Изомерный состав продуктов ядерного ацетоксилирования определяется в этих условиях соотношением скоростей окисления арил-палладиевых интермедиатов (XLVI) и (XLVII) и зависит как от условий реакции (выход *m*-изомера обычно растет с повышением температуры реакции [195—198], так и от природы соокислителя).

В присутствии $Hg(OAc)_2$ первой стадией является меркурирование субстрата. Последующее переметаллирование приводит к (XLVII), окисление которого в присутствии AcO^- дает продукт ацетоксилирования, сохраняющий строение (XLVII). Так, из толуола в системе $Pd(OAc)_2$ — $Hg(OAc)_2$ — $K_2Cr_2O_7$ образуется преимущественно *n*-крезилацетат [195]. Модификация этой реакции с использованием ртутных производных аренов и ряда нуклеофилов позволяет получать разнообразные продукты окислительного нуклеофильного замещения в ядро ($Nu = OAc$, N_3 , Cl , Br , NO_2 , CN , SCN) [193].

Пероксидисульфат калия в качестве соокислителя особенно эффективен в присутствии комплексов Pd(II) с N-содержащими лигандами (2,2-бипиридил, пиридин, изохинолин), причем при одинаковом выходе *m*-изомера (54—51%) соотношение *o/p* составляет 39/6 для пиридина и 5/44 для 2,2-бипиридила [198].

Увеличение числа алкильных заместителей в молекуле субстрата смещает реакцию в системе $K_2S_2O_8$ —AcOH—Pd(OAc)₂—2,2'-р₂ в сторону α -ацетоксилирования, доля которого для толуола, *o*- и *n*-ксилолов составляет соответственно 10, 39 и 86%. Мезитилен и дурол дают в этих условиях только соответствующие бензилацетаты. Выход α -ацетоксилированных продуктов возрастает также в присутствии избытка ацетат-ионов [196—198].

Практическая ценность процессов ацетоксилирования в ядро чрезвычайно велика, в частности, в плане разработки методов прямого окисления аренов в фенолы. Отметим, что окисление бензола в фенил-ацетат по реакции: PhH + AcOH + 1/2O₂ → PhOAc + H₂O требует применения металлического палладия в сочетании с висмутом, селеном, кадмием, иридием, родием, рутением, золотом (в последнем случае конверсия PhH достигает 70—75%) [172], в то время как по данным [199] аналогичный процесс с использованием PdCl₂ на SiO₂, (в присутствии NaOAc и Cd(OAc)₂, 170°) дает PhOAc с выходом 8,43% при селективности 100%.

Еще одним направлением реакции алкиларенов с солями Pd(II) является ацетоксилирование в боковую цепь. В отсутствие соокислителей рост концентрации AcO[—] в системе PdCl₂—MOAc—AcOH—ArMe приводит к подавлению окислительного сочетания за счет α -ацетоксилирования. При окислении толуола отношение MeC₆H₄C₆H₄Me : [PhCH₂OAc + PhCH(OAc)₂] изменяется от 38 до 0,0074 при изменении отношения NaOAc/PdCl₂ от 5 до 20.

α -Ацетоксилированию способствует, по данным [175], образование биядерных комплексов, затрудняющих на стадии интермедиата (XLIV) атаку внешним нуклеофилом из-за стерических препятствий или делающих предпочтительной реакцию с образованием ArCH₂OAc, если нуклеофил связан в π -комплексе (XLIV) как лиганд. Выход замещенного бензилацетата зависит как от количества MOAc, так и от природы M⁺. В большинстве случаев максимальной активностью обладает система Pd/Rb [175].

Благоприятствуют α -ацетоксилированию добавки Ph₃P, в присутствии которого выделены два стабильных бензилпалладиевых комплекса типа (XLVII) (см. [175]): PdCl(Ph₃P)₂CH₂Ph и Pd₂Cl₂(Ph₃P)₂·(CH₂Ph)₂. Оба соединения при обработке KOAc в AcOH дают бензил-ацетат, а с AgOAc в тех же условиях — бензилацетат и бензилиден-ацетат.

В отличие от слабого влияния заместителей на скорость окислительной димеризации [182, 184], «бензильное» окисление сильно зависит от этого фактора. Так, реакция PhMe с Pd(OAc)₂ в AcOH (90°) приводит к PhCH₂OAc (80%), PhCHO (4%) и PhCH(OAc)₂ (6%), тогда как *n*-CH₃C₆H₄CH₃ дает 96% соответствующего бензилацетата, а *n*-NO₂C₆H₄CH₃ лишь 2% [200].

Ксилолы образуют в этих условиях смесь α -ацетата, α,α - и α,α' -диацетатов [180]. *o*- и *m*-Ксилолы реагируют медленнее, чем *n*-ксилол, но дают аналогичные продукты. Реакционная способность метиларенов убывает в ряду толуол > ксилол > мезитилен > дурол > гексаметилензол, т. е. противоположно способности субстрата давать катион-радикал.

В присутствии $\text{Sn}(\text{OAc})_2$ и твердых носителей с развитой поверхностью (древесный уголь, Al_2O_3) ацетоксилирование толуола под давлением кислорода становится каталитической реакцией [171, 172]. По данным [201], активными центрами являются при этом не комплексы Pd(II) , а кластерные частицы, содержащие Pd в низших степенях окисления.

Влияние кислорода на реакции в системе $\text{ArCH}_3-\text{PdCl}_2-\text{MOAc}-\text{AcOH}$ до сих пор не нашло удовлетворительного объяснения. В присутствии O_2 и при низких значениях отношения $\text{AcO}^-/\text{PdCl}_2$ (~ 5) возрастает скорость окислительного сочетания и замедляется ацетоксилирование [172, 175]. В то же время ингибиование не является полным даже при 50 ат O_2 [175] (радикальные реакции ТАС, например, ингибируются уже следами O_2 [175]), а при замене PdCl_2 на Pd(OAc)_2 арилакетаты образуются в присутствии O_2 как основные продукты реакции [175]. Далее, ингибирующий эффект O_2 отсутствует при более высоких значениях $\text{AcO}^-/\text{PdCl}_2$, равных 10–20, и в этих условиях α -ацетоксилирование может быть осуществлено каталитически (см. выше). Наконец, альдегиды при окислении в присутствии O_2 образуются только в случае полиметилбензолов [175]. Роль кислородных комплексов Pd(II) и Pd(0) (см. [175]) в этих реакциях до сих пор практически не изучена.

Как и в случае других окислителей, особое место занимает трифторацетат Pd(II) [202, 203]. Трифторацетоксилирование гладко протекает только в случае нафталина (120°) и дает исключительно 1-нафтилтрифторацетат [150] (ацетоксилирование нафталина требует повышенных температур и дает смесь двух изомеров, см. выше). В случае бензола аналогичная реакция идет в присутствии трифторацетатов щелочных металлов и подавляется действием воды [203]. В отсутствие добавок фтор-, хлор- и нитробензолы дают биарилы, а бензол — бифенил и терфенил (относительный выход зависит от продолжительности реакции) [203]. Алкиларены в реакции с Pd(OAc)_2 в ТФУК образуют смеси биарилов и диарилметанов в случае толуола, ксиолов, гемимеллитола и псевдокумола, а в случае дурола и мезитилена исключительно диарилметаны [204].

* * *

Таким образом, анализ литературных данных показывает, что окисление ароматических соединений комплексами металлов переменной валентности является предметом все возрастающего внимания исследователей на протяжении последних полутора десятилетий.

Круг реакций, в которые могут быть вовлечены ароматические субстраты, чрезвычайно широк, и столь же разнообразны продукты этих реакций, которые во многих случаях идут с препаративными выходами и отличаются высокой селективностью. Кроме чисто синтетических проблем эти процессы позволяют решать вопросы, связанные с реакционной способностью высокоактивных интермедиаторов — ароматических радикалов, катион-радикалов и катионов, а также металлогорганических соединений и комплексов с переносом заряда.

Несомненно, что дальнейшее развитие этой области химии переходных металлов окажется чрезвычайно плодотворным для разработки новых синтетических методов и синтеза соединений, обладающих ценными свойствами, например, бифункциональных мономеров, производных ряда бифенила и дифенилметана, фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 485.
2. Kochi J. K. Organometallic Mechanisms and Catalysis, N. Y.—London: Acad. Press, 1978.
3. Худяков И. В., Кузьмин В. А. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 39.
4. Itahara T., Sakakibara T. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 631.
5. Брит. пат. 1 148 863 (1969); С. А., 1969, v. 71, 30240.
6. McMillan J. A. Chem. Rev., 1962, v. 62, p. 65.
7. Nyberg K., Wistrand L. Acta Chem. Scand., 1975, v. 29B, p. 629.
8. Walling C., Camerioni D. M. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3266.
9. Огбин Ю. Н., Велибекова Д. С., Никишин Г. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2075.
10. Nyberg K., Wistrand L. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2613.
11. Azoo J. A., Bacon R. G. R., Gupta K. K. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 1975.
12. Lee J. B., Clarke T. G. Tetrahedron Letters, 1967, p. 415.
13. Thompson N. R. Comprehensive Inorganic Chemistry, v. 3, N. Y.: Pergamon Press, 1973, p. 123.
14. Syper L. Tetrahedron Letters, 1967, p. 4193.
15. Crivello J. V. Synth. Commun., 1976, v. 6, p. 543.
16. Hanif M., Ginai N. A., Chaudhry M. A. Pakistan J. Sci. Ind. Res., 1971, v. 14, p. 335.
17. Syper L. Roczn. Chem., 1973, v. 47, p. 43.
18. Burdon J., Parsons I. W., Tatlow J. C. Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 43.
19. Coe P. L., Plevey R. G., Tatlow J. C. J. Chem., C, 1969, p. 1060.
20. Edwards A. J., Plevey R. G., Sallomi I. T. Chem. Commun., 1972, p. 1028.
21. Chester A. W. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 1797.
22. Eberson L., Wistrand L.-G. Acta Chem. Scand., 1980, v. 34B, p. 349.
23. Wells C. F. Trans. Faraday Soc., 1967, v. 63, p. 63.
24. Cooper T. A., Waters W. A. J. Chem. Soc., B, 1967, p. 687.
25. Cooper T. A., Clifford A. A., Mills D. G., Waters W. A. Ibid., 1966, p. 793.
26. Dessau R. M., Heiba E. I. J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3647.
27. Kawai R., Kamiya Y. J. Chem. Soc. Japan, 1973, p. 1538.
28. Kawai R., Kamiya Y. Ibid., 1973, p. 1533.
29. Kawai R., Kamiya Y. Ibid., 1976, p. 649.
30. Сапунов В. Н., Абденнур Лонгу, Кинетика и катализ, т. 15, с. 30.
31. Heiba E. I., Dessau R. M., Koehl W. J. J. Am. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 6830.
32. Onopchenko A., Schulz J. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 2564.
33. Hendriks C. F., van Beek H. C. A., Heerlijck P. M. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1978, v. 17, p. 256.
34. Kawai R., Kamiya Y. J. Chem. Soc. Japan, 1974, p. 933.
35. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 1035.
36. Hanotier J., Hanotier-Bridoux M., de Raditzky P. Ibid., 1973, p. 381.
37. Sakota K., Kamiya Y., Ohta N. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 387.
38. Ogata Y., Morimoto T. J. Chem. Soc., B, 1969, p. 74.
39. Chester A. W., Heiba E. I., Dessau R. M., Koehl W. J. Inorg. Nuclear Chem. Letters, 1969, v. 5, p. 277.
40. Бухаркина Т. В., Гавриленко Н. Д., Дигуров Н. Г., Князева Н. А. Кинетика и катализ, т. 19, с. 506.
41. Сапунов В. Н., Абденнур Лонгу, Моди Д. Х., Самойлова О. Р., Лебедев Н. Н. Там же, т. 16, с. 1323.
42. Uemura S., Spenser A., Wilkinson G. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1973, p. 2565.
43. Захаров И. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М., Ин-т хим. физики АН СССР, 1978.
44. Uemura S., Ikeda T., Tanaka S., Okano M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 2574.
45. Tanaka S., Uemura S., Okano M. Ibid., 1978, p. 431.
46. Szymanska-Buzar S., Ziolkowski J. J. J. Mol. Cat., 1979, v. 5, p. 341.
47. Dessau R. M., Shih S., Heiba E. I. J. Am. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 412.
48. Nyberg K., Wistrand L. Chem. Scripta, 1974, v. 6, p. 243.
49. Jahn S. Diss. Dokt. Naturwiss., Univ. Stuttgart, 1978.
50. Кожевников И. В., Матвеев К. И. Успехи химии, 1978, т. 47, с. 1231.
51. Kochi J. K., Tank R., Bernath T. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 7114.
52. Tang R., Kochi J. K. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 35, p. 3845.
53. Kurz M. E., Hage G. W. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 4080.
54. Белецкая И. П., Демьянин П. И., Махоньков Д. И., Зельдис И. М., Буренко С. Н. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 673.
55. Белецкая И. П., Демьянин П. И., Махоньков Д. И., Зельдис И. М. Там же, 1981, т. 17, с. 676.

56. Мартемьянов В. С., Денисов Е. Т. Ж. физ. химии, 1967, т. 40, с. 2315.
57. Hudec P., Maier J., Uhlir M. React. Kin. Cat. Letters, 1979, v. 10, p. 61.
58. Kotas J., Vesely K., Pac J. Chem. Zvesty, 1974, v. 28, p. 646.
59. Andrus P. J., Dewar M. J. S., Dietz R., Hunt R. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 88, p. 5474.
60. Heiba E. I., Dessau R. M., Koehl W. J. Ibid., 1969, v. 91, p. 138.
61. Van der Ploeg R. E., de Korte R. W., Kooyman E. C. J. Catalysis, 1968, v. 10, p. 52.
62. Aratani T., Dewar M. J. S. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5479.
63. Bellamy A. J. Acta Chem. Scand., 1979, v. 33B, p. 208.
64. Kurz M. E., Chen T. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 239.
65. Mur P. C., Аксенов В. С., Виноградов М. Г., Никишин Г. И. Изв. АН СССР. сер. хим., 1979, с. 2292.
66. Izumi T., Saton Y., Yoshida Y., Kasahara A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, p. 1551.
67. Andrus P. J., Dewar M. J. S. J. Am. Chem. Soc., 1966, v. 88, p. 5483.
68. de Klein W. J. Rec. trav. chim., 1977, v. 96, p. 22.
69. Periasamy M., Bhatt M. V. Tetrahedron Letters, 1978, p. 4561.
70. Герм пат. 158600 (1902); Chem. Zentr., 1905, I, B. 76, S. 840.
71. Герм. пат. 174238 (1903); Chem. Zentr., 1906, II, B. 77, S. 1297.
72. Ramaswamy R., Venkatachalamathy M. S., Udupa H. V. Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, v. 35, p. 1751.
73. Trachanovsky W. S., Young L. B. J. Chem. Soc., 1965, p. 5777.
74. Trachanovsky W. S., Young L. B. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2033.
75. Syper L. Tetrahedron Letters, 1966, p. 4493.
76. Kulandaivel R., Narasimhan S., Sundaram S., Venkatasubramanian N. Indian J. Chem., 1978, v. 16A, p. 887.
77. Murti P. S. R., Pati S. C. Chem. Ind., 1967, p. 702.
78. Narasimhan S., Venkatasubramanian N. Indian J. Chem., 1978, v. 16A, p. 349.
79. Dust L. A., Gill E. S. J. Chem. Soc., B, 1970, p. 1630.
80. Baciocchi E., Rol C., Mandolini L. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 3682.
81. Baciocchi E., Rol C., Mandolini L. Tetrahedron Letters, 1976, p. 3343, 3787.
82. Eberson L., Oberrauch E. Acta Chem. Scand., 1979, v. 33B, p. 343.
83. Draper M. R., Ridd J. H. Chem. Commun., 1978, p. 445.
84. Norman R. O. C., Thomas C. B., Ward P. J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1973, p. 2914.
85. Baciocchi E., Mei S., Rol C. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 2919.
86. Dixon W. R., Murphy D. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1976, p. 1823.
87. Trachanovsky W. S., Brixius D. W. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 6778.
88. Narasimhan S., Venkatasubramanian N. Indian J. Chem., 1978, v. 16B, p. 516.
89. Okamoto K., Takenchi K., Murai O. J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1979, p. 490.
90. Rindone B., Scolastico C. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 2238.
91. Никишин Г. И., Каплан Е. И., Каныстрина Н. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1434.
92. Kurz M., Steele E. M., Vecchio R. L. J. Org. Chem., 1974, v. 39, p. 3331.
93. Periasamy M., Bhatt M. V. Tetrahedron Letters, 1977, v. 2357.
94. Bhatt G. A., Periasamy M., Bhatt M. V. Ibid., 1979, p. 3097.
95. Maini S., Mandolini L., Rol C. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3236.
96. Hudson A. G., Pedler A. E., Tatlow J. C. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 4371.
97. Heiba E. I., Dessau R. M. J. Am. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 995.
98. Perold G. M. J. South Afr. Chem. Inst., 1975, v. 28, p. 292.
99. Walling C. Acc. Chem. Res., 1975, v. 8, p. 125.
100. Radhakrishnamurti P. S., Mahapatra S. N. Indian J. Chem., 1975, v. 13, p. 1029.
101. Benson D. Mechanisms of Oxidation by Metal Ions. N. Y.: Elsevier, 1976.
102. Kovacic P. Friedel—Crafts and Related Reactions, v. 4, N. Y.: Intersci., 1964, p. 114.
103. Tamay Y., Ohtsuka Y. Bull. Chem. Soc. Japan, 1973, v. 46, p. 1996.
104. Nyberg K. Chem. Scripta, 1974, v. 5, p. 115.
105. Nyberg K. Ibid., 1974, v. 5, p. 120.
106. Uemura S., Tanaka S., Okano M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1976, p. 1966.
107. Nyberg K. Acta Chem. Scand., 1977, 31B, p. 731.
108. Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 2121.
109. Ware J. C., Borcherdt E. E. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2263, 2267.
110. Moshaim A. D., Nonhebel D. C. Tetrahedron, 1969, v. 25, p. 1591, 3485.
111. Gibson S., Moshaim A. D., Nonhebel D. C., Russel J. A. Ibid., 1969, v. 25, p. 5047.
112. Moshaim A. D., Nonhebel D. C. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 942.
113. Nonhebel D. C., Russel J. A. Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 2781.
114. Nonhebel D. C., Russel J. A. Ibid., 1969, v. 25, p. 3493.
115. Moshaim A. D., Nonhebel D. C., Russel J. A. Ibid., 1970, v. 26, p. 1123.
116. Bansal S. R., Nonhebel D. C., Mancilla J. M. Ibid., 1973, v. 29, p. 993.

117. Nonhebel D. C. J. Chem. Soc., 1963, p. 1216.
118. Nonhebel D. C., Moskowitz A. D., Wolf M. E., Saavedra I., Amaro A. M., Gordano G. Tetrahedron Letters, 1973, p. 1491.
119. Mancilla J. M., Nonhebel D. C., Russel J. A. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 3097.
120. Fort A. W. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 765.
121. Kovacic P., Davis K. E. J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 427.
122. Cummings C. A., Milner D. J. J. Chem. Soc., C, 1971, p. 1571.
123. Ledwith A., Russel P. J. Chem. Commun., 1975, p. 1503.
124. Jönsson L., Wistrand L. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 669.
125. Giordano C., Belli A., Citterio A., Minisci F. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2314.
126. Kaeding W. W., Collins G. R. Ibid., 1965, v. 30, p. 3750, 3754.
127. Kaeding W. W. Ibid., 1961, v. 26, p. 3144.
128. Rawlinson D. J., Sosnowsky G. Synthesis, 1973, p. 567.
129. Kovacic P., Kyriakis A. J. Am. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 454.
130. Preuss F. R., Jansen I. Arch. Pharm., 1960, v. 293, p. 933.
131. Aylward J. B. J. Chem. Soc., B, 1967, p. 1268.
132. Harvey D. R., Norman R. O. C. Ibid., 1964, p. 4860.
133. Norman R. O. C., Thomas C. B. Ibid., 1970, p. 421.
134. de Vos D., Spierenburg J., Wolters J. Rec. trav. chim., 1972, v. 91, p. 1465.
135. de Vos D., Wolters J., van der Gen A. Ibid., 1973, v. 92, p. 701.
136. de Vos D., Boshman F. E., Wolters L. van der Gen A. Ibid., 1973, v. 92, p. 467.
137. de Vos D., van Barneveld W. A., van Beelen D. C., van der Kori H. O., Wolters J. Ibid., 1975, v. 94, p. 97.
138. Bell H. C., Kalman J. R., Pihkey J. T., Sternhell S. Tetrahedron Letters, 1974, p. 853, p. 857.
139. Campbell J. R., Kalman J. R., Pinhey J. T., Sternhell S. Ibid., 1972, p. 1763, p. 5369.
140. Norman R. O. C., Thomas C. B., Willson J. S. J. Chem. Soc., B, 1971, p. 518.
141. Norman R. O. C., Thomas C. B., Willson S. J. Chem. Soc., 1973, p. 325.
142. Пат. ФРГ 2128542 (1972); С. А., 1972, в. 76, 72210.
143. Franzen V., Edens R. Lieb. Ann. Chem., 1970, B, 735, S. 47.
144. Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 6538.
145. Franzen V., Edens R. Angew. Chem., 1961, B, 73, S. 579.
146. McClelland R. M., Norman R. O. C., Thomas C. B. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 562, p. 570, p. 578.
147. Dhekne V. V., Rao A. S. Synth. Commun., 1978, v. 8, p. 135.
148. Reutov O. A., Beletskaya I. P. Reaction Mechanisms of Organometallic Compounds. Amsterdam: North — Holland Publ. Comp., 1968.
149. Davidson J. M., Triggs C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1331.
150. Davis D. J. Ibid., 1963, p. 2351.
151. Cavill G. W. K., Solomon D. H. Ibid., 1954, p. 3943.
152. Radhakrishnamurti P. S., Mahapatro S. N. Indian J. Chem., 1976, v. 14A, p. 478.
153. Heiba E. I., Dessen R. M., Koehl W. J. J. Am. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 1082.
154. Kochi J. K., Bacha J. D., Bethea T. W. Ibid., 1967, v. 89, p. 6538.
155. Henry P. M. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3083.
156. Ichikawa K., Uemura S., Nakano T., Uegaki E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 5451.
157. Kochi J. K., Bethea T. W. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 75.
158. McKillop A., Taylor E. C. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 338.
159. Robey R. L. Diss. Abstr., 1970, v. 33B, 2002.
160. McKillop A., Taylor E. C. Adv. Organometal. Chem., 1973, v. 11, p. 147.
161. Deacon G. A., Smith R. N. M., Tunaley D. J. Organometal. Chem., 1976, v. 114, p. C1.
162. Deacon G. B., Tunaley D. J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 177.
163. Taylor E. C., Bigham E. C., Johnson D. K., McKillop A. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 362.
164. Brener W. S., Piekles G. M., Podesta J. C., Thorpe F. G. Chem. Commun., 1975, p. 36.
165. Chip G. K., Grossert J. S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 1629.
166. Elson I. H., Kochi J. K. J. Am. Chem. Soc., 1973, v. 95, p. 5060.
167. McKillop A., Turrell A. G., Taylor E. C. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 764.
168. Taylor E. C., Andriade J. G., McKillop A. Chem. Commun., 1977, p. 538.
169. Taylor E. C., Andriade J. G., McKillop A. J. Org. Chem., 1978, v. 43, p. 3632.
170. Taylor E. C., Andriade J. G., Rall G. J. H., McKillop A. Tetrahedron Letters, 1978, p. 3623.
171. Maitlis P. M. The Organic Chemistry of Palladium. N. Y.: Acad. Press, 1971.
172. Rylander P. N. Organic Synthesis with Noble Metal Catalysts, N. Y.: Acad. Press, 1973.
173. Мусеев И. И. ЖВХО им. Менделеева, 1977, т. 22, с. 30.

174. Стерн Е. В. Успехи химии, 1973, т. 42, с. 232.
175. Eberson L., Gonzalez L. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1162, p. 1249, p. 1255.
176. Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Березин И. В. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1490, 1493.
177. Rudakov E. S., Lobachev V. L., Rudakova R. I. React. Kinetic Catal. Letters, 1979, v. 10, p. 1.
178. Яцимирский А. К., Рябов А. Д., Березин И. В. ДАН СССР, 1978, т. 243, с. 707.
179. Davidson J. M., Triggs C. Chem. Ind., 1966, p. 457.
180. Davidson J. M., Triggs C. Ibid., 1967, p. 1361.
181. Davidson J. M., Triggs C. J. Chem. Soc., A, 1968, p. 1324, p. 1331.
182. Bryant D. R., McKeon J. S., Ream R. C. J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 4123.
183. Bryant D. R., McKeon J. S., Ream R. C. Tetrahedron Letters, 1968, p. 3371.
184. van Helden R., Verberg G. Rec. trav. chim., 1965, v. 84, p. 1263.
185. Пат. США 4008266 (1976); С. А., 1977, v. 86, 155349.
186. Itaya H., Yoshimoto H. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 76.
187. Uemura S., Ikeda Y., Ichikawa K. Chem. Commununs, 1971, p. 390.
188. Kretschmer R. A., Glowinski R. J. Org. Chem., 1976, v. 41, p. 2661.
189. Пат. США 4008266 (1976); С. А., 1977, v. 86, 155349.
190. Itatani H., Yoshimoto H. Chem. Ind., 1971, p. 674.
191. Кожевников И. В., Матвеев К. И., Тарабанько В. Е. В сб.: Исследования свойств и применение гетерополикислот в катализе. Новосибирск, 1978, с. 241.
192. Ichikawa K., Uemura S., Okada T. J. Chem. Soc. Japan, 1969, v. 90, p. 212.
193. Norman R. O. C., Parr W. J. E., Thomas C. B. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 369.
194. Tissie T., Downs W. J. Chem. Commununs, 1969, 410.
195. Henry P. M. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 1886.
196. Eberson L., Jonsson E. Acta Chem. Scand., 1974, v. 28B, p. 771.
197. Eberson L., Jonsson E. Chem. Commununs, 1974, p. 885.
198. Eberson L., Jonsson E. Lieb. Ann. Chem., 1977, S. 233.
199. Venkateswar S., Rao M. Indian Chem. Manufact., 1976, v. 14, p. 18; С. А., 1977, v. 86, 55108.
200. Bushweller C. H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 6123.
201. Старцевский М. К., Варгафтик М. Н., Мусеев И. И. Изв. АН СССР, Кинетика и катализ, 1979, т. 20, с. 1163.
202. Arzumanidis G. G., Rauch F. C., Blnac G. Abstracts of Papers 163rd National ACS Meeting, Boston, 1972.
203. Старцевский М. К., Варгафтик М. Н., Мусеев И. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 242.
204. Clark F. R. S., Norman R. O. C., Thomas C. B., Wilson J. S. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 1289.

Московский государственный университет