

УДК 546.24.07

ТЕЛЛУРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОМ
СИНТЕЗЕ*Садеков И. Д., Ривкин Б. Б., Минкин В. И.*

В обзоре систематизированы и обобщены данные по применению органических соединений теллура для синтеза углеводов, галогенпроизводных, карбонильных соединений.

Библиография — 94 ссылки.

Оглавление

I. Введение	586
II. Получение углеводов	586
III. Получение галогенпроизводных	597
IV. Синтез карбонильных соединений	600
V. Заключение	606

I. ВВЕДЕНИЕ

Химия теллурурганических соединений за последние 10—15 лет характеризуется чрезвычайно интенсивным развитием. Достаточно указать на то, что число опубликованных за эти годы работ превысило количество публикаций за все предшествующие 130 лет развития теллурурганической химии. Синтез теллурурганических соединений, их реакционная способность и строение в кристаллическом состоянии и растворах рассмотрены в ряде монографий [1, 2] и обзоров [3—11]. По мере развития химии органических соединений теллура активно расширяются и области применения их в препаративной органической химии для синтеза различных классов органических соединений, хотя в этом отношении органические соединения теллура пока заметно уступают селенорганическим [12—14].

Разнообразие областей применения соединений теллура в органическом синтезе основано на ряде их специфических особенностей, к числу которых можно отнести следующие: 1) легкость перехода производных Te(II) в производные Te(IV) и обратных превращений; 2) высокая нуклеофильность анионов RTe^- и Te^{2-} ; 3) значительно более высокая по сравнению с аналогичными соединениями серы и селена устойчивость производных тетракоординированного теллура (σ -теллуранов) типа RTeX_3 , R_2TeX_2 и Ag_4Te ; 4) относительная легкость экстракции атома теллура из производных Te(II) .

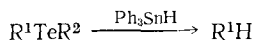
В настоящем обзоре систематизирован и обобщен ряд новых данных по применению органических производных теллура для получения разнообразных органических соединений.

II. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

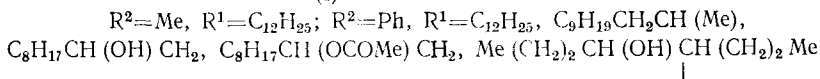
Одна из наиболее изученных областей применения теллурурганических соединений в препаративной органической химии — использование их для получения углеводов. В первую очередь это относится к непредельным соединениям и биарилам. Единственная описанная к настоящему времени реакция, в которой теллурурганические реагенты применяются для синтеза производных бензола, основанная на окислении арилгидразинов ди(*n*-метоксифенил)теллуриксидом [15, 16], приводит к аренам со сравнительно низкими выходами и вряд ли может рассматриваться как препаративная.

1. Насыщенные углеводороды

Насыщенные углеводороды легко образуются с выходами 70—90% при восстановлении органилтеллуридов (I) трифенилоловогидридом в бензоле при 20—80° С [17] (побочным продуктом, судя по аналогичной реакции с селенидами [17], является, вероятно, $R^2TeSnPh_3$):

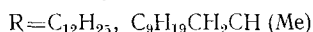
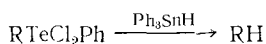


(I)



При восстановлении не затрагиваются такие функциональные группы, как OH, OCOR, C=O, что позволяет получать и соответствующие замещенные производные с высокими выходами [17].

Следует отметить, что днорганилтеллуриды восстанавливаются легче, чем теллуриды, но причина этого не ясна, так как восстановление теллуридов протекает через образование теллуридов [17]

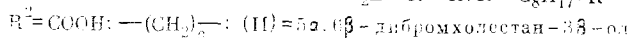
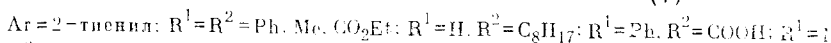
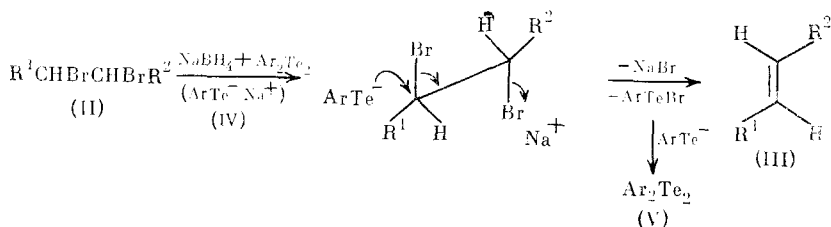


2. Олефины и ацетилены

Для получения непредельных соединений — олефинов и ацетиленов применяются различные типы теллуторганических соединений: производные моноординированного теллура — теллуролят- [18] и фосфотеллуролят-анионы [19, 20]; производные дикоординированного теллура — диарилтеллуриды [21, 22], феноксателлуриды [23, 24] и диарилдителлуриды [25]; производные трехкоординированного теллура — теллуросиды [12, 26—29] и теллуриды [30, 31]; а также производные тетракоординированного теллура (σ -теллураны) — диарилтеллуридыгалогениды [32] и органилтеллуридыгалогениды [32, 33].

а) Каталитические реакции с участием производных моноординированного теллура

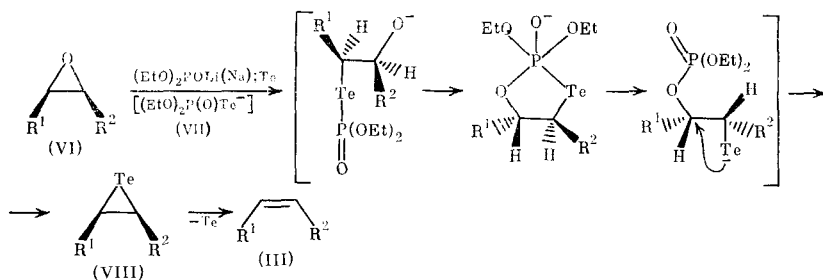
Одним из наиболее важных и перспективных направлений применения теллуторганических реагентов в органическом синтезе является возможность использования их в каталитических условиях. Типичной иллюстрацией этого может служить применение диарилдителлуридов (V) (на примере *бис*(2-тиенил)дителлурида) в качестве катализаторов реакций дебромирования вицинальных дибромидов (II) в присутствии $NaBH_4$, приводящих с высокими выходами к непредельным соединениям (III) [18].



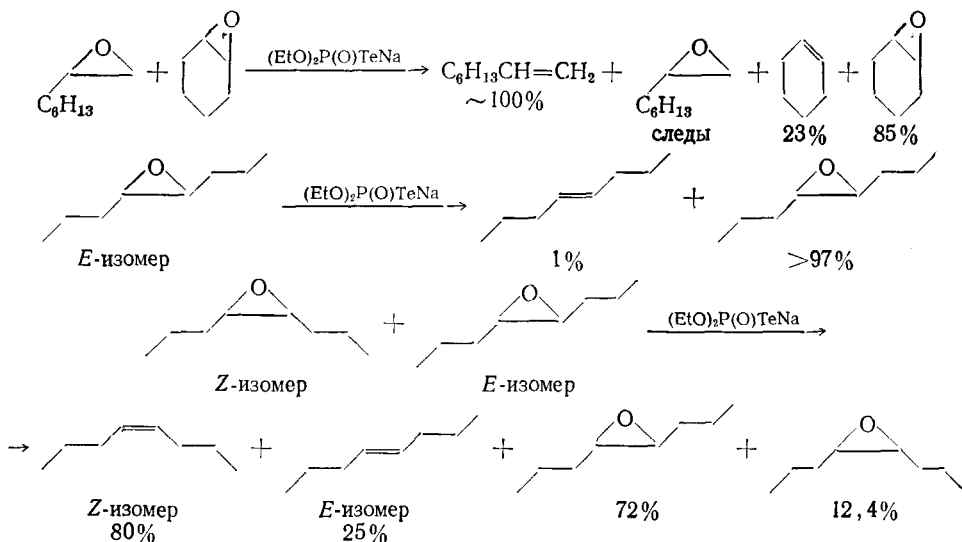
Предполагается [18], что основной действующей частицей в этом каталитическом цикле является образующийся при восстановлении диарилдителлурида теллурофенолят-анион (IV), галофильная атака которого по атому брома сопровождается анти-элиминированием второго атома галогена с образованием олефина (III). Ход этой реакции (проводимой

в атмосфере азота) легко контролируется по изменению окраски раствора от темно-красной (дителлурид) до бесцветной (теллурофенолят-анион).

Весьма эффективными реагентами, позволяющими с высокими выходами превращать эпоксиды (VI) в олефины, являются О,О-диэтилфосфотеллуrolы щелочных металлов (VII), из которых наиболее активно литиевое производное [19, 20]. Деоксигенирование эпоксидов, как и описанное выше дегалогенирование дибромидов, проводят каталитически, добавляя Te (0,1—0,25 ммоль) к раствору диэтилфосфита (1—2 ммоль) и эпоксида (1 ммоль) [19]. Вероятный механизм реакции включает образование неустойчивых эпителлуридов (VIII) [20]:

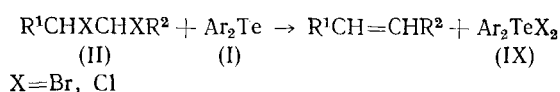


По сравнению со своими селеновыми аналогами, соединения (VII) намного более реакционноспособны и участвуют в реакциях каталитического деоксигенирования значительно более активно. Из эпоксидов легче реагируют терминальные производные, наиболее активными из которых являются *Z*-изомеры, что подтверждается приведенными ниже конкурирующими реакциями с участием соответствующих смесей эпоксидов, взятых в соотношении 1 : 1. Деоксигенирование с помощью О,О-диэтилфосфотеллуrolов стереоспецифично, и *Z*- (или *E*-) эпоксиды всегда дают *Z*- (или соответственно *E*-) олефины [20].

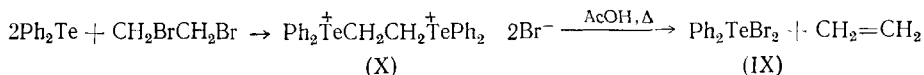


б) Производные дикоординированного теллура

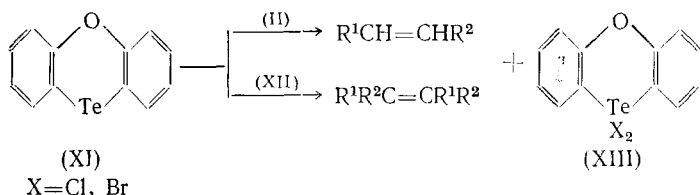
При взаимодействии ряда различных диарилтеллуридов (I), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Ar}$, с вицинальными дибромидом (II) с высокими выходами получают олефины (III) и диарилтеллуридгалогениды (IX) [21]:



В реакции дифенилтеллурида (I), $R^1=R^2=Ph$ с 1,2-дибромэтаном (II), $R^1=R^2=H$, $X=Br$, в мягких условиях (кипение в течение 30 мин) с выходом 74% образуется 1,2-бис(дифенилтеллуруний)этандибромид (X), который при перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты дает дифенилтеллурдибромид (IX) и этилен. Возникающий в связи с этим вопрос о возможности промежуточного образования теллуруниевых производных типа (IX) в реакциях с участием замещенных дибромидов (II) до настоящего времени не исследовался.

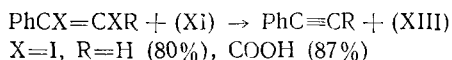


Другим дегалогенирующим агентом в ряду производных дикоординированного теллура является феноксателлурин (XI) [23, 24]. При его взаимодействии с вицинальными (II) и геминальными (XII) органическими дихлоридами и дибромидами с высокими выходами образуются соответствующие олефины и 10,10-дигалогенфеноксателлурины (XIII). Можно предполагать, что в случае вицинальных дибромидов реакции протекают через промежуточное образование теллуруниевых солей типа (X), а в случае геминальных — через карбены.



Реакции с участием диарилтеллуридов и феноксателлурина не носят, однако, общего характера, поскольку ряд вицинальных и геминальных дигалогенидов, таких как 1,2-дихлорциклогексан [23], хлористый и бромистый бензилиден [24], дегалогенированию в указанных условиях не подвергаются.

Феноксателлурин является более активным дегалогенирующим агентом по сравнению с феноиателлурином, который, в свою очередь, превосходит феноксаселенин [24]. Феноксателлурин применяется и для дегалогенирования непредельных вицинальных диенидов, что позволяет с высокими выходами получать соответствующие ацетилены [23]:



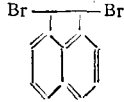
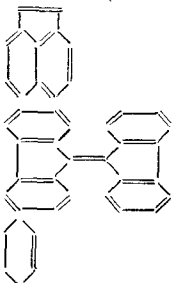
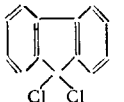
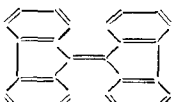
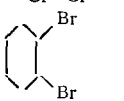
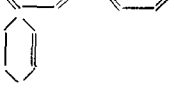
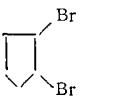

Наряду с диарилтеллуридами и феноксателлурином в качестве дегалогенирующих агентов применяются диарилдителлуриды (V) [25]. Взаимодействие этих соединений с дибромидом (II) сопровождается экструзией элементарного теллура с образованием олефинов (III) и симметричных диарилтеллурдибромидов (IX).

Более подробно возможности получения непредельных соединений путем дегалогенирования вицинальных и геминальных дигалогенидов различными органическими производными теллура (II) представлены в таблице.

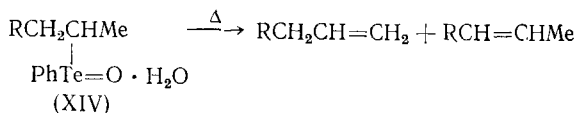
в) Производные трехкоординированного теллура

Теллуроксиды. Подобно селеноксидам [12—14], теллуроксиды в последнее время начинают использоваться для синтеза олефинов различного строения [12, 26—29]. Впервые возможность применения теллуроксидов для получения олефинов была исследована в работе [12]. При окислении фенилалкилтеллуридов гидроперекисью *трет*-бутила в бензоле с невысоким выходом была получена смесь олефинов, образующихся, вероятно, путем *син*-элиминирования промежуточно возникающих теллуроксидов [12].

Синтез олефинов из диорганилдигалогенидов и органических производных Te(II)

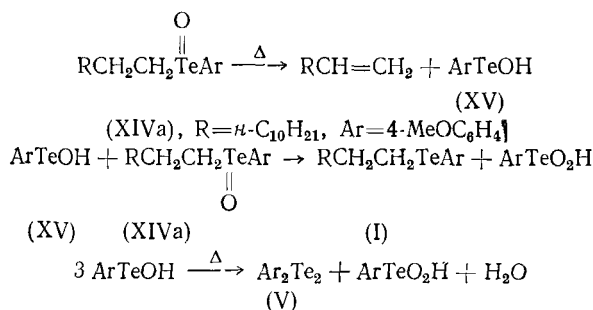
Дигалогенид, (III), (XII)			Производное Te(II)	Олефины	Выход, %	Ссылки
R ¹	R ²	X				
(III), Ph	H	Br	(XI)	PhCH=CH ₂	77	[23]
(III), Ph	Ph	Br	Ph ₂ Te	PhCH=CHPh- <i>транс</i>	94	[21]
(III), Ph	Ph	Br	(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	PhCH=CHPh- <i>транс</i>	90	[25]
(III), Ph	Ph	Br	(<i>n</i> -EtOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	PhCH=CHPh	100	[25]
(III), Ph	COOH	Br	Ph ₂ Te	PhCH=CHCOOH	100	[21]
(III), Ph	COOH	Br	(XI)	PhCH=CHCOOH	93	[23]
(III), Ph	COOH	Br	(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	PhCH=CHCOOH- <i>транс</i>	68	[25]
(III), Ph	COOH	Br	(<i>n</i> -EtOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	PhCH=CHCOOH	85	[25]
(III), Ph	COOEt	Br	(XI)	PhCH=CHCOOEt	89	[23]
(III), COOH	COOH	Br	(<i>n</i> -MeOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	HOOCCH=CHCOOH- <i>транс</i>	73	[25]
(III), COOH	COOH	Br	(<i>n</i> -EtOC ₆ H ₄) ₂ Te ₂	HOOCCH=CHCOOH- <i>транс</i>	86	[25]
(III), Me	COOH	Br	(XI)	MeCH=CHCOOH	75	[23]
(XII), Ph	Ph	Cl	(XI)	Ph ₂ C=CPh ₂	73	[24]
(XII), COOEt	COOEt	Br	(XI)	(EtOOC) ₂ C=C(COOEt) ₂	52	[24]
			(XI)		23	[25]
			(XI)		97	[24]
			(XI)		62	[25]
			(XI)		83	[25]
Дибромхолестерин			Ph ₂ Te	холестерин	93	[21]

Последующие исследования [26—29] показали, что термическое разложения теллуридов может применяться для синтеза различных по строению и составу олефинов. При этом условия термолитического разложения теллуридов определяются строением алкильных радикалов. Фенилалкилтеллуриды (XIV), содержащие вторичные алкильные радикалы, быстро разлагаются при комнатной температуре, приводя к смеси олефинов с высокими выходами [29]. Так, *втор*-октилфенилтеллурид (XIV) $R = C_8H_{17}$, при разложении дает смесь 1-октена и *цис*- и *транс*-2-октенов с выходом 80%, наряду с небольшим количеством 2-октанола и 2-октанона. Аналогично ведут себя теллуриды, содержащие такие *втор*-алкильные радикалы, как 2-додецил-, 2-тетрадецил-, циклопентил-, циклооктил- и циклододецилалкилы [29]. В то же время циклогексилфенилтеллурид (XVI) весьма стабилен и разлагается только при 200—220° С, приводя к циклогексену с выходом более 70% [29]; однако причины повышенной устойчивости этого теллурида к нагреванию не ясны.

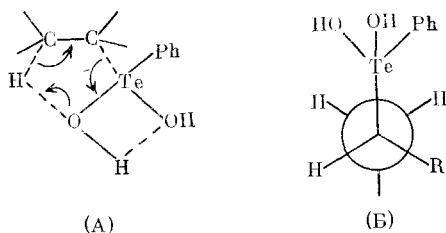


В отличие от теллуридов со *втор*-алкильными радикалами, теллуриды, содержащие первичные алкильные радикалы (XIVa), разлагаются в более жестких условиях [26, 29]. Так, *n*-додецилфенилтеллурид (XIVa), $R = C_{12}H_{25}$, $Ar = Ph$, расщепляется с образованием 1-додецена (50%) и 1-додеканола (11%) [29] при 200—240° С, а *n*-додецил

(4-метоксифенил)теллурид (XIVa), $R = n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{Ar} = 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$, при кипячении в течение 24 ч в CCl_4 или 12 ч в толуоле дает смесь 1-додецена и теллурида (I) в соотношении 1:1 и 1,4:1 соответственно [26]. По мнению авторов работ [26, 29], первичным интермедиатом реакции разложения теллуридов является теллуриновая кислота (XV), которая на последующей стадии процесса восстанавливает половину теллурида (XIV) в теллурид (I). Наряду с этим при высокой температуре возможно и диспропорционирование этой кислоты, приводящее к диа-рилдителлуриду (V) [26]:



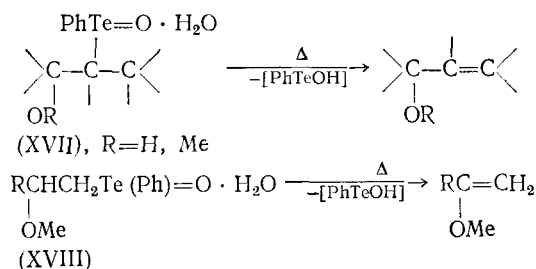
Авторы [29] считают, что причины различия в реакционной способности теллуридов с первичными (XIVa) и вторичными алкильными радикалами (XIV), существующими в виде диоксителлуранов, определяются различиями в стабильности карбониевых ионов, образующихся при расщеплении связи C—Te (A), а также разницей в пространственном окружении между этими двумя типами теллуридов (B):



(XIV), $R = \text{Alk}$; (XIVa), $R = \text{H}$

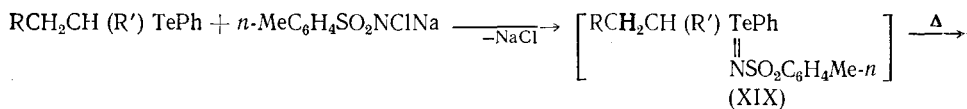
В случае теллуридов элиминирование протекает таким образом, что преимущественно образуются терминальные олефины [29]. Так, соотношение моно- и дизамещенных олефинов, образующихся при разложении теллуридов (XIV), $R = n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, равное (2,48—2,50):1, значительно выше, чем при элиминировании аналогичных селеноксидов (1,56:1 [34]) и сульфоксидов (1,5:1 [35]).

Подобно алкил- и циклоалкилфенилтеллуридам способны термически разлагаться и их аналоги, содержащие окси- и метоксигруппы (XVII)—(XVIII); их разложение приводит к аллиловым спиртам, аллиловым и виниловым эфирам с высокими выходами [27—29]:



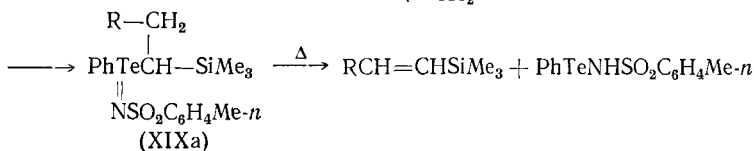
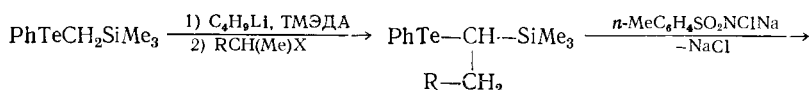
Учитывая относительную легкость синтеза фенилалкилтеллуридов типа (XIV), (XVII)—(XVIII), рассмотренные в этом разделе реакции имеют хорошие перспективы применения в органическом синтезе.

Теллуриимиды. Недавно было показано, что образование олефинов может наблюдаться и при распаде теллуриимидов (XIX), предположительно возникающих *in situ* при взаимодействии алкилфенилтеллуридов с избытком хлорамита Т (N-хлор-N-натрий-4-метилбензолсульфонамид) в кипящем ТГФ [30]:



$\text{R}'=\text{H}$; $\text{R}=\text{n-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{n-C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{n-C}_{13}\text{H}_{27}$; $\text{R}'=\text{Me}$, $\text{R}=\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$ (мольное отношение $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}=\text{CH}_2/\text{транс-n-C}_{11}\text{H}_{23}\text{CH}=\text{CHMe}$ равно 2,2:1,0)

Теллуриимиды (XIXa), схема синтеза которых представлена ниже, при пиролизе *in situ* в кипящем ТГФ дают с достаточно хорошими выходами алкилвинилсиланы в виде смеси *Z*- и *E*-изомеров (1:1) [31]:

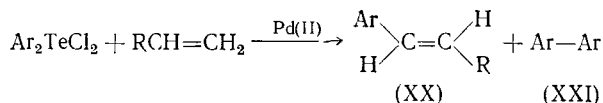


(XIXa)

$\text{R}=\text{n-C}_9\text{H}_{19}$, $\text{n-C}_{11}\text{H}_{23}$, $\text{n-C}_{13}\text{H}_{27}$, $\text{n-C}_{15}\text{H}_{31}$

г) Арилирование олефинов

Подобно арилмеркурхлоридам [36, 37] и арилталлиевым (III) производным [38], а также фенильным производным магния ArMgX [39] и элементов IV-й (Ph_4Sn [36], Ph_4Pb [36]) и V-й групп (Ar_3P [40], Ph_3As [41, 42], Ph_3Sb [41, 42], Ph_3Bi [41, 42]), σ -теллураны Ar_2TeX_2 и ArTeX_3 [32] можно использовать для арилирования олефинов, если проводить реакцию в присутствии стехиометрических количеств $\text{PdCl}_2/\text{MeCOONa}$. При этом образуются в основном продукты *транс*-конфигурации (XX) наряду с небольшими количествами биариллов (XXI) (1—6%) [32]:

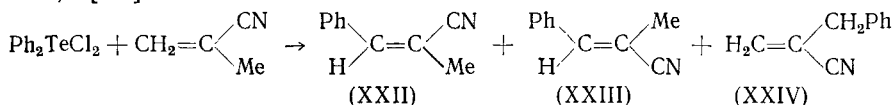


(XX)

(XXI)

$\text{Ar}=\text{Ph}$, $\text{R}=\text{Ph}$, COOMe , CN , CHO , COMe , CH_2OCOMe ; $\text{R}=\text{Ph}$, $\text{Ar}=\text{4-MeC}_6\text{H}_4$, $\text{4-BrC}_6\text{H}_4$, $\text{4-MeOC}_6\text{H}_4$.

В реакцию вступают самые различные олефины: стирол, эфиры акриловой кислоты, акрилонитрил, метакрилонитрил, акролеин, метилвинилкетон, аллиловые спирты и аллилгалогениды. При этом в случае акрилонитрила была получена смесь *цис*- и *транс*-изомеров (1:3), а из метакрилонитрила — смесь соединений (XXII)—(XXIV) в соотношении 1:1:1,5 [32]:



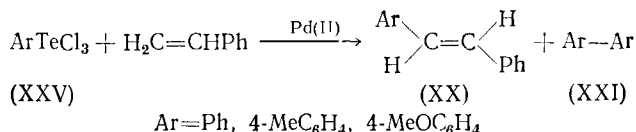
(XXII)

(XXIII)

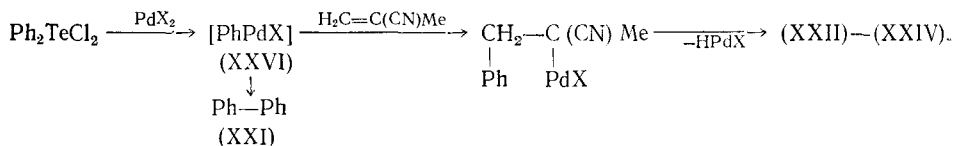
(XXIV)

В случае аллилового спирта и аллилбромид в качестве основных продуктов реакции образуются β -фенилпропионовый альдегид и аллилбензол соответственно, как и при взаимодействии этих соединений с фенилртутными производными [37]. Использование в этой реакции *n*-замещенных диарилтеллурдигалогенидов приводит (при взаимодействии со стиролом) к более низким выходам *транс*-стильбенов по сравнению с дифенилтеллурдихлоридом. Замена атома хлора на ацетоксигруппу

при атоме теллура не влияет в заметной степени на выходы арилированных олефинов. Аналогично протекают реакции и при использовании хлоридов Re(III) и Rh(III), но выходы олефинов (XX) при этом несколько ниже. Как и диарилтеллурдигалогениды, арилтеллуртрихлориды (XXV) при взаимодействии со стиролом образуют *транс*-стильбены [32]:



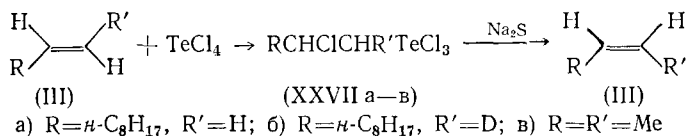
Реакции арирования олефинов можно проводить и с каталитическими количествами PdCl₂, если к реакционной смеси добавлять подходящий окислитель: гидроперекись *трет*-бутила или хлорид Cu(II) (особенно эффективный в растворе уксусной кислоты). Арирование олефинов теллурорганическими соединениями, как и в случае производных ртути [36, 37], протекает через реакционноспособные арилпалладиевые интермедиаты (XXVI), которые могут либо присоединяться по двойной связи с последующим β-элиминированием HPdX (или BrPdX в случае аллилбромида), либо подвергаться восстановительной димеризации с образованием биариллов (XXI). Оба эти направления реакции можно проиллюстрировать на примере арирования метакрилонитрила дифенилтеллурдихлоридом в присутствии солей Pd(II) [32]:



Аналогично σ-теллуранам, взаимодействие дифенилтеллурида с этилакрилатом в присутствии Pd(OCOCH₃)₂ приводит к этиловому эфиру коричной кислоты наряду с некоторым количеством дифенила [22].

д) Геометрическая изомеризация олефинов

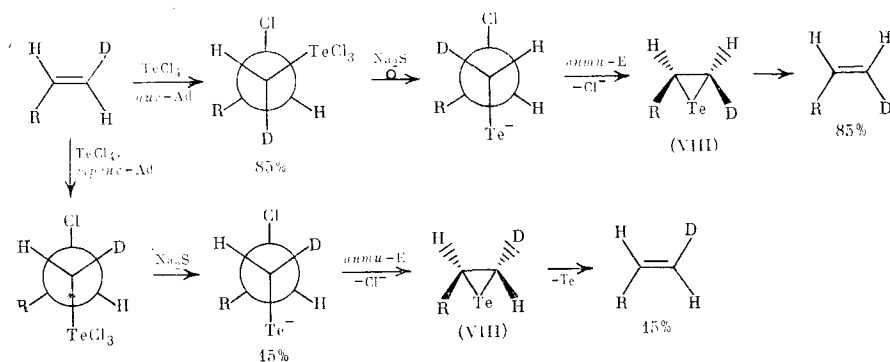
Интересная область применения органилтеллуртрихлоридов связана с их использованием для геометрической изомеризации (инверсии) олефинов путем сочетания процессов *цис*-теллуртрихлорирования и *транс*-дехлортеллурирования [33]. При взаимодействии олефинов с одним эквивалентом TeCl₄ в MeCN или CHCl₃ [33, 43—45] с высокими выходами образуются 2-хлоралкилтеллуртрихлориды (XXVII). Восстановление этих соединений водным раствором Na₂S приводит к выделению элементарного теллура и образованию исходного олефина, но уже в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров с преобладанием инвертированной формы. Так, при реакции с участием *E*-2-бутена был получен 2-бутен с соотношением изомеров *Z*:*E*=97:3 [33]. Соотношение образующихся изомеров зависит от природы олефина и используемого растворителя



На основании изучения спектров ПМР продукта присоединения TeCl₄ к *E*-1-D-1-децену показано преимущественное *цис*-присоединение к олефину [33]¹. При восстановлении этой смеси водным раствором Na₂S образуется смесь *Z*- и *E*-1-D-1-деценов (85:15) в соответствии со стерео-

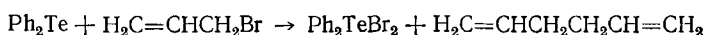
¹ Образование 15% *транс*-аддукта объясняется, по мнению авторов [33], вкладом электрофильного присоединения TeCl₄, имеющего, согласно [47], строение TeCl₃⁺Cl⁻.

специфическим *анти*-элиминированием, протекающим, вероятно, через эпителлурид (VIII):

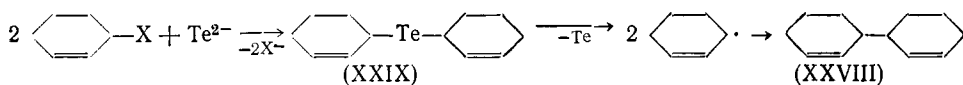


е) Синтез 1,5-диенов

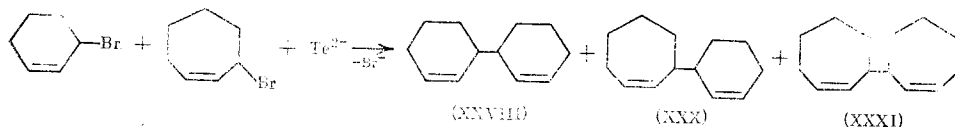
При нагревании дифенилтеллурида с аллилбромидом при 180°C в запаянной ампуле образуется дифенилтеллуридбромид и диаллил [21]



Однако более перспективным методом получения 1,5-диенов типа (XXVIII) является взаимодействие алкилгалогенидов аллильного типа с теллуридом лития в кипящем ТГФ или смеси диоксан — ТГФ [48]. По данным [48], реакция проходит через первоначальное образование *бис*-(алкенил)теллуридов типа (XXIX) с последующим распадом их на радикалы аллильного типа, которые далее подвергаются димеризации:



Подтверждением этого механизма служит тот факт, что при взаимодействии смеси 3-бромциклогексена и 3-бромциклопентена с анионом Te^{2-} получается почти статистическая смесь 2,2'-бициклогексенила (XXVIII), 3-(2'-циклогексенил)циклопентена (XXX) и 2,2'-бициклопентенила (XXXI) в отношении 1:1,2:1 [33]:



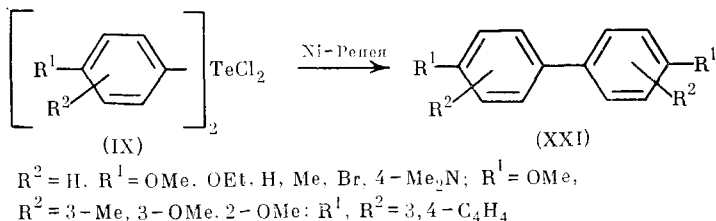
В отличие от *бис*-(циклоалкенил)теллуридов (XXIX) их селеновые аналоги весьма стабильны. Так, взаимодействие в аналогичных рассмотренных выше условиях 3-бромциклогексена с анионом Se^{2-} приводит в основном к селеновому аналогу соединения (XXIX); кроме него, образуется немного 2,2'-бициклогексенила (2%) [33].

3. Биарилы

Один из первых примеров применения теллурурганических соединений в органическом синтезе связан с получением биариллов путем восстановительного расщепления производных тетра- [32, 49, 50] и дикоординированного теллура [22, 49—51]. Хотя биариллы (наряду с диарилтеллуридами) образуются и при термическом разложении тетраарилтеллуридов Ar_4Te ($\text{Ar}=\text{Ph}$ [52, 53], C_6F_5 [54], 4- MeC_6H_4 [53]), последнюю реакцию нельзя отнести к препаративным, поскольку исходными соединениями для синтеза тетраарилтеллуридов служат диарилтеллуриды, из которых (см. ниже) можно непосредственно получать биариллы.

а) Реакции производных тетракоординированного теллура
с никелем Ренея

При обработке диарилтеллуридов (IX), $X=Cl$, дегазированным никелем Ренея в метилцеллозольве с хорошими выходами (58—91%) получают биарилы (XXI) [49]. Использование вместо дегазированного никеля Ренея катализатора, полученного кипячением коммерческого никеля в 2-метоксиэтиловом эфире или этиленгликоле, дает более низкие и менее воспроизводимые выходы биарилы [49].



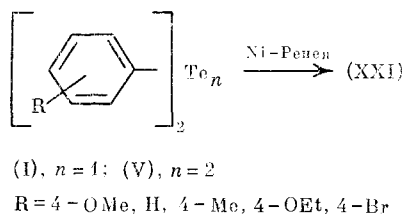
Арилтеллуриды (XXV) менее пригодны для получения биарилы [49], хотя в случае 2-нафтилтеллурида выход 2,2'-бинафтила составляет 98% [50].

б) Реакции производных тетракоординированного теллура
с солями Pd(II)

Выше уже отмечалось (см. с. 592), что при арилировании олефинов дифенилтеллуридом [22] и σ -теллуранами [32] в присутствии солей Pd(II) наряду с арилированными олефинами в качестве побочных продуктов образуются биарилы (XXI). Если реакции σ -теллуранов (1 моль) с солями Pd(II) (2 моля) проводить в отсутствие олефинов, то промежуточно образующиеся арилпалладиевые интермедиаты (XXVI) подвергаются восстановительной димеризации, и в качестве единственных продуктов с умеренными выходами образуются биарилы (XXI) [32].

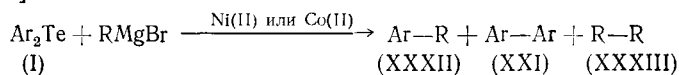
в) Реакции производных дикоординированного теллура
с никелем Ренея

Подобно σ -теллуранам [49, 50], диарилтеллуриды (I) ($\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Ar}$) и диарилдителиды (V) при обработке дегазированным никелем Ренея превращаются в биарилы (XXI) с высокими выходами (60—90%).



г) Реакции диарилтеллуридов с магнийорганическими соединениями

Другой вариант использования диарилтеллуридов (I) для получения биарилы (XXI) — обработка их реактивами Гриньяра в эфире или ТГФ в присутствии фосфиновых комплексов никеля и кобальта ($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{NiCl}_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$, $\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_2$), приводящая наряду с биарилами (XXI) к продуктам кросс- (XXXII) и гомо-сочетания (XXXIII) [51]:

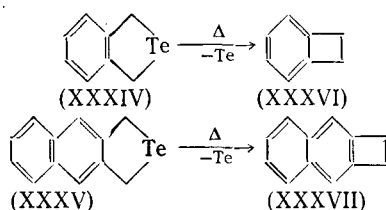


Предлагаемый авторами [51] механизм реакции включает образование диорганоникелевых (или -кобальтовых) комплексов, последующее превращение их под действием диарилтеллуридов в арилтеллуруоникелевые (или -кобальтовые) комплексы и распад последних с элиминированием теллура и образованием конечных продуктов.

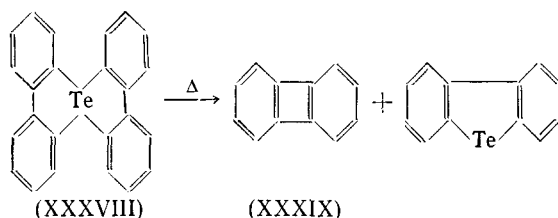
4. Циклические углеводороды

Получение циклических углеводородов различных типов с помощью теллуруорганических соединений основано на легкости экструзии элементарного теллура из соответствующих теллурсодержащих гетероциклов [55, 56].

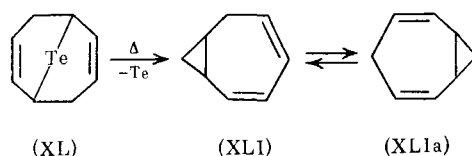
Так, например, термический распад соединений (XXXIV) и (XXXV) приводит к бензо- (XXXVI) и нафто[b]циклобутенам (XXXVII) с высокими выходами [55].



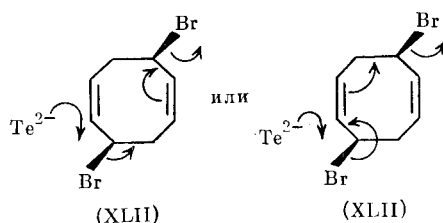
Подобно циклическим тетраарилтеллурам [52—54], бис(бифенилен)теллур (XXXVIII) при термолитизе образует гетероциклический диарилтеллурид — дибензотеллуорофен (выход 96%) и бифенилен (XXXIX) (выход 52%) [57, 58]. Наряду с последним соединением в этой реакции зафиксированы также следы полифениленов.



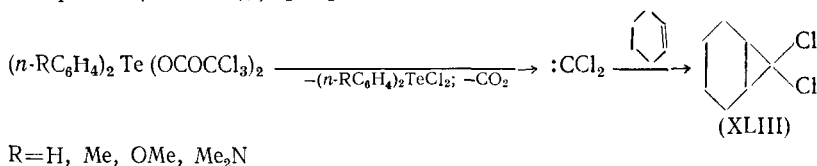
Процессы рассматриваемого типа в некоторых случаях сопровождаются перегруппировками. Так, при нагревании 9-теллурабицикло[3,3,1]нона-2,6-диена (XL) в дейтеротолуоле (запаянная ампула) при 175°С с количественным выходом образуется бицикло[5,1,0]окта-2,5-диен (XLI) [56], который находится в равновесии с изомерным ему диеном (XLIa).



Следует отметить, что соединение (XLI) (с выходом 20%) способно образовываться (наряду с XL), 18%) и в условиях, исключающих возможность термического распада (XL), при взаимодействии дибромиды (XLII) с Na_2Te в ДМФА, что авторы [56] объясняют следующей схемой:



Диарилтеллурид(трихлорацетаты) (IX), $X = \text{OCOCCl}_3$, при нагревании распадаются с образованием диарилтеллурдихлоридов (IX), $X = \text{Cl}$, углекислого газа и дихлоркарбена [59], что позволяет использовать их для синтеза дихлорциклопропанов. При кипячении (IX) в присутствии циклогексена в *n*-ксилоле (или диглиме) с невысокими выходами (20—30%) образуются 2,2-дихлорбицикло[4,1,0]гептан (XLIII) и диарилтеллурдихлориды (60—70%) [59]:



III. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ

Образование моно- и дигалогенпроизводных различных типов часто наблюдается в реакциях с участием σ -теллуранов [43, 44, 60—65]. Однако эти процессы далеко не равноценны в препаративном отношении, а некоторые из них — например, образование алкилгалогенидов при термическом разложении фенилалкилтеллурдигалогенидов [60] и *бис*(хлоралкил-, -хлорциклоалкил)теллурдихлоридов [43, 44, 61], мало перспективны. Действительно, фенилалкилтеллуриды, являющиеся исходными при синтезе фенилалкилтеллурдигалогенидов, получают путем взаимодействия теллурофенолят-анионов с алкилгалогенидами, а при пиролизе *бис*(хлоралкил-, -хлорциклоалкил)теллурдихлоридов наряду с галогенпроизводными различного строения образуется еще ряд побочных продуктов.

1. Галогенпроизводные ароматического ряда

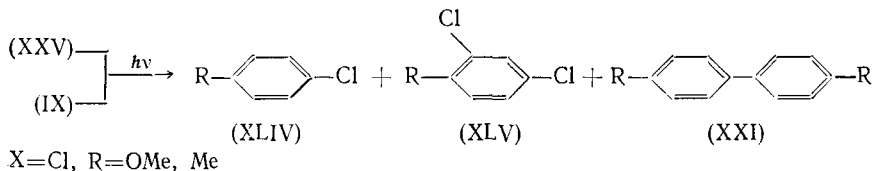
Галогенпроизводные ароматического ряда образуются при фотолитическом [62] или индуцируемом гидроперекисями α -элиминировании [63], а также при галодетеллурировании (под действием брома или иода) σ -теллуранов типа Ag_2TeX_2 и AgTeX_3 [64].

а) Фотолитическое α -элиминирование σ -теллуранов

Реакции фотолитического α -элиминирования органилгалогенидов из σ -теллуранов носят достаточно общий характер и приводят к образованию моногалогенпроизводных ароматического ряда, а также дигалогенпроизводных циклических и этиленовых углеводородов [62] (см. ниже).

При фотолизе *n*-анизилтеллуртрихлорида (XXV), $R = \text{OMe}$, $X = \text{Cl}$, в бензоле с высоким выходом (70%) образуется *n*-хлоранизол (XLIV), $R = \text{OMe}$, $X = \text{Cl}$, наряду с небольшим (2%) количеством 2,4-дихлоранизола (XLV), $R = \text{OMe}$, $X = \text{Cl}$, и 4-метоксибифенила (1%) (XXI). В процессе реакции выделяется металлический теллур, вероятно, вследствие диспропорционирования первоначально образующегося TeCl_2 [62]. Аналогично ведут себя и другие арилтеллурдихлориды. В случае диарилтеллурдихлоридов выход арилгалогенидов понижается; вместо элементарного теллура образуется смесь неорганических и органических соединений теллура неустановленного строения, и возрастает количество несимметричных биариллов.

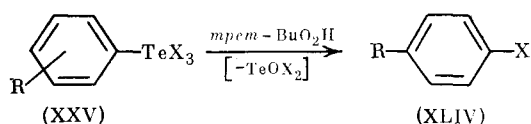
В подобную реакцию вступают *n*-анизилтеллуртрибромид, ди(*n*-анизил)теллурдиацетат и *n*-анизилтеллуртриацетат (полученный *in situ* из ди(*n*-анизил)дителлурида и тетраацетата свинца), приводя к *n*-анизилбромиду и *n*-анизилацетату с выходами 30; 6 и 15% соответственно [62].



Селективное образование связи C—X (X=Hal) в *ипсо*-положении молекулы, ограниченное участие растворителя (бензол) при образовании продуктов (малый выход биариллов) предполагают, что при рассматриваемом фотолизе σ -теллуранов не образуются свободные радикалы. На это же указывает и тот факт, что при фотолизе *n*-анизилтеллуртрихлорида или ди(*n*-анизил)теллурдихлорида в присутствии перекиси *трет*-бутила соотношение продуктов реакции существенно не изменяется [62].

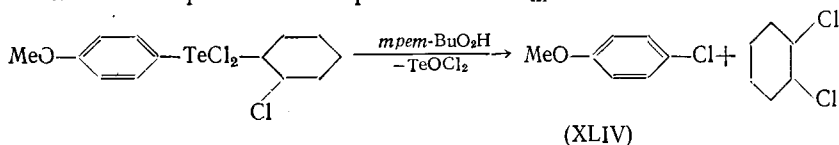
б) Индуцируемое гидроперекисями α -элиминирование

При непродолжительном кипячении уксуснокислого раствора *n*-анизилтеллуртрихлорида (XXV), R=*n*-OMe, X=Cl, (1 моль) и гидроперекиси *трет*-бутила (2 моля) с выходом 53% получается *n*-хлоранизол (XLIV) [63]. Теллур превращается при этом в оксохлориды теллура, хотя строение неорганических продуктов точно не установлено [63].

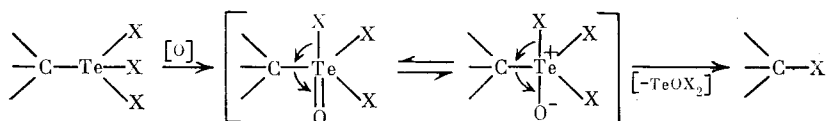


X = Cl, R = OMe, 4-Me, 2,3-C₄H₄; X = Br, R = 4-OMe

При обработке *n*-метоксифенил-2-хлорциклогексилтеллурдихлорида гидроперекисью *трет*-бутила в уксусной кислоте образуется смесь *n*-хлоранизола (22%) и 1,2-дихлорциклогексана (55%) (конфигурация не указана), что свидетельствует о большей лабильности связей C_{alk}—Te в реакциях α -элиминирования по сравнению с C_{Ar}—Te.

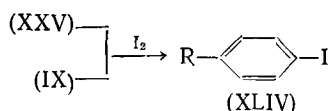


Авторы [63] предполагают, что образование органилгалогенидов происходит по механизму 1,2-теллургалогенидного сдвига в нестабильном гексакоординированном производном теллура, образующемся при окислении σ -теллуранов



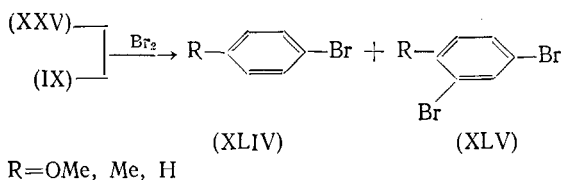
в) Реакции галодетеллурирования σ -теллуранов

При взаимодействии *n*-анизилтеллуртрихлорида (XXV) с иодом в кипящем ацетонитриле с выходом 13% образуется *n*-иоданизол (XLIV), X=I [64]; присутствия *о*- или *м*-изомеров при этом не зафиксировано. Введение в реакционную смесь фторидов калия, цезия или аммония приводит к увеличению выхода *n*-иоданизола до 85%. Обработка диарилтеллурдихлоридов (IX), X=Cl, в аналогичных условиях также приводит к арилиодидам, но с более низкими выходами. При переходе от *n*-анизил- к фенил- и *n*-бромфенилтеллуртрихлоридам выходы арилиодидов резко снижаются, что свидетельствует об электрофильном характере процесса. Природа электроотрицательных заместителей при атоме теллура (Cl, OCOMe, OCOCF₃) не оказывает существенного влияния на выходы арилиодидов [64]:



X=Cl, R=OMe, Me, H; X=OAc, R=OMe, H; X=OCOCF₃, R=H

Несколько иные результаты получены при исследовании бромдетеллурирования σ -теллуранов [64]. При взаимодействии *n*-анизилтеллуртрихлорида с бромом в различных растворителях (ацетонитрил, диоксан, MeCOOH) образуется главным образом 2,4-диброманизол (XLV), (R=OMe, X=Br, и небольшое количество *n*-броманизола (XLIV), R=OMe, X=Br. Преимущественное образование из *n*-анизилтеллуртрихлорида дибромпроизводных (XLV) является результатом легкого последующего бромирования первоначально образующихся моноарилбромидов (XLIV) в присутствии производных Te(IV), играющих роль катализатора электрофильного замещения в ароматическое ядро. Как и в случае иоддетеллурирования, ослабление электронодонорных свойств заместителей в арильных ядрах (фенил-, *n*-бромфенилтеллуртрихлориды) приводит к резкому снижению выхода арилбромидов даже в присутствии фторидов цезия и аммония [64],



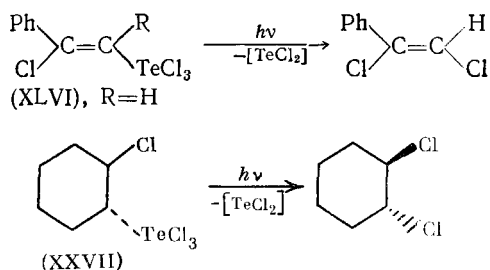
Хлордетеллурирование арилтеллуртрихлоридов хлором, SbCl₅ и трет-бутилгипохлоритом дает очень малые выходы арилхлоридов даже в случае *n*-анизилтеллуртрихлорида (не более 5%). Примерно так же (выход 8%) протекает и циандетеллурирование арилтеллуртрихлоридов цианидом меди(I) в ДМФА [63].

2. Дигалогенидные производные олефиновых и циклических углеводов

Образование производных органических соединений этих классов наблюдалось в тех же реакциях, что и арилгалогенидов: фотолитическом [62] и индуцируемом гидроперекисями α -элиминировании σ -теллуранов [63], а также галодетеллурировании 2-хлорвинилтеллуртрихлоридов [65].

а) Фотолитическое α -элиминирование

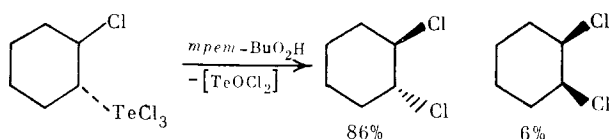
УФ-Облучение бензольного раствора *Z*-2-хлорвинил-2-фенилтеллуртрихлорида (XLVI), R=H, приводит к *Z*-1,2-дихлорэтилену (выход 39%); состав и строение других продуктов реакции не установлены); это может свидетельствовать о том, что α -элиминирование в этом случае протекает с сохранением конфигурации [62]. При фотолизе *транс*-2-хлорциклогексилтеллуртрихлорида (XXVII) с выходом 28% образуется *транс*-1,2-дихлорциклогексан [62] (образования *цис*-изомера не наблюдалось).



б) Индуцируемое гидроперекисями α -элиминирование

Дигалогенидные производные рассматриваемых типов могут образовываться также путем индуцированного гидроперекисями α -элиминирования органических галогенидов из органилтеллуртригалогенидов [63].

Так, при кратковременном кипячении в диоксане *транс*-2-хлорциклогексилтеллуртрихлорида с 2 эквивалентами гидроперекиси *трет*-бутила образуется смесь *транс*-(86%) и *цис*-1,2-дихлорциклогексанов (6%):

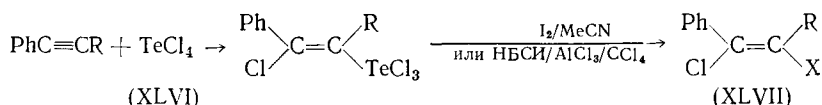


Аналогичная реакция с *транс*-2-хлорциклогексилтеллуртриодидом, приводящая только к *транс*-1,2-хлордиодциклогексану (64%), протекает и при замене гидроперекиси *трет*-бутила перекисью водорода, гидроперекисью кумола, *м*-хлорнадбензойной кислотой, однако выходы при этом значительно ниже [63].

В реакции с участием *Z*-2-хлорвинилтеллуртрихлоридов (XLVI), R=H, Ph, образуются *Z*-1,2-дихлорэтилены наряду с малыми количествами *E*-изомеров (соотношение ~9:1) [63].

в) Галодетеллурирование 2-хлорвинилтеллуртрихлоридов

Галодетеллурирование 2-хлорвинилтеллуртрихлоридов (XLVI), *Z*-изомеры которых легко получают (выход 80—90%) при присоединении TeCl_4 к замещенным ацетиленам, использовано при получении 1,2-дигалогенэтинов. Так, иоддетеллурирование соединений (XLVI) иодом (в MeCN или MeOH) и бромдетеллурирование (бромсукцинимидом ($\text{HBCI}/\text{AlCl}_3$ в CCl_4 или CuBr_2 в MeCN), как и в случае многих исследованных ранее β -замещенных винильных металлоорганических соединений, протекает с сохранением конфигурации и приводит к *Z*-1,2-хлорид(или бром)этиленам (XLVII) с высокими выходами [65].

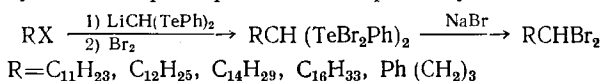


X=I, R=H, Me, Et, Ph; X=Br, R=H, Ph

Учитывая, что в отличие от других реагентов (например, HgCl_2 [66]), дающих в результате *транс*-атаки *E*-изомеры, присоединение TeCl_4 к замещенным ацетиленам всегда приводит к *Z*-изомерам (XLVI), и что детеллурирование последних протекает с сохранением конфигурации, данную последовательность реакций можно рассматривать как удобный метод синтеза *Z*-хлорид(или бром)алкенов из алкинов.

г) Дигалогенидные производные предельных углеводородов

Описан единственный пример получения дигалогенидных производных этого типа в реакциях теллуруорганических соединений — образование с высокими выходами 1,1-дибромалканов при термическом разложении 1,1-*бис*(фенилдибромтеллур)алканов в присутствии бромида натрия в ДМФА [60]. Исходные соединения получают с выходом 80—85% путем взаимодействия алкилгалогенидов с *бис*(фенилтеллуру)метиллитием [67] с последующим бромированием промежуточных *бис*-теллуридов:



IV. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

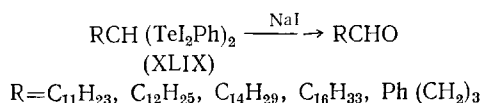
Карбонильные соединения различных классов — альдегиды [60, 68, 69], кетоны [15, 16, 70—72], карбоновые кислоты [72, 73] и их производные (сложные эфиры [15, 16, 70, 74—76], ангидриды [59, 77, 78]) могут образовываться в реакциях моно- [71, 72], ди- [69], три- [15, 16,

70, 76, 78] и тетракоординированных производных теллура [59, 68, 73—75, 77].

1. Альдегиды

Бензальдегид (наряду с другими соединениями) образуется при фотохимическом окислении дибензилтеллурида или дибензилдителлурида [69]. Эффективным окислителем различных замещенных бензиловых спиртов до соответствующих бензальдегидов является *бис*(*n*-метоксифенил)теллурон ($n\text{-RC}_6\text{H}_4)_2\text{TeO}_n$ (XLVIII), $R=\text{OMe}$, $n=2$ —первый достоверно охарактеризованный представитель теллуранов, полученный путем окисления *бис*(*n*-метоксифенил)теллуросида (XLVIII), $n=1$, пернатом натрия [68].

Так, при окислении пиперонилового и вератрилового спиртов соединением (XLVIII), $n=2$, с выходами 70—80% получены пиперональ и вератровый альдегид [68]. Альдегиды получены также с выходом 70—93% путем обработки *бис*(фенилдиодтеллуридо)алканов (XLIX) [60] NaI в ДМФА в мягких условиях (60 мин, 20°С).

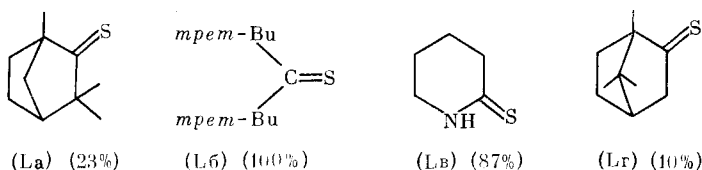


2. Кетоны

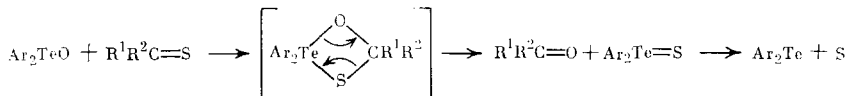
Кетоны образуются при окислении тиокетонов (L) [15, 16, 70] диарилтеллуросидами (XLVIII), $n=1$, и при восстановлении α -галогенкетон О,О-диэтилфосфотеллуридами (VII) [71] или теллуорофенолятами щелочных металлов (IV) [72].

а) Окисление тиокарбонильных соединений диарилтеллуросидами

Тиокетоны самого различного строения (L а—г) могут быть селективно окислены в кетоны с помощью диарилтеллуросидов [15, 16, 70] (ниже под формулой каждого тиокарбонильного соединения указан выход его оксоаналога). Наряду с оксосоединениями в этих реакциях с практически количественными выходами образуются сера и диарилтеллуриды

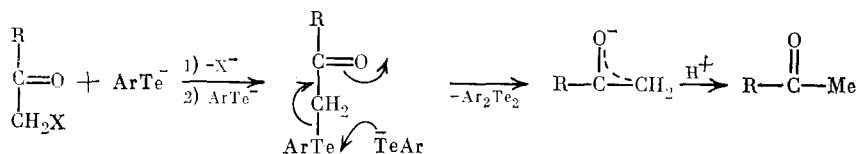


По мнению авторов [16], механизм этого превращения может быть представлен следующей схемой:



Окисление тиокетонов и эфиров тиокислот (см. далее с. 604) в соответствующие оксопроизводные осуществлено также с помощью каталитического окислительно-восстановительного цикла [16, 70], который требует наличия мягкого и эффективного галогенирующего агента для превращения диарилтеллуридов (I) в диарилтеллурдигалогениды (IX) и водного раствора основания, способного переводить последние в диарилтеллуросиды (XLVIII), $n=1$. Наиболее приемлемым бромлирующим агентом для теллуридов является 1,2-дибромтетрахлорэтан, который с высокими выходами при комнатной температуре превращает их в тел-

ми, дающих обычно смеси продуктов восстановления и замещения [79, 80], применение 2-тиофентеллуrolят-аниона приводит только к продуктам восстановления. Однако возможно, что промежуточной стадией при восстановлении α -галогенкетонотеллуrolят-анионами является нуклеофильное замещение с образованием интермедиатов типа (LII). Косвенным доказательством этого может рассматриваться взаимодействие α -бромацетанилида (избыток) с 2-тиофентеллуrolят натрия в спирте, в результате которого с выходом 64% выделен α -(2-тиенилтеллуrol)ацетанилид. Это подтверждает принципиальную возможность образования промежуточного продукта замещения (LII) и в реакции ArTe^- с α -галогенкетонами и позволяет предложить следующий двухстадийный механизм восстановления [72]:



Ряд других электроотрицательных заместителей, например группы MeCOO , MeSO_2O , PhS , также могут быть легко удалены из α -положения ацетофенонов под действием 2-тиофентеллуrolят щелочных металлов [71].

Во многих случаях восстановление α -галогенкетонотеллуrolят можно провести, используя в качестве восстановителя боргидрид натрия в присутствии каталитических количеств ди(2-тиенил)дителлурида [72], подобно рассмотренному выше (с. 587) образованию олефинов путем восстановления вицинальных дибромидов [18].

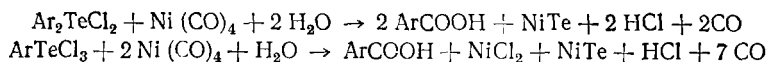
3. Хиноны

Получение хинонов с помощью теллурурганических соединений основано на реакции окисления двухатомных фенолов диарилтеллуруоксидами (XLVIII), $n=1$ [15, 16] или диарилтеллуруонами (XLVIII), $n=2$ [68]. Так, окисление гидрохинона [16], 1,4-диоксинафталина [16], 1,2-диокси-3,5-ди-*трет*-бутилбензола [15, 16] под действием ди(*n*-анизил)теллуруоксида приводит к *n*-бензохинону, 1,4-нафтохинону и 3,5-ди-*трет*-бутил-*о*-бензохинону с выходами 65, 97 и 80% соответственно. В случае ди(*n*-анизил)теллуруона выход *n*-бензохинона меньше и составляет 39% [68].

4. Карбоновые кислоты

а) Карбонилирование σ -теллуранов

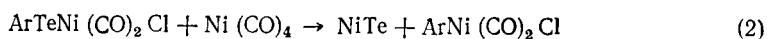
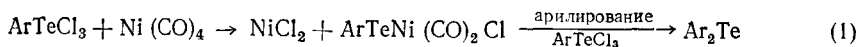
Одна из возможностей получения карбоновых кислот из теллурурганических соединений основана на взаимодействии диарилтеллурудихлоридов или арилтеллурутрихлоридов с карбонилем никеля в ДМФА при 70° С с последующей обработкой водой [73]:

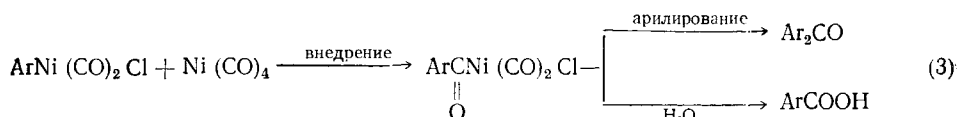


Наряду с карбоновыми кислотами в качестве побочных продуктов здесь образуются диарилкетоны и диарилтеллуриды.

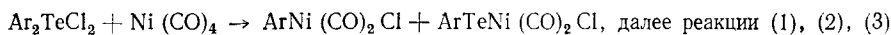
По аналогии с известными реакциями этого типа с участием других металлорганических соединений, их возможный механизм описывается следующими схемами [73]:

1) Арилтеллурутрихлориды:





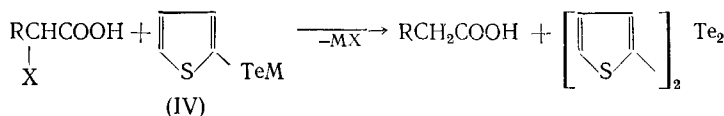
2) Диарилтеллурдихлориды:



Алифатические теллурдихлориды, в частности ди(2-хлорпропил)теллурдихлорид, в аналогичных условиях разлагаются с образованием алкенов (в данном случае, пропена), NiCl_2 и NiTe [73]. При замене $\text{Ni}(\text{CO})_4$ на $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ карбонилирования не происходит. Так, при взаимодействии *n*-анизилтеллуртрихлорида с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ образуется только ди(*n*-анизил)дителлурид, по-видимому, вследствие восстановления трихлорида карбонилем железа [73].

б) Восстановление α -галогенкарбоновых кислот

α -Галогенкарбоновые кислоты, подобно α -галогенкетонам (см. с. 602), с высокими выходами восстанавливаются 2-тиофентеллуридами лития и натрия (IV) до соответствующих кислот [72].



$\text{M}=\text{Li}, \text{Na}; \text{R}=\text{Ph} \text{ (99\%)}, 1\text{-C}_{10}\text{H}_7 \text{ (97\%)}, (\text{Ph})_2 \text{ (98\%)}$

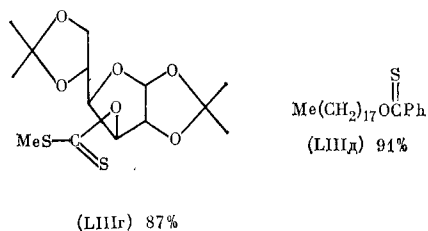
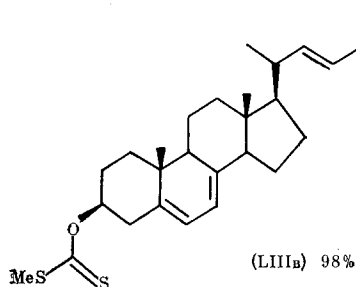
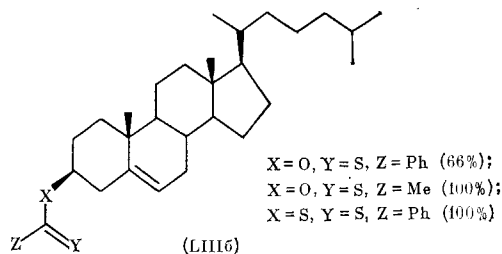
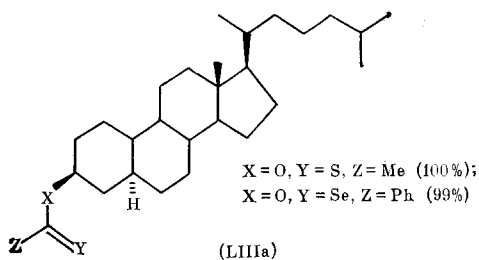
5. Производные карбоновых кислот

Теллуторганические соединения использовали для получения таких производных карбоновых кислот, как сложные эфиры [15, 16, 70, 74–76] и ангидриды [77, 78].

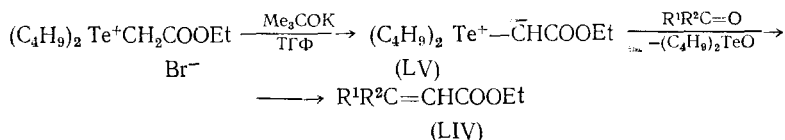
а) Сложные эфиры

Сложные эфиры получены, исходя из производных трехкоординированного теллура: диарилтеллуридов [15, 16, 70], теллуриновых илидов [76] и производных тетракоординированного теллура — диарилтеллуридацетатов [74, 75].

Диарилтеллуриды. Ряд сложных эфиров, подобно кетонам (см. с. 601), получается с высокими выходами при окислении диарилтеллуридами соответствующих тио- и селенокарбонильных соединений (LIIIa–д) [15, 16, 70]:

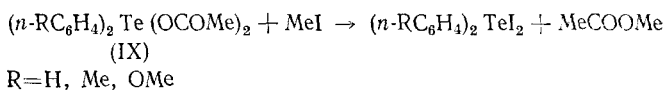


Теллурониевые илиды. Эффективным методом синтеза эфиров α,β -ненасыщенных кислот является взаимодействие карбонильных соединений с диалкилтеллуроний карбэтоксиметилилидами (LV), получаемыми *in situ* путем обработки карбэтоксиметилдибутилтеллуронийбромидов (LVI) трет-бутилатом калия в ТГФ. Эта реакция, особенно в случае альдегидов, протекает с высокой стереоселективностью и приводит, в основном к *E*-изомерам [76].

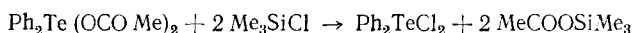


Реакция применима также к циклическим и α,β -ненасыщенным кетонам и альдегидам. Следует обратить внимание на резкое отличие в реакционной способности теллурониевых (LV) и соответствующих сульфониевых илидов. Так, диметилсульфонийкарбэтоксиметилид с простыми кетонами и альдегидами не реагирует, а при взаимодействии с α,β -ненасыщенными карбонильными производными дает циклопропаны [81].

Диарилтеллурдиацилаты. Метилловые эфиры карбоновых кислот образуются с выходами 85–90% при нагревании в запаянных ампулах при 100° С диарилтеллурдиацилатов (IX) с иодистым метилом [75].

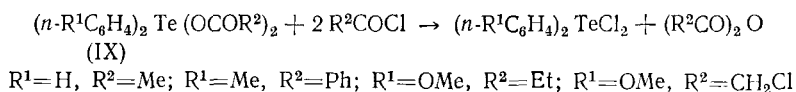


При взаимодействии дифенилтеллурдиацетата с триметилхлорсиланом с высоким выходом образуется дифенилтеллурдихлорид (сопутствующим продуктом является, вероятно, триметилсилилацетат) [74]:



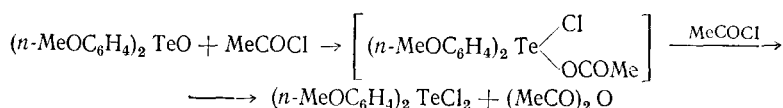
б) Ангидриды кислот

Ангидриды карбоновых кислот получены с выходами 80–95% при взаимодействии диарилтеллурдиацилатов (IX) с ацилхлоридами [59, 77]:



Высокие выходы позволяют рассматривать эту реакцию в качестве препаративного метода синтеза ангидридов как алифатических, так и ароматических карбоновых кислот. Попытки использовать ее для получения смешанных ангидридов были, однако, безуспешны. Так, при обработке ди(*n*-анизил)теллурди(трифторацетата)ацетилхлоридом, хотя выход ди(*n*-анизил)теллурдихлорида составил более 90% [59, 77], ожидаемый несимметричный ангидрид — ацетилтрифторацетат выделен не был, что, вероятно, объясняется его диспропорционированием в условиях реакции.

Ангидриды образуются также при взаимодействии диарилтеллуросидов с хлорангидридами карбоновых кислот, по-видимому, через промежуточное образование диарилтеллурхлорацилатов [78].



V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют о перспективности применения теллурурганических соединений для синтеза различных классов органических соединений и, в первую очередь, непредельных и циклических углеводородов, галогенпроизводных различных типов и карбонильных соединений. Особый интерес среди этих реакций представляют каталитические реакции с участием теллурурганических соединений: теллуролят- и фосфотеллуролят-анионов, диарилтеллуроскидов. В ряде случаев реакции, которые легко идут при использовании теллурурганических реагентов, не протекают с аналогично построенными соединениями селена (синтез 1,5-диенов).

Дальнейшие перспективы применения теллурурганических соединений в органическом синтезе заключаются: 1) в поиске новых возможностей использования органических производных теллура для получения органических соединений, 2) в изучении условий повышения стереоспецифичности реакций, 3) в разработке новых каталитических процессов, 4) в выявлении специфики теллурурганических соединений по сравнению с аналогичными производными серы и селена и использовании этой специфики в органическом синтезе. Решение указанных выше проблем неразрывно связано с дальнейшим развитием работ в области разработки методов синтеза теллурурганических соединений с использованием легкодоступных исходных материалов и с изучением реакционной способности этих соединений.

* *
*

За время подготовки обзора к публикации появился ряд новых сообщений, посвященных применению теллурурганических соединений в органическом синтезе.

В статье [82] систематизированы и обсуждены результаты изучения реакции α -элиминирования органических галогенидов из σ -теллуранов различных типов, представленные ранее в работах [62, 63, 65]. Олефины различного строения получены при разложении фенилалкилтеллуроскидов, синтезированных или гидролизом соответствующих теллуридибромидов [83], или окислением фенилалкилтеллуридов перекисью водорода [83], периодатом натрия [83], *m*-хлорнадбензойной кислотой [83, 84], а также путем каталитического дебромирования вицинальных дибромидов диарилтеллуридами в условиях межфазного катализа [85]. Каталитическое дебромирование 1,4-дибром-2-алкенов 2-тиенилтеллуролятом натрия использовано для получения 1,3-диенов [86]. Окисление фенилаллилтеллуридов перечисленными выше окислителями, а также гидроперекисью *трет*-бутила приводит к аллиловым спиртам с высокими выходами [87], вероятно, путем [2,3]-сигматропной перегруппировки промежуточно образующихся фенилалкилтеллуроскидов.

Предложены новые методы синтеза карбоновых кислот, основанные на разложении теллуранов, образующихся при окислении этиленкеталей арил- α -теллурофенилэтилкетонов [88] и внедрении (в присутствии PdCl_2) группы CO по связи Te—C в диорганителлуридах и σ -теллуранах [89]. Приведены новые примеры использования теллурурганических реагентов в органическом синтезе: получение α,β -ненасыщенных эпоксилов реакцией диалкилтеллуронийаллилидов с альдегидами [90], синтез хлоргидриновых эфиров детеллурированием продуктов присоединения TeCl_4 к аллиловым эфирам под действием никеля Ренея [91], образование метилалкиловых эфиров при окислении алкилфенилтеллуридов *m*-хлорнадбензойной кислотой в метаноле [92]. Диарилтеллуроскиды оказались эффективными катализаторами реакций альдольной конденсации [93], а диорганителлуриды — реакций тозилазида с альдегидами, что обусловлено промежуточным образованием (из тозилазида и диорганителлуридов) теллуримидов [94].

ЛИТЕРАТУРА

1. *Irgolic K. J.* The Organic Chemistry of Tellurium. New York — London — Paris; Gordon and Breach, 1974.
2. Садеков И. Д., Максименко А. А., Минкин В. И. Химия теллуриорганических соединений. Ростов-на-Дону: Изд. РГУ, 1983.
3. *Irgolic K. J.* J. Organomet. Chem., 1975, v. 103, p. 91.
4. *Irgolic K. J.* Ibid., 1977, v. 130, p. 411.
5. *Irgolic K. J.* Ibid., 1978, v. 158, p. 235.
6. *Irgolic K. J.* Ibid., 1978, v. 158, p. 267.
7. *Irgolic K. J.* Ibid., 1980, v. 189, p. 65.
8. *Irgolic K. J.* Ibid., 1981, v. 203, p. 367.
9. Садеков И. Д., Бушков А. Я., Минкин В. И. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 635.
10. Садеков И. Д., Минкин В. И., Семенов В. В., Шевелев С. А. Там же, 1981, т. 50, с. 813.
11. Садеков И. Д., Ладатко А. А., Садекова Е. И. Химия гетероцикл. соединений, 1983, с. 435.
12. *Sharpless K. B., Gordon K. M., Lauer R. F., Patrick D. W., Singer S. P., Young M. W.* Chem. Scripta, 1975, v. 8A, p. 9.
13. *Reich H. J.* Acc. Chem. Res., 1979, v. 12, p. 22.
14. *Clive D. L. J.* Tetrahedron, 1978, v. 34, p. 1049.
15. *Barton D. R. H., Ley S. V., Meerholz C. A.* Chem. Commun., 1979, p. 755.
16. *Ley S. V., Meerholz C. A., Barton D. R. H.* Tetrahedron, 1981, v. 3. Suppl. № 9, p. 213.
17. *Clive D. L. J., Chittatu G. J., Farina V., Kiel W. A., Menchen S. M., Russell C. G., Singh A., Wong C. K., Curtis N. J. J.* Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4438.
18. *Engman L.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 3601.
19. *Clive D. L. J., Menchen S. M.* Chem. Commun., 1977, p. 658.
20. *Derric Z. J. C., Menchen S. M. J.* Org. Chem., 1980, v. 45, p. 2347.
21. *Campos M. de M., Petragnani N.* Tetrahedron Letters, 1960, p. 5.
22. *Kawamura T., Kikukawa K., Takagi M., Matsuda T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2021.
23. *Gioaba A., Maior O.* Rev. Chim. (Bucharest), 1970, v. 21, p. 131.
24. *Gioaba A., Maior O.* Rev. Roum., 1970, v. 15, p. 1967.
25. *Petragnani N., Campos M. de M.* Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 1759.
26. *Lee H., Cava M. P.* Chem. Commun., 1981, p. 277.
27. *Uemura S., Fukuzawa S., Toshimitsu A., Okano M.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1177.
28. *Uemura S., Fukuzawa S., Toshimitsu A. J.* Organomet. Chem., 1983, v. 250, p. 203.
29. *Uemura S., Fukuzawa S. J.* Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2748.
30. *Otsubo T., Ogura F., Yamaguchi H., Higuchi H., Sakata Y., Misumi S.* Chem. Letters, 1981, p. 447.
31. *Ogura F., Otsubo T., Ohira N.* Synthesis, 1983, p. 1006.
32. *Uemura S., Wakasugi M., Okano M. J.* Organomet. Chem., 1980, v. 194, p. 277.
33. *Backvall I.-E., Engman L.* Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1919.
34. *Sharpless K. B., Young M. W., Lauer R. F.* Ibid., 1973, p. 1979.
35. *Shelton J. R., Davis K. E.* Int. J. Sulfur Chem., 1973, v. 8, p. 197.
36. *Heck R. F. J.* Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 5518.
37. *Heck R. F.* Ibid., 1968, v. 90, p. 5526.
38. *Spencer T., Thorpe F. G. J.* Organomet. Chem., 1975, v. 99, p. C8.
39. *Luong-Thi N.-T., Riviere H.* Chem. Commun., 1978, p. 918.
40. *Yamane T., Kikukawa K., Takagi M., Matsuda T.* Tetrahedron, 1973, v. 29, p. 955.
41. *Kawamura T., Kikukawa K., Takagi M., Matsuda T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2021.
42. *Asano R., Moritani I., Fujiwara Y., Teranishi S.* Ibid., 1973, v. 46, p. 2910.
43. *Arpe H. I., Kuckertz H.* Angew. Chem. Int. Ed., 1971, v. 10, p. 73.
44. *Ogawa M., Ishioka R.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, v. 43, p. 496.
45. *Campos M. de M., Petragnani N.* Tetrahedron Letters, 1959, p. 14.
46. *Bergman J., Engman L. J.* Organomet. Chem., 1979, v. 181, p. 335.
47. *Krebs B., Buss B., Altena D. Z.* anorg. allgem. Chem., 1971, B. 386, S. 257.
48. *Clive D. L. J., Anderson P. C., Moss N., Singh A. J.* Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1641.
49. *Bergman J.* Tetrahedron, 1972, v. 28, p. 3323.
50. *Bergman J., Engman L.* Ibid., 1980, v. 36, p. 1275.
51. *Uemura S., Fukuzawa S.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1181.
52. *Vittig G., Fritz H.* Lieb. Ann., 1952, B. 577, S. 39.
53. *Barton D. H. R., Glover S. A., Ley S. V.* Chem. Commun., 1977, p. 266.
54. *Cohen S. C., Reddy M. L. M., Massey A. G. J.* Organomet. Chem., 1968, v. 11, p. 563.
55. *Guthbertson E., MacNicol D. D.* Chem. Commun., 1974, p. 498.
56. *Guthbertson E., MacNicol D. D.* Ibid., 1975, p. 1893.
57. *Hellwinkel D., Fahrback G.* Tetrahedron Letters, 1965, p. 1823.
58. *Hellwinkel D., Fahrback G.* Lieb. Ann., 1968, B. 712, S. 1.
59. Садеков И. Д., Ривкин Б. Б., Максименко А. А. Изв. Сев.-Кавк. научн. центра, 1982, с. 54.
60. *Chikamatsu K., Otsubo T., Ogura F., Yamaguchi H.* Chem. Letters, 1982, p. 1081.
61. *Ogawa M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 3031.
62. *Uemura S., Fukuzawa S.* Chem. Letters, 1980, p. 943.

63. Uemura S., Fukuzawa S. Chem. Commun., 1980, p. 1033.
64. Uemura S., Fukuzawa S., Wakasugi M., Okano M. J. Organomet. Chem., 1981, v. 214, p. 319.
65. Uemura S., Miyoshi H., Okano M. Chem. Letters, 1979, p. 1357.
66. Uemura S., Okazaki H., Onoe A., Okano M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1979, p. 548.
67. Seebach D., Beck A. Chem. Ber., 1975, B. 108, S. 314.
68. Engman L., Cava M. P. Chem. Commun., 1982, p. 164.
69. Spencer H. K., Cava M. P. J. Org. Chem., 1977, v. 42, p. 2937.
70. Ley S. V., Merholz C. A. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 1785.
71. Clive D. L. J., Beaulien P. Z. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1123.
72. Engman L., Cava M. P. Ibid., 1982, v. 47, p. 3946.
73. Bergman J., Engman L. J. Organomet. Chem., 1979, v. 175, p. 233.
74. Pant B. C. Ibid., 1974, v. 65, p. 51.
75. Ривкин Б. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону; РГУ, 1981.
76. Osuka A., Mori Y., Shimizu H., Suzuki H. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 2599.
77. Садеков И. Д., Ривкин Б. Б., Максименко А. А. Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 2013.
78. Садеков И. Д., Максименко А. А. Журн. общ. химии, 1977, т. 47, с. 2536.
79. Oki M., Funakoshi W., Nakamura A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1971, v. 44, p. 828.
80. Seshadri R., Pegg W. J., Israel M. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 2596.
81. Payne G. B. Ibid., 1967, v. 32, p. 3351.
82. Uemura S., Fukuzawa S. J. Organomet. Chem., 1984, v. 268, p. 223.
83. Uemura S., Hirai Y., Ohe K., Sugita N. Chem. Commun., 1985, p. 1037.
84. Uemura S., Fukuzawa S. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 895.
85. Suzuki H., Kondo A., Osuka A. Bull. Chem. Soc. Japan, 1985, v. 58, p. 1335.
86. Engman L., Bystrom S. E. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 3170.
87. Uemura S., Fukuzawa S., Ohe K. Tetrahedron Letters, 1985, v. 26, p. 921.
88. Uemura S., Fukuzawa S., Yamauchi T., Hattori K., Mizutaki S., Tamagaki K. Chem. Commun., 1984, p. 426.
89. Uemura S., Ohe K., Kim J.-R., Sugita N. Ibid., 1985, p. 271.
90. Osuka A., Suzuki H. Tetrahedron Letters, 1983, v. 46, p. 5109.
91. Engman L. J. Amer. Chem. Soc., 1984, v. 106, p. 3977.
92. Uemura S., Fukuzawa S. Tetrahedron Letters, 1983, v. 24, p. 4347.
93. Mitsio A., Lackshmikantham M. V., Jen K., Cava M. P. J. Org. Chem., 1984, v. 49, p. 4819.
94. Suzuki H., Takeda S., Hanazaki Y. Chem. Letters, 1985, p. 679.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском государственном
университете им. М. А. Суслова