

УДК 577.174; 547.433

## АРИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТАЛЛИЯ(III): ПОЛУЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

*Усятинский А. Я., Брегадзе В. И.*

В обзоре приведены новые данные по получению арильных производных таллия(III) и их применению в органическом синтезе, которое основано на возможности селективного введения органической группы в ароматическое ядро путем замены атома таллия в арилталлиевых соединениях. Рассмотрены также процессы модификации ароматических соединений в присутствии солей таллия. Обсуждаются вероятные механизмы протекающих при этом реакций.

Библиография — 97 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Синтез соединений типа $\text{ArTlX}_2$ . . . . .	1840
II. Синтез соединений типа $\text{Ar}_2\text{TlX}$ . . . . .	1749
III. Синтез триарилталлиевых соединений $\text{Ar}_3\text{Tl}$ . . . . .	1852
IV. Применение соединений арилталлия(III) в органическом синтезе . . . . .	1853

### I. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{ArTlX}_2$

#### 1. Реакции прямого таллирования аренов

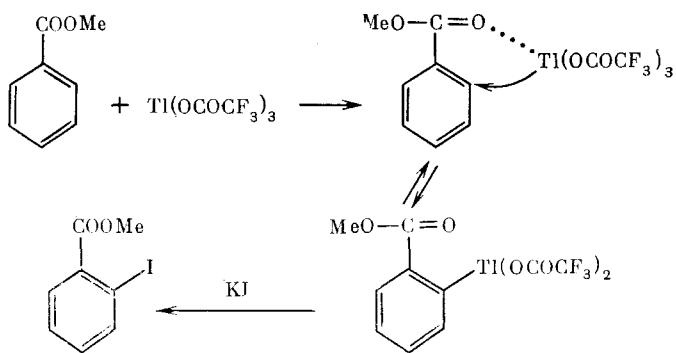
Наиболее распространенным и подробно изученным методом получения соединений типа  $\text{ArTlX}_2$  является прямое таллирование аренов соединениями трехвалентного таллия. Наиболее удобная система для этой цели — трифторацетат таллия (ТТФА) в трифтормукусной кислоте (ТФУК) [1—4].

В отличие от активированных электронодонорными заместителями аренов, которые таллируются при комнатной температуре в течение нескольких минут, полная конверсия галогенбензолов достигалась в течение 48 ч при комнатной температуре или за 30 мин в кипящей ТФУК. Субстраты с деактивированным к электрофильному замещению ядром, такие как бензойная кислота или  $\alpha,\alpha,\alpha$ -трифтортолуол реагируют с ТТФА в кипящей ТФУК за 21 и 98 ч соответственно.

Для установления положения замещения в ароматическом кольце при таллировании служит реакция замены атома таллия на атом иода.

Авторы предлагают в зависимости от свойств полученных арилталлий-бис-трифторацетатов применять следующие способы синтеза арил-иодидов из них: а) обработку реакционной смеси водным раствором КІ после завершения таллирования без выделения продуктов для арилталлий-бис-трифторацетатов, растворимых в  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ; б) для продуктов, кристаллизующихся из реакционной смеси — выделение, сушку и взаимодействие с КІ в водноацетоновом растворе; в) для чувствительных к действию кислот ароматических систем — добавление КІ к реакционной смеси в ацетонитриле.

Изучено влияние заместителя в ароматическом ядре на изомерный состав продуктов таллирования [3]. При таллировании бензойной кислоты действием ТТФА в ТФУК было обнаружено, что замещение идет, в основном, в орто-положение ароматического ядра. Первоначально было высказано предположение, что в ходе реакции образуется смешанный карбоксилат таллия(III), который осуществляет доставку атома Tl в орто-положение. Однако метилбензоат при таллировании также в основном образует орто-продукт. Учитывая этот факт, авторы [3] предлагают следующую схему процесса:



Изомерный состав продуктов, образующихся при таллировании ароматических соединений, приведен в табл. 1.

Анализ приведенных в табл. 1 данных таллирования — иодирования<sup>1</sup> гомологического ряда фенилсодержащих карбоновых кислот (соединения № 4, 5, 10, 11 табл. 1) показывает, что степень орто-замещения заметно зависит от длины цепи карбоксилсодержащей группы, так как карбоксильная группа является комплексообразующим агентом по отношению к ТТФА. Фактически на стадии получения  $\sigma$ -комплекса образуется промежуточный продукт, в котором атом Tl связан с атомом О в боковой группе арена и координирован по карбонильному атому О в боковой

Таблица 1

Изомерный состав продуктов таллирования аренов  $C_6H_5R$   
при комнатной температуре [3]

№ п/п	R	Распределение изомеров, %		
		ортого	мета	пара
1	CH <sub>3</sub>	9	4	87
2	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	3	6	91
3	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	5	94
4	COOH	95	5	0
5	CH <sub>2</sub> COOH	92	3	5
6	CH(CH <sub>3</sub> )COOH	65	11	24
7	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COOH	0	37	63
8	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	29	13	58
9	CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> COOH	37	14	49
10	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	6	10	84
11	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	5	9	86
12	COOCH <sub>3</sub>	95	5	0
13	CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	92	3	5
14	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOCH <sub>3</sub>	53	7	40
15	CH <sub>2</sub> OH	99	—	—
16	CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	50	21	29
17	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	83	6	11
18	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	3	13	84
19	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	10	10	80
20	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OOCCH <sub>3</sub>	5	12	83
21	OCH <sub>3</sub>	7	0	93
22	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	99	—	—
23	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	85	3	12
24	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	27	6	67
25	CH <sub>2</sub> OCOCF <sub>3</sub>	49	24	27
26	OOCCH <sub>3</sub>	21	0	79
27	—*	31 % таллирования в положение 6		

\* 2-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>2</sub>COOH.

<sup>1</sup> Термином таллирование — иодирование авторы обозначают предварительное таллирование субстрата, а затем обработку полученного соединения KI по одному из методов, приведенных в работе [2].

цепи заместителя. Такие промежуточные комплексы авторы [3] называют «хелатными интермедиатами». Так, если бензойная и фенилуксусная кислоты и соответствующие метиловые эфиры дают исключительно орто-иодпроизводные через пяти- или шестичленные «хелатные» циклы, то орто-таллирование фенилпропионовой кислоты может протекать только через образование семичленного «хелатного» цикла, который является менее предпочтительным, что и сказывается на уменьшении содержания продукта орто-таллирования (29%).

Авторы [3] изучили поведение в реакции таллирования целого ряда ароматических соединений, содержащих заместители в боковой цепи, которые способны образовывать комплексы с ТТФА, с точки зрения возможной доставки атома таллия к ядру через «хелатный интермедиат», образованный кислотой Льюиса (ТТФА) и кислородсодержащим основанием Льюиса. Так субстраты, способные давать пяти- и шестичленные промежуточные хелаты, образуют почти исключительно продукты орто-замещения (соединения № 15, 17, 22, 23, табл. 1). Увеличение длины цепи промежуточного хелата приводит к резкому падению выхода орто-изомера (соединения № 10, 11, 18, 20, табл. 1). Степень орто-замещения зависит также от природы основания Льюиса в боковой цепи субстрата и падает в ряду: сложный эфир, кислота, простой эфир, спирт. Внутримолекулярное таллирование через «хелатный цикл» весьма чувствительно к стерическим факторам. Так, замена одного  $\alpha$ -водородного атома в фенилуксусной кислоте на метильную группу приводит к уменьшению степени орто-замещения от 92 до 65%, а замена второго  $\alpha$ -водорода на метил вообще ингибирует орто-замещение.

В пользу промежуточного образования «хелатного» цикла свидетельствуют следующие результаты: во-первых, таллирование соединений, содержащих в боковой цепи активирующие заместители, не способны образовывать «хелатные комплексы» с ТТФА, проходит в течение нескольких минут при комнатной температуре, в то время как наличие основания Льюиса в боковой цепи заметно повышает продолжительность таллирования, независимо от того, какого размера цикл может быть образован. Во-вторых, степень мета-замещения наиболее высока в том случае, когда возможно образование восьмичленного «хелата» (соединения № 8, 16, 18, 25, табл. 1), а также в тех случаях, когда орто-таллирование через «хелатный комплекс» затруднено стерическими факторами (соединения № 6, 7, табл. 1). Таллирование кумола (соединение № 3, табл. 1), обладающего объемистым заместителем, неспособным к комплексообразованию с Tl(III), дает всего 5% мета-изомера. Авторы приходят к выводу, что таллирование — процесс гораздо более чувствительный к стерическим факторам, нежели меркурирование.

Таллирование в условиях кинетического контроля приводит к тому, что сначала преимущественно образуются орто- и пара-изомеры. Поскольку таллирование обратимо, повышение температуры до 73° (кипящая  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ) приводит к увеличению доли мета-изомера, т. е. в этом случае существенную роль играет термодинамический контроль.

Следует отметить, что таллирование субстрата, содержащего в боковой цепи способные к комплексообразованию заместители, требует дополнительного времени для установления равновесия. Этот факт налагает определенные синтетические ограничения на процесс метаталлирования, так как ТТФА при длительном нагревании в ТФУК разлагается. Таллирование ацетата  $\beta$ -фенилэтанола (соединение № 18, табл. 1) в условиях кинетического контроля приводит к замещению в пара-положение ароматического ядра (84%), что связано с увеличением в интермедиате орто-таллирования от шестичленного для  $\beta$ -фенилэтанола (соединение № 17, табл. 1) до восьмичленного для его ацетата.

Таким образом, варьирование условий таллирования (термодинамический и кинетический контроль) позволяет избирательно вводить атом таллия в определенное положение ароматического ядра.

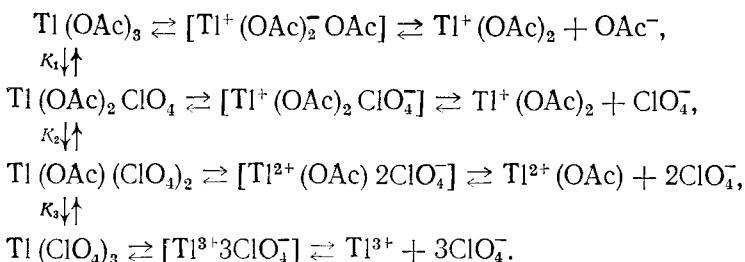
В работе [5] в качестве таллирующего агента использовался ацетат таллия(III) в уксусной кислоте, содержащей добавки  $\text{HClO}_4$ . В этом

случае таллирование также идет гладко, особенно в случае активированных к электрофильному замещению аренов. Выделенные продукты охарактеризованы как моногидраты смешанных арилтиталийacetатов-перхлоратов. Наилучший выход арилтиталиевых соединений достигается при комнатной температуре. Повышение температуры приводит к снижению выхода из-за протекания побочных процессов, таких, как сочетание ароматических радикалов и окисление растворителя с образованием соли Tl(I).

Исследование влияния различных добавок на ход таллирования посвящен ряд кинетических исследований. Изучено таллирование аренов в различных кислотах [6]. Нагревание ацетата Tl(III) с бензолом в 1 М  $H_2SO_4$  приводит к быстрому выпадению осадка, содержащего  $PhTl(HSO_4)_2$ ,  $Ph_2TlHSO_4$  и  $Tl(HSO_4)_3$ . Нагревание бензола с солью тития(III) в хлорной кислоте дает смесь фенилтиталийдихлоридом с дифенилтиталийхлоридом.

Автор [6] установил, что скорость таллирования повышается с ростом температуры в большей степени для активированной ароматики (толуол), чем для неактивированной (бензойная кислота). Данный факт может быть связан как с электронными эффектами заместителей, так и с возможным образованием промежуточного хелатного комплекса [3]. Приблизительная оценка скоростей таллирования и меркурирования в водной  $HClO_4$  показала, что в одинаковых условиях скорость меркурирования примерно в 200—400 раз выше скорости таллирования.

Влиянию каталитических добавок сильных кислот на скорость реакции таллирования посвящены работы [7, 8]. Авторы показали, что хлорная кислота является более активным катализатором таллирования, чем серная. Механизм катализа заключается в образовании полярных электрофильных частиц, которые находятся в кислотно-основном равновесии:



Значения  $K_1$  были рассчитаны в системе *n*-нитроанилин — хлорная кислота — ацетат тития(III). При допущении, что  $Tl(OAc)_2ClO_4$  не реагирует с индикатором, значения  $K_1$  составляют 4,6—5,0 л/моль; если же  $Tl(OAc)_2ClO_4$  реагирует с индикатором так же, как и  $Tl(OAc)_3$ , то значения  $K_1$  расположены между 6,0 и 8,4 л/моль.

Полученные данные показывают, что значения  $K_1$  и  $K_2$  важны для установления характера равновесия в растворе и, следовательно, самого процесса таллирования, так как при высоких концентрациях катализатора содержание частиц  $Tl(OAc)_2X$  возрастает (при  $[HX]=0,5$  мол/л конверсия  $Tl(OAc)_3$  в  $Tl(OAc)_2X$  составляет 92%). Данные по проводимости растворов позволяют заключить, что в чистой уксусной кислоте таллирование осуществляется электрофилом в виде ионной пары, в то время как в разбавленных растворах активными являются ионные частицы.

Из значений активационных параметров  $E_a$  и  $\Delta S^\ddagger$  следует, что в процессе таллирования участвует более чем одна электрофильная частица. При низких концентрациях катализатора процесс характеризуется высокими значениями  $E_a$  и значительной величиной положительной энтропии, а при высоких концентрациях, когда катализатор наиболее эффективен, значения  $E_a$  сравнительно невелики, зато заметно падает и величина  $\Delta S^\ddagger$ . Стадией, лимитирующей скорость процесса, по мнению авторов, является распад интермедиата Уэланда, характеризуемый кон-

стантной  $k_2$  (схемы 1 и 2). При низких концентрациях катализатора авторы [8] описывают процесс схемой 1, при высоких — схемой 2:

Схема 1

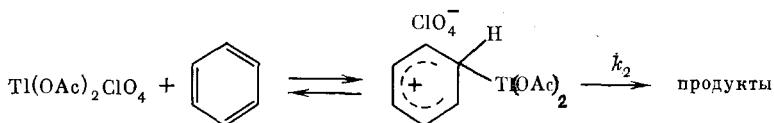
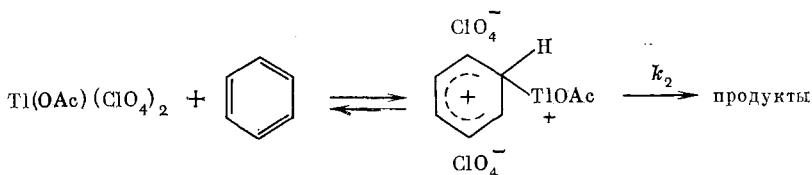


Схема 2



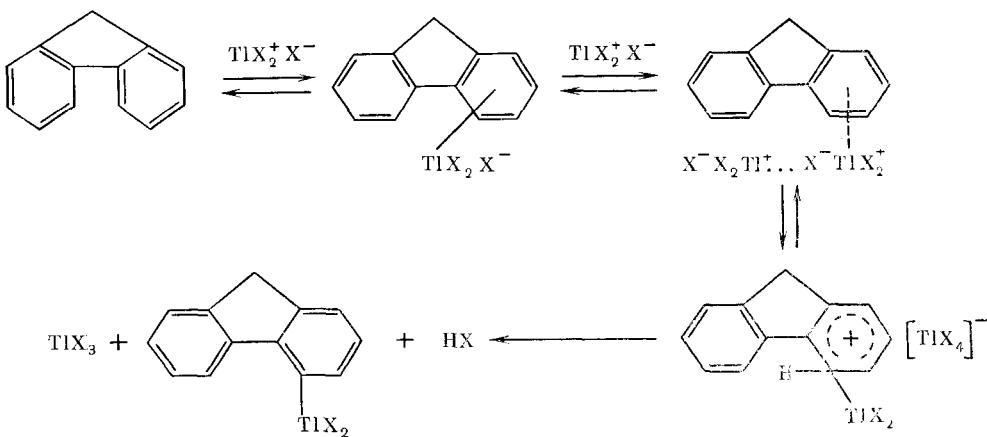
Изучая зависимость изомерного состава продуктов таллирования толуола от времени, авторы нашли, что первоначально преобладает *параталлирование*, степень которого падает со временем и уменьшением концентрации катализатора. Так, таллирование в течение суток при концентрации  $H_2SO_4$ , равной 2 моль/л, приводит к следующему распределению изомеров: 18,7% *ортого*-, 6,4% *мета*- и 75% *пара*-; при  $[H_2SO_4] = 0,4$  моль/л это распределение составляет 37,6, 3,4 и 59% соответственно.

Кинетика таллирования флуорена ацетатом таллия(III) в водной уксусной кислоте была изучена в работе [9]. Авторами обнаружено, что реакция имеет первый порядок по субстрату и второй по триацетату таллия; скорость ее описывается уравнением:

$$v = k_3 [Tl(III)]^2 [\text{флуорен}]$$

Добавки сильных протонных кислот резко ускоряют таллирование; реакция имеет 6-й порядок по серной кислоте. В работе предлагается механизм реакции, описываемый схемой 3:

Схема 3



Второй порядок по таллирующему агенту согласуется с допущением об участии двух и более электрофильных частиц в процессе таллирования [8], однако влияние второй молекулы электрофилла может быть и иным, чем предлагается в работе [9]. В принципе возможно образование димерной частицы (схема 4), которая будет более сильным элек-

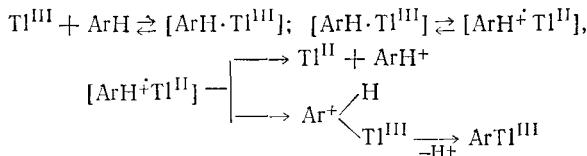
трофилом, чем исходная мономерная соль таллия III):

Схема 4



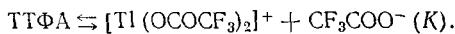
При изучении таллирования активированных аренов действием ТТФА в ТФУК, методом ЭПР зарегистрировано образование в реакционной смеси ароматического катион-радикала  $\text{Ar}^+$  [10]. По мнению авторов, реакция проходит через стадию одноэлектронного переноса (схема 5):

Схема 5



Авторы полагают, что стадия переноса электрона является обязательным процессом как для ароматического таллирования, так и для образования  $\text{Ar}^+$ .

Дальнейшее развитие эта концепция получила в работе [11], в которой изучено взаимодействие гомологического ряда метилбензолов  $\text{C}_6\text{H}_n(\text{Me})_{6-n}$  с ТТФА. Показано, что активной электрофильной частицей в данном процессе является катион  $[\text{Tl}(\text{OCOCF}_3)_2]^+$ , образующийся в результате обратимой реакции:



Величина  $K$  при  $25^\circ\text{C}$  в ТФУК равна  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Дальнейшие превращения, по мнению авторов [11], связаны с образованием  $\pi$ -комплекса между ареном и  $[\text{Tl}(\text{OCOCF}_3)_2]^+$ , распад которого протекает в соответствии со схемой 5. В работе [11] приведены кинетические данные, характеризующие маршруты электрофильного таллирования и электронного переноса.

Относительные скорости таллирования толуола и бензола ( $k_t/k_b$ ), а также парциальные скорости образования изомеров при таллировании толуола ТТФА в ТФУК были определены в работе [12]. Величина  $k_t/k_b$ , полученная в работе [12], равна 43,5, а в работе [13] — 33; факторы парциальных скоростей для таллирования толуола при  $25^\circ\text{C}$  в работе [12] равны 12,7; 4,5; 226, в работе [13] — 9,6; 5,7, 168 для орто-, мета- и пара-замещения соответственно; это позволило авторам [12] сделать вывод, что реакция ароматического таллирования идет по типу ароматического электрофильного замещения, вероятнее всего, через интермедиат Уэланда, в отличие от механизма, предложенного в работах [10, 11].

Робертс [14] изучил кинетику таллирования аренов методом ЯМР. Автор полагает, что данные, полученные этим методом, точнее описывают процесс таллирования, так как в данном случае не требуется обрабатывать реакционную смесь КI и определять кинетические параметры реакции по образующемуся иодарену. При этом найдено, что величина  $k_t/k_b$  равна 24. Увеличение значения  $k_t/k_b$  с ростом концентрации кислоты, обнаруженное в работе [8], Робертс [14] объясняет влиянием большого положительного заряда на атоме таллия, т. е. на первой стадии взаимодействия электрофила и субстрата значительную роль должны играть, по мнению автора, силы электростатического взаимодействия.

Кинетический изотопный эффект, полученный в работе [14], равен 5,0 (3,7 в работе [8]). Автор полагает, что скорость лимитирующей стадией процесса таллирования является перенос протона в переходном комплексе, аналогичном интермедиату Уэланда.

Для толуола изучено также изменение изомерного состава продуктов со временем. Так через 13 мин соотношение орто:мета:пара = 28 : 29 : 63, а через 5000 мин — 31 : 38 : 31.

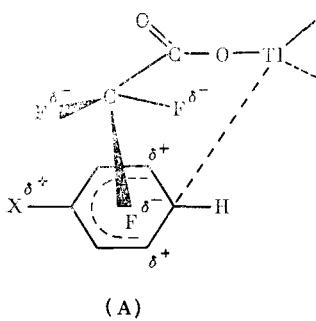
В более поздней работе [15] детально изучена кинетика таллирования широкого ряда субстратов действием ТТФА с использованием как ЯМР, так и других методов фиксирования продуктов. В качестве таллирующего агента выбран  $Tl(OAc)_3 \cdot 1,5H_2O$ , так как по мнению авторов он является более стабильным, чем ТТФА. Кроме того, в [15] показано, что скорости таллирования аренов сесквигидратом ацетата таллия(III) в ТФУК совпадают со скоростями таллирования тех же аренов под действием ТТФА в ТФУК.

Механизм процесса в работе [15] представляется следующим образом:



Найденные в работе значения  $K_1$  и  $k_2$  представлены в табл. 2.

На основании значений параметров Гамметта и Юкаво-Цуно авторами сделан вывод о значительном разделении зарядов в каждой фазе реакции, особенно на стадии образования  $\pi$ -комплекса.



(A)

Анализ активационных параметров реакции показал, что в то время как энергии активации для меркурирования и таллирования примерно равны, энтропия активации по абсолютному значению значительно выше для таллирования ( $-11,9$  кал/моль·К), чем для меркурирования ( $-1,2$  кал/моль·К). Ответственным за этот эффект является более зна-

Таблица 2  
Значения  $K_1$  и  $k_2$  в реакции таллирования аренов  $C_6H_5R$  [15]

№ п/п	R	$10^3 \cdot k_2, \text{ с}^{-1}$	$K_1, \text{ л/моль}$
1	H	1,04	1,9
2	Me	0,166	2,7
3	Et	10,1	10,7
4	<i>tert</i> -Bu	12,3	12,9
5	F	0,176	1,18
6	Cl	0,0733	0,70
7	Br	0,0469	0,89

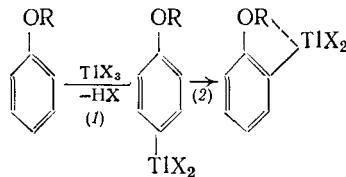
чительный, по сравнению с меркурированием, перенос заряда в интермедиате (A). В конечном счете стабильность комплекса (A) выше, чем стабильность аналогичного комплекса в реакции меркурирования, что вносит свой вклад в величину энтропийного фактора.

Таллирование ряда ароматических субстратов действием ТТФА в ТФУК, приводящее к дизамещенным продуктам, изучено в работе [16]. Диталлирование протекает при использовании избытка  $Tl(OSOCF_3)_3$ , в случае анизола и фенетола выде-

лены 2,4-бис[(трифторацетато)таллио]анизол и 2,4-бис-[ (трифторацетато)таллио]фенетол с выходами 70 и 50%. Полное диталлирование тиофена осуществлено в ацетонитриле; факт диталлирования доказан образованием диiodтиофена. Частичное диталлирование бензола, толуола и *m*-ксилола наблюдалось при действии на них избытка ТТФА в кипящей ТФУК.

При таллировании анизола эквивалентным количеством ТТФА авторы [16] обнаружили, что на первой стадии реакции образуется значительное количество продукта *пара*-замещения, и лишь затем возрастает содержание *o*-таллированного анизола, который, по-видимому, более

устойчив благодаря внутримолекулярной координации кислород — таллий с образованием четырехчленного хелатного цикла:

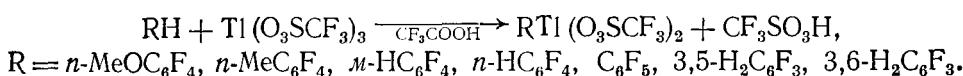


Свою точку зрения о преимущественной термодинамической стабильности *o*-анизилталлий-*bis*-трифторацетата по сравнению с его *n*-изомером авторы подкрепляют данными работы [17], в которой описано взаимодействие фенилталлий-*bis*-трифторацетата с анизолом, приводящее к получению *o*-анизилталлий-*bis*-трифторацетата. Предполагается [16], что реакция (2) протекает по иному механизму, чем перегруппировка *n*-таллированного продукта в *m*-изомер или преимущественное *ортого*-таллирование замещенных аренов через пяти- и шестичленные хелатные циклы [3].

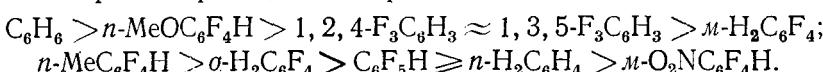
Трихлорацетат таллия(III) в трихлоруксусной кислоте предложено использовать для таллирования бензола и толуола [18]. Реакция гладко протекает при комнатной температуре, выходы продуктов около 70%, соотношение изомеров для толуола *ортого* : *мета* : *пара* = 9 : 5 : 86. Однако синтетическое использование системы трихлорацетат таллия(III)/трихлоруксусная кислота ограничено электронным влиянием заместителя в ароматическом ядре. Так, анизол, нитробензол, метилбензоат в данных условиях в реакцию таллирования не вступает.

В работах [6, 10, 11] отмечалось, что при взаимодействии активированных электронодонорными заместителями аренов с ТТФА происходит сочетание ароматических радикалов в биарилы и для многих таких аренов указанная реакция преобладает над процессом электрофильного таллирования (см. стр. 1860). В работе [19] предложен метод таллирования активированных аренов. Подавление окислительной димеризации достигается при использовании ТТФА в смеси эфир/ТФУК. Обычно к окрашенному эфирному раствору ТТФА и субстрата добавляют ТФУК до образования бесцветного раствора и выпадения осадка (таллированного арена) или прибавляют субстрат к ТТФА в смеси эфир/ТФУК (2/1).

Если для таллирования активированных электронодонорными заместителями аренов можно использовать целый ряд таллирующих агентов в различных средах, то прямое таллирование полифтораренов представляет собой весьма трудную задачу из-за неактивности ароматического ядра к электрофильному замещению. Прямое таллирование полифтораренов удалось осуществить, применив новый таллирующий агент — трифлат таллия(III) [20, 21]:



Авторы установили качественный порядок реакционной способности изученных аренов в реакции таллирования:



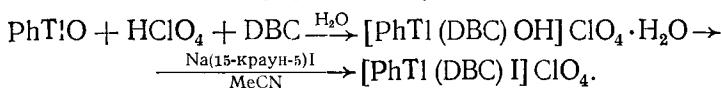
Выделить полифторфенилталлий-*bis*-трифторометансульфонаты в чистом виде авторам не удалось, так как при удалении растворителя продукт оставался загрязненным трифторацетатными примесями, а попытка кристаллизации приводила к симметризации полученного продукта в *bis*(пентафторфенил)таллиевые соли. Поэтому продукты прямого таллирования были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии, конверсией в соответствующие арилиодиды под действием KI и симметризацией в *bis*(пентафторфенил)таллиевые соли.

Наиболее высокий выход продуктов таллирования достигнут в кипящей ТФУК, однако даже в этих условиях *m*-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H и *m*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H в

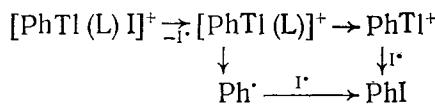
реакцию не вступают. Использование трифторметансульфоновой кислоты в качестве растворителя приводит к окислению субстратов солью таллия(III) до соответствующих фенолов. Хотя после конверсии продуктов таллирования под действием  $Tl(O_3SCF_3)_3$  в арилиодиды выходы иодаренов высоки, можно полагать, что степень таллирования полифтораренов на самом деле еще выше, так как известна реакция полифторфенилталлиевых солей с  $I^-$ , в результате которой не образуется иодсодержащих продуктов [22].

## 2. Замена аниона в арилтальи-*бис*-трифторацетатах

Одним из известных способов синтеза соединений типа  $ArTlX_2$  является замена аниона в арилтальи-*бис*-трифторацетатах. Изучена стабильность соединений типа  $ArTlX_2$  в зависимости от природы X [23]. При X=I арилтальиевые соединения крайне нестабильны, что отмечалось ранее (см., например, [2]), так что распад их является препартивным методом синтеза арилиодидов и тестовой реакцией на таллирование ароматического ядра. Следует отметить, однако, относительную стабильность  $C_6F_5TlI_2$ . Стабильное соединение, содержащее фрагмент  $ArTlI$ , синтезировано в работе [24]. Стабилизация системы связей Ar—Tl—I достигается введением в координационную сферу молекулы комплексообразователя — дибензо-18-краун-6 (DBC):



Изучены свойства стабилизированных комплексов вида  $[n\text{-}RC_6H_4Tl(L)X]^+$ , где R=H, Me; X=Cl, Br, I, SPh, OH, L-дибензо-18-краун-6 [25]. Для R=H, X=I фотолиз или пиролиз исходного комплекса приводят, в основном, к иодбензолу, в то время как при X=Br, и особенно Cl, образуются лишь незначительные количества соответствующих галогенбензолов:



Восстановление комплекса, где R=Me, X=OH, действием  $P(OMe)_3$ , аскорбиновой кислоты, N-бензил-1,4-дигидроникотинамида дает толуол в качестве основного продукта, в то время как аналогичное восстановление катиона  $ArTlX^+$ , не стабилизированного L, приводит к  $Ar_2TlX$ .

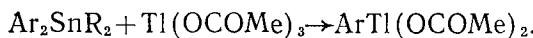
Арилтальи-дибромиды также весьма нестабильны и легко разлагаются, давая арилбромиды и небольшие количества диарилтальи-дибромидов (15—20%), в то время как арилтальи-дихлориды представляют собой весьма стабильные соединения [23].

Разработан удобный препартивный метод получения дигалогенидов арилталья [26]:



Выходы дигалогенидов, получаемых по данному методу, количественные; целевые продукты, выпадающие в осадок в ходе реакции, не требуют дополнительной очистки.

В работе [27] предложен метод синтеза арилтальи-диацетатов, исходя из несимметричных оловоорганических соединений:



Алкильный заместитель от атома олова не отщепляется, на атом таллия переходит более нуклеофильный арильный радикал.

Данным методом, варьируя соотношения реагентов, можно получать ацилаты как моно-, так и дифенилталья. Целевые продукты кристаллизуются из реакционной смеси, не требуя дополнительной очистки, однако

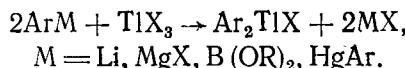
применение данного метода ограничено доступностью исходного олово-органического соединения.

Соединения типа  $\text{Ar}_2\text{TiX}_2$ , где X — галоген или остаток органической кислоты, могут быть также получены, исходя из ртуть-, олово- и борорганических соединений. Эти методы синтеза являются общепринятыми и подробно изложены в монографии [28].

## II. СИНТЕЗ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $\text{Ar}_2\text{TiX}$

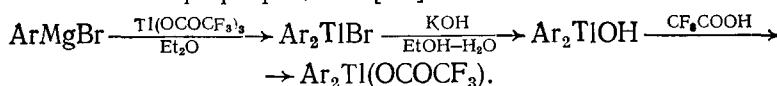
### 1. Синтез при помощи металлоорганических соединений

Соединения типа  $\text{Ar}_2\text{TiX}$  являются самым широко распространенным классом таллийорганических соединений. Существует целый ряд методов синтеза этих производных таллия(III), исходя из Li-, Mg-, Zn-, Hg-, B-, Al- и Sn-органических соединений, способы использования которых подробно изложены в монографии [28]. Наиболее удобными из них для получения диарилталлиевых солей являются методы, связанные с использованием литий-, магний-, бор и ртутьорганических соединений:



В последние годы синтез диарилталлиевых соединений через металлоорганические производные других металлов производится не столько для получения неизвестных ранее диарилталлиевых солей, сколько с целью создания модельных соединений для физико-химических, например, рентгеноструктурных, исследований. Так, работы [29, 30] посвящены рентгеноструктурному анализу комплексов хлоридов и бромидов *бис*(пентафторфенил)таллия с трифенилfosфиноксидом. Хлориды и бромиды *бис*(пентафторфенил)таллия получены из солей таллия(III) и пентафторфенильного реагента Гриньяра. Изученные комплексы представляют собой димерные соединения с несимметричными хлорными мостиками; атом таллия в этих соединениях имеет координационное число 5.

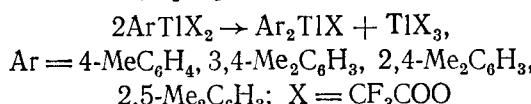
Синтез диарилталлийтрифторатацетатов, исходя из ТТФА и арилмагнийгалогенида, приводит к целевым продуктам с хорошим выходом (50—70%), однако протекает в несколько стадий, связанных с трудностью обмена Br-аниона на трифторатацетат [31]:



Более удобным методом получения диарилталлийтрифторатацетатов является симметризацияmonoарилталлиевых производных.

### 2. Симметризация monoарилталлиевых солей

Самопроизвольное диспропорционирование соединений типа  $\text{ArTiX}_2$  в  $\text{Ar}_2\text{TiX}$  широко известно [28], однако как препаративный метод ранее не использовалось. Во многих случаях симметризация является более удобным методом, чем металлоорганический синтез. Так, для получения диарилталлийтрифторатацетатов через реагент Гриньяра необходим трехстадийный синтез [31], в то время как получасовое кипячение арилталлий-*бис*-трифторатацетата в ацетоне приводит к диарилталлийтрифторатацетатам с выходами 50—90% [31]:



В качестве симметризующего агента предложено использовать trimetilfosfit, под действием которого из  $\text{ArTi}(\text{OCOCF}_3)_2$  в течение не-

скольких минут при комнатной температуре образуется диарилталлий-трифторацетат с выходом, близким к количественному [23].

Позднее [32] предпринята попытка изучить механизм диспропорционированияmonoарилталлиевых соединений. Ранее предполагалось [23], что роль триметилfosфита заключается в восстановлении  $TlX_3$  до соединения таллия(I), что смещает равновесие типа:



По мнению авторов [32], такой механизм процесса является маловероятным, так как они не обнаружили спектральных доказательств самоизвестного диспропорционирования исходного соединения. Поэтому авторы считают, что на первой стадии образуется комплекс  $RTlX_2 \cdot P(OR)_3$ , в результате чего повышается электронная плотность на атоме  $Tl$  и промотируется восстановление  $Tl(III)$  в  $Tl(I)$ . Предполагается, что в таком комплексе связь углерод — таллий становится более доступной для электрофильной атаки протоном или другим атомом  $Tl$ . Неясно, однако, на какой стадии процесса осуществляется такая атака — перед восстановлением, синхронно с ним или после него. По мнению авторов, электрофильная атака протоном перед восстановлением таллия(III) маловероятна, так как исходный комплекс  $RTlX_2 \cdot L$  должен легче взаимодействовать с электрофилом, чем продукт  $R_2TlX \cdot L$ , однако он стабилен в условиях протолиза.

Взаимодействие  $RTl(OAc)_2$  со способными к координации нуклеофильными агентами также может привести к симметризации исходного соединения вместо ожидаемого нуклеофильного замещения  $Tl$  [32]:

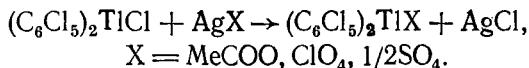


Природу  $X$  авторам определить не удалось, но они полагают, что это тиофенолят.

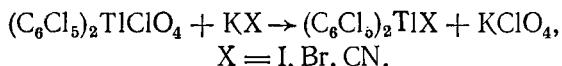
Следует отметить, что эфиры фосфористой кислоты не являются универсальными симметризующими агентами для арилталлиевых соединений. Полифторфенилталлий-бис-трифторметансульфонаты не симметризуются при кипячении в ацетоне и под действием  $P(OR)_3$ , однако такая симметризация легко осуществляется под действием ацетата натрия в кипящей воде, приводя к бис(полифторфенил)таллияацетатам [21]. Исключением является  $(3,5-H_2C_6F_5)Tl(O_3SCF_3)_2$ , который не подвергается симметризации, а обменивает анион у атома металла, давая в результате соответствующий диацетат.

### 3. Реакции, связанные с обменом аниона у атома $Tl$

Замена аниона у атома таллия является удобным препаративным методом синтеза различных диарилталлиевых солей. Из относительно недавних работ следует отметить получение различных производных бис(полихлорфенил)таллия [33]:



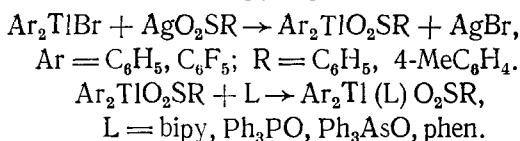
бис(Пентахлорфенил)таллийперхлорат оказался удобным исходным соединением для замены аниона, которая не может быть осуществлена при действии солей серебра на  $(C_6Cl_5)_2TlCl$ :



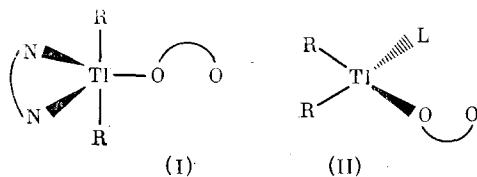
Замена ацетатного остатка на галоген может быть легко осуществлена при действии  $Me_3SiCl$  или  $R_2SnBr_2$  на ацилаты диарилталлия [26]. Новый метод синтеза таких ацилатов предложен в работе [27].

бис(Пентафторфенил)таллиевые соединения  $(C_6F_5)_2TlX$  ( $X = CF_3COCHCOMe, CF_3COCHCOOCF_3, PhCOCHCOMe$ ) получены реакцией  $(C_6F_5)_2TlBr$  с солями дикетонов и образуют прочные комплексы с  $\alpha,\alpha$ -би-пиридилем (bipy) и с  $\sigma$ -фенантролином (phen) [34]. Таллиевые соли сульфиновой кислоты, полученные в результате ионного обмена, также

образуют прочные комплексы с bipy и phen [35]:

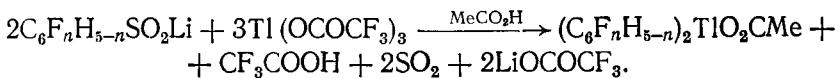


На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии для комплекса с бидентатным лигандом предложена структура (I) с 5-координационным атомом Tl, а для комплекса с монодентатным лигандом — структура (II) [35]:



Авторами [35] были также синтезированы соли сульфиновых кислот и Tl(I), однако спектральные данные не дают ясного представления об их строении.

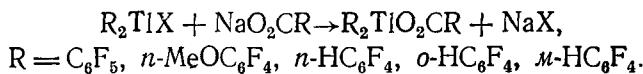
Таллиевые соли сульфиновых кислот при нагревании легко выделяют SO<sub>2</sub>, что было использовано для получения бис(полифторфенил)таллий-ациетатов [36]:



В работе [35] найдено, что наиболее высокие выходы целевого продукта достигаются при соотношении исходных реагентов (Li:Tl), равном 2:3.

Позднее реакция, разработанная в работе [36], использована для синтеза различных димезилталлиевых солей.

Заменой аниона у атома металла были получены бис(полифторфенил)таллийполифторбензоаты [38]:

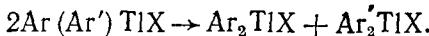


#### 4. Синтез «смешанных» диарилталлиевых соединений Ar(Ar')TlX

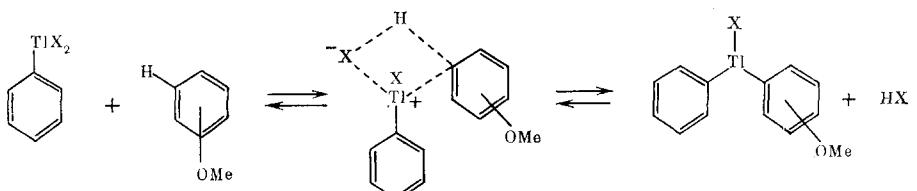
«Смешанные» диарилталлиевые соединения Ar(Ar')TlX получены при взаимодействии солейmonoарилталлия с арилборными кислотами [39, 40]:



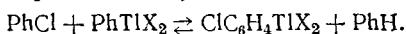
Они менее стабильны, чем Ar<sub>2</sub>TlX и диспропорционируют со временем:



В работе [41] изучено таллирование анизола фенилталлий-бис-трифторацетатом, приводящее к образованию смешанного продукта — фенил(анизил)таллийтрифторацетата. Об образовании целевого продукта судили по количеству фенил- и анилидиодов после обработки реакционной смеси системой I<sub>2</sub>/KI. Авторы предлагают следующую схему процесса:

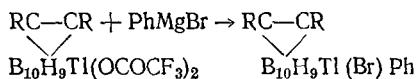


Использование хлорбензола в качестве субстрата не приводит к «смешанному» фенил(хлорфенил)таллиевому продукту, наблюдается лишь обмен арильных радикалов у атома металла:



Аналогичный обмен арильных радикалов у атома таллия отмечался ранее [17].

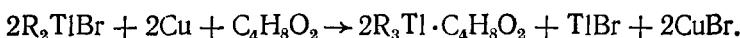
«Смешанные» арил(В-карборанил)таллиевые соли синтезированы по схеме [42]:



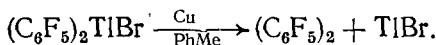
### III. СИНТЕЗ ТРИАРИЛТАЛЛИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ar}_3\text{Tl}$

Новых методов синтеза соединений типа  $\text{Ar}_3\text{Tl}$  в последние 15 лет практически не предлагалось. Это связано с тем, что традиционные методы синтеза таких соединений [28], в особенности через Li-, Na- и Mg-органические соединения, достаточно удобны, а применение триарилталлиевых производных в синтезе незначительно. Тем не менее несколько недавних работ посвящено синтезу соединений типа  $\text{Ar}_3\text{Tl}$ .

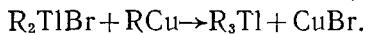
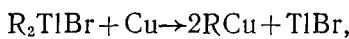
*трис*(Полифторфенил)таллиевые соединения получены при взаимодействии *бис*(полифторфенил)таллиевых солей с металлической медью [43]:



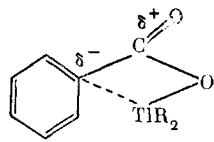
Замена комплексообразующего растворителя (эфир, диоксан) на толуол существенно меняет ход реакции:



Попытки симметризовать  $\text{R}_2\text{TlBr}$ , где  $\text{R}=o\text{-HC}_6\text{F}_4$ ,  $2,5\text{-H}_2\text{C}_6\text{F}_3$ , оказались безуспешными. Авторы полагают, что образование  $\text{R}_3\text{Tl}$  идет через промежуточное медьорганическое соединение. В пользу данного предположения свидетельствует факт образования  $(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  в толуоле, так как известно, что сам по себе *бис*(пентафторфенил)таллийбромид при кипячении в толуоле не разлагается [44]. Исходя из зависимости симметризации от степени замещения ароматического ядра атомами фтора, авторы предполагают участие частиц карбанионного характера в переходном состоянии. По мнению их, механизм реакции включает в себя координацию Tl с атомами меди, последующий переход полифторфенильного радикала на медь и электронный перенос от Tl к Cu:



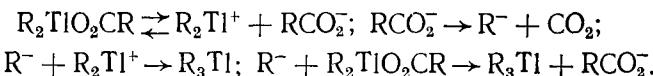
Удобным методом получения *трис*(полифторфенил)таллия является кипячение *бис*(полифторфенил)таллийбензоата в пиридине [38]. Скорость декарбоксилирования падает в ряду R:  $\text{C}_6\text{F}_5 \approx n\text{-MeOC}_6\text{F}_4 > m\text{-HC}_6\text{F}_4 > o\text{-HC}_6\text{F}_4$ , т. е. по мере уменьшения  $-I$ -эффекта радикала. Этот факт указывает на то, что арильный остаток в переходном состоянии имеет карбанионный характер:



(III)

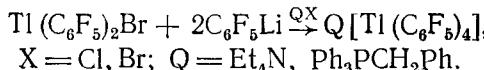
Другой возможной схемой процесса является участие свободного карбиона, захватывающего частицу  $\text{R}_2\text{Tl}^+$  быстрее, чем произойдет его разложение (схема 6):

Схема 6

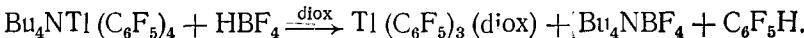


Быстрое декарбоксилирование пентафторфенилбензойной кислоты в пиридине, протекающее, вероятно, через пиридинийпентафторфенилбензоат, свидетельствует, по мнению авторов, в пользу схемы 6, хотя образование ионных пар может привести к переходному комплексу типа (III). Пиролиз  $R_2TlO_2CR$  без растворителя приводит к существенному выходу  $R_3Tl$  только для  $R = C_6F_5$  (40%), в остальных случаях продуктами реакции являются полиарилены.

Неожиданной оказалась устойчивость на воздухе *tris*(полихлорфенил)таллия [45]. В работе [46] описан синтез стабильных соединений, содержащих четыре пентафторфенильных радикала у атома Tl:

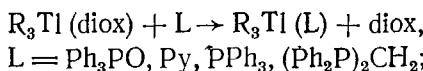


Описано получение комплексов вида  $R_3Tl(\text{diox})$ , где  $R = C_6F_5, 2,4,6-F_3C_6H_2$  [47]. Для  $R = C_6F_5$  реакция  $RLi$  с  $TlCl_3$  приводит к смеси продуктов  $Bu_4N[TlR_4]$  и  $(Bu_4N)_3[TlR_6]$ , в то время как при  $R = 2,4,6-F_3C_6H_2$  образуется исключительно  $R_3Tl$ . Комpleксы  $R_3Tl(\text{diox})$  получены либо при добавлении диоксана к  $R_3Tl$  в эфире ( $R = 2,4,6-F_3C_6H_2$ ), либо по схеме:

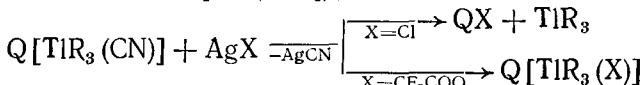
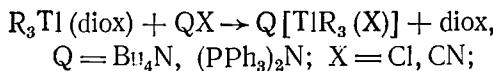


Реакции замены диоксанового лиганда приводят

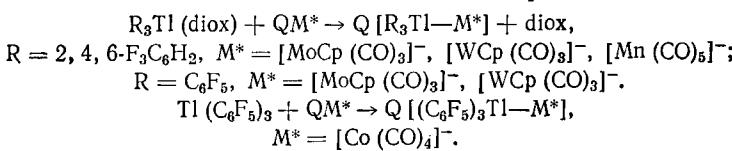
а) к нейтральным комплексам  $Tl(\text{III})$ :



б) к анионным комплексам:

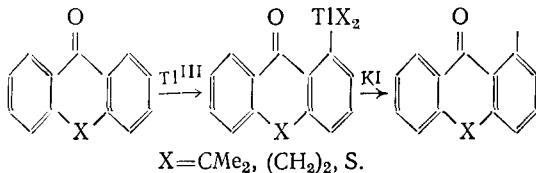


в) к анионным комплексам со связью  $Tl$ -переходный металл:

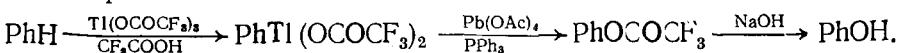


#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АРИЛТАЛЛИЯ(III) В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Возможность замены атома Tl в арилталлиевых производных на органическую группу открывает путь к селективному введению заместителя в ароматическое ядро, так как само таллирование представляет собой селективный процесс. МакКиллоп и Тэйлор с соавт. показали [1], что при обработке арилталлий-бис-трифторацетатов KI атом иода вступает на место таллия в ароматическом ядре. Реакция таллирования-иодирования была успешно использована для селективного введения иода в ароматическое ядро диарилкетонов [48]:

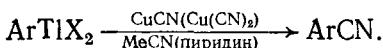


Выделение промежуточного арилталлиевого соединения при введении органического заместителя в ароматическое ядро осуществляется не всегда. Так, при получении фенолов [49] авторы исходят из соответствующих аренов и ТТФА:

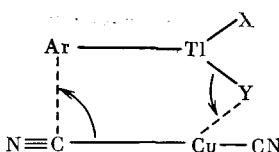


Выходы фенолов 50—80%.

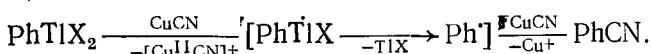
Попытка получить ароматические нитрилы пиролизом  $[\text{ArTl}(\text{CN})_3]$  К или  $\text{ArTl}(\text{CN})_2$  не привела к успеху, но фотолиз 1% водного раствора арилталлий-бис-трифторацетата в присутствии 25 экв. KCN привел к получению ароматических нитрилов с выходами 50—80%. В качестве побочных продуктов реакционной смеси были обнаружены следовые количества бензола, цианбифенила и фенола [49]. Для получения цианаренов использована также реакция  $\text{ArTl(OAc)}\text{ClO}_4\text{H}_2\text{O}$  с цианидами двухвалентной или одновалентной меди [50] (схема 7, см. ниже):



Наиболее высокие выходы арилцианидов достигаются при использовании пиридина в качестве растворителя. Авторы [50] считают маловероятным свободнорадикальный путь образования арилцианидов, так как ни бифенил, ни бензол в реакционной смеси обнаружены не были. Не наблюдалось также переноса арильного радикала на акрилонитрил и полимеризации акрилонитрила. По мнению авторов, взаимодействие субстрата с  $\text{Cu(CN)}_2$  проходит через циклическое переходное состояние:

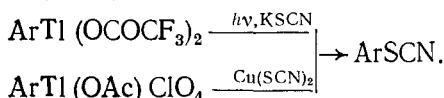


В отличие от метода [50], который ограничен относительно слабой таллирующей способностью  $\text{Tl(OAc)}_2\text{ClO}_4$ , в работе [51] получены нитрилы широкого ряда аренов, как электронодефицитных, так и электрононасыщенных. Увеличение набора ароматических субстратов достигается авторами [51] за счет использования более универсального таллирующего агента — ТТФА. Суть метода заключается в кипячении таллированного субстрата с  $\text{CuCN}$  в  $\text{MeCN}$  в течение 2—17 ч. Предполагаемый механизм процесса описывается схемой:



При этом предполагается промежуточное образование арильного комплекса  $\text{Tl}(\text{II})$ ; гомолиз связи  $\text{C}-\text{Tl}$  в последнем приводит к образованию  $\text{Ar}^\cdot$  — интермедиата реакции Розенмунда-Брауна. В тех случаях, когда таллирование в  $\text{MeCN}$  невозможно, реакцию осуществляют в 2 стадии: 1) таллирование действием ТТФА в ТФУК и выделение таллированного продукта; 2) реакция с  $\text{CuCN}$  в  $\text{MeCN}$ ; если таллирование осуществляется в  $\text{MeCN}$ , стадия выделения не нужна и взаимодействие с  $\text{CuCN}$  осуществляется *in situ*. Выходы нитрилов 60—90% (схема 7, см. выше).

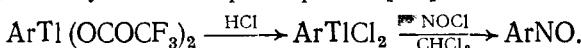
Арилроданиды получены при фотолизе растворов арилталлий-бис-трифторацетатов в присутствии роданила калия [52] и при кипячении  $\text{ArTl(OAc)}\text{ClO}_4$  с  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  в диоксане [53]:



Выходы арилтиоцианатов 50—80%.

Фенил- и толилселеноцианаты получены из фенил- и толилталлий-бис-трихлорацетатов при обработке  $\text{Cu}(\text{SeCN})$  в диоксане [18].

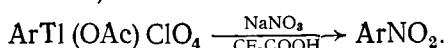
Арилталлий-бис-трифторацетаты оказались удобными исходными соединениями для получения нитроаренов [54]:



Так как таллиевые производные замещенных аренов сравнительно легко могут быть выделены в изомерно чистом виде, данный метод является гораздо более селективным, чем прямое нитровирование аренов.

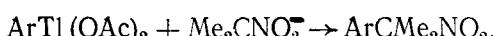
Нитроарены получены при взаимодействии арилталлий-бис-трифторацетатов с  $\text{NO}_2$  [55], выходы 50—90% (схема 8, см. ниже). На примере толилталлий-бис-трифторацетата показано, что основным продуктом реакции является *n*-нитротолуол, однако кипячение раствора таллиированного субстрата перед нитрованием приводит к некоторому возрастанию доли *meta*-изомера. Обработка реакционной смеси  $\text{NO}_2$  без выделения арилталлий-бис-трифторацетата также привела с хорошим выходом к соответствующим нитроаренам с преимущественным содержанием *пара*-продукта. Прямое нитрование аренов не дает столь высокой селективности, какой удается достичь при использовании арилталлиевых соединений. Обработка  $\text{NO}_2$  продукта таллирования этилбензола дает нитроэтилбензолы с соотношением изомеров  $o:m:n=5,3:1,7:93$  при общем выходе 76%, в то время как прямое нитрование этилбензола действием  $\text{NO}_2$  в  $\text{CF}_3\text{COOH}$  приводит к соотношению изомеров  $o:m:n=42,5:2,0:55,5$  при общем выходе 11% [55].

Ароматические нитросоединения получены при взаимодействии арилталлиевого субстрата с  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_2$  или  $\text{AgNO}_2$  в трифторуксусной кислоте [56, 57] (схема 8):

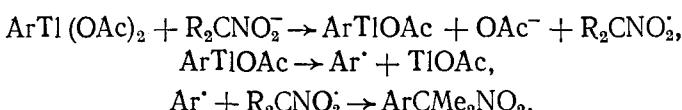


Для  $\text{Ar}-n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  установлено, что нитрогруппа вступает на место атома таллия, следов *o*- и *m*-нитротолуола не обнаружено. В отличие от реакций галоген-[58] и псевдогалогендеталлирования [50, 53] (схема 7) замена таллия на нитрогруппу не идет в таких органических растворителях, как пиридин, диоксан, ДМФ даже при кипячении. В случае анизилталлиевых производных получены соответствующие нитроарены, однако было отмечено образование существенных количеств нитрозопроизводных. Добавление бихромата калия в реакционную смесь позволяет получать только нитропроизводные анизола. Авторы полагают, что действие бихромата калия не сводится к простому окислению нитрозогруппы в нитрогруппу; вероятно,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  окисляет связь C—Tl, а затем следует атака  $\text{NO}_2^-$  по схеме, предложенной для арилпallадиевых производных [59].

Реакция арилталлийдиацетата с  $\text{Me}_2\text{CNO}_2^-$  при облучении ксеноновой лампой в обычном стекле приводит к получению 2-арил-нитропропанов [60]:



Методом ЭПР в присутствии нитрозодурола зафиксировано образование радикала  $\text{C}_6\text{HMe}_4\text{NO}^\cdot$ , что указывает на радикальный механизм процесса:

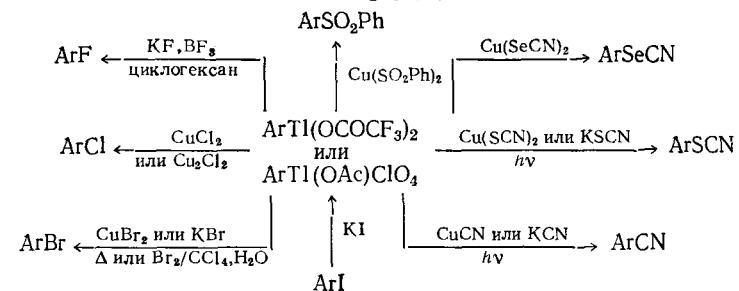


Выходы продуктов составляют 60—70%. В отсутствие облучения образуется до 20% арилталлийдиацетата.

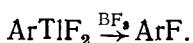
Радикальное расщепление связи C—Tl при УФ-облучении является характерной особенностью арилталлиевых соединений. Так, при облучении взвеси арилталлий-бис-трифторацетатов в водном аммиаке образуются ароматические амины [61]. Способ получения анилина и фенола предложен в работе [62]. Сущность метода заключается в реакции тал-

лированного арена в водной или органической среде с нуклеофилом ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), в результате которой образуются продукты нуклеофильного замещения таллия. Реакции проводили при относительно невысоких температурах ( $20^\circ\text{C}$ ) в стальных реакторах в присутствии промотирующих добавок, таких, как  $\text{CuCl}$ ,  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и т. п. При проведении реакции в водной среде основными продуктами являются фенолы, в среде метанола или бензола в присутствии подходящего промотора, например  $\text{CuCl}_2$ , основным продуктом оказывается анилин.

Схема 7

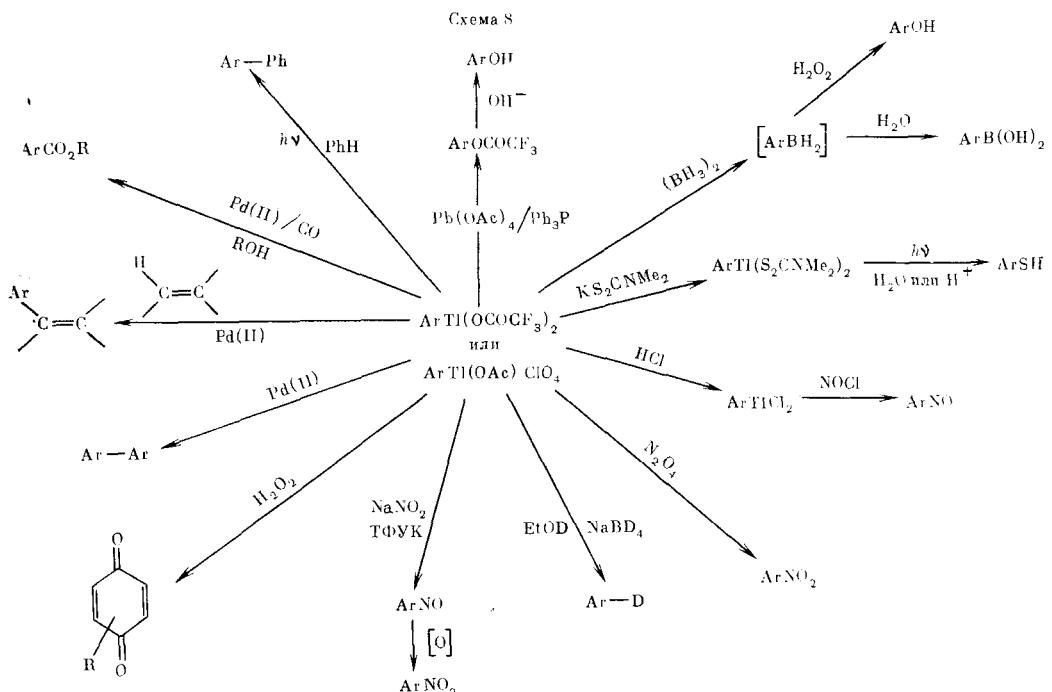


Фотолиз арилтальлий-бис- $\text{N},\text{N}$ -диметилдитиокарбаматов [61] приводит к тиофенолам, в то время как арилтальлийдифториды устойчивы в условиях фотолиза и пиролиза [63]. Осуществлен синтез фтораренов (с выходом 40—90%) при кипячении арилтальлийдифторидов с сухим  $\text{BF}_3$  в циклогексане (схема 7) [63]:

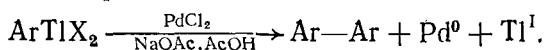


Широкое распространение в органическом синтезе в последнее время получили реакции арилтальлиевых субстратов с солями  $\text{Pd}$ .

Схема 8



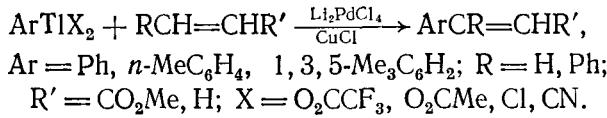
Взаимодействиеmonoарилтальлиевых солей с хлоридом  $\text{Pd}(\text{II})$  приводит к получению биарилов с выходами 40—60%:



Кроме биарилов, в качестве побочных продуктов были зафиксированы

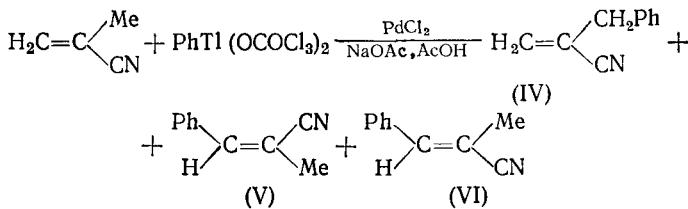
$\text{ArH}$  и  $\text{ArX}$ . Авторы показали, что природа X не оказывает существенного влияния на выход биарилов, исключая случай, когда  $X=\text{Cl}$ ,  $\text{Ar}=\text{Ph}$ , где выход хлорбензола составляет 30 %.

Арильный радикал из солей арилталлия переносится на олефины [65]:



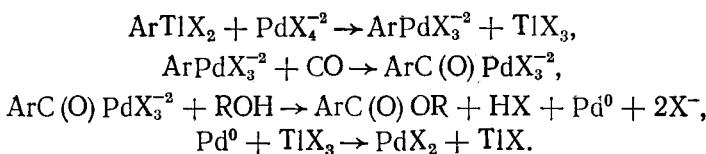
Авторы показали, что Pd(II) может быть использован как в катализических, так и в эквимолекулярных количествах по отношению к  $\text{ArTlX}_2$ . Получающиеся олефины имеют *транс*-конфигурацию.

Реакция фенилталлий-*бис*-трихлорацетата с  $\text{PdCl}_2$  в уксусной кислоте в присутствии стирола приводит исключительно к *транс*-стильбену, в то время как аналогичная реакция с метакрилонитрилом идет не столь селективно: [18]:



Соотношение (IV) : (V) : (VI) = 55 : 26 : 19. Аналогичные продукты получены при использовании металлического Pd в качестве катализатора.

Высокая селективность ароматического таллирования и легкость обмена таллия на палладий открывают широкие синтетические перспективы использования системы Tl(III)—Pd(II). В работе [66] предложен способ получения аренкарбоновых кислот, заключающийся во взаимодействии арена с трифторацетатом таллия(III) в присутствии катализитических количеств ацетата Pd под давлением СО 4—7 атм, однако селективность метода невысока. Использование аналогичной реакции при давлении CO, равном 1 атм. [67, 68], позволило получить ряд сложных эфиров, лактонов и гетероциклических соединений, причем во многих случаях указанные реакции проходят с высокой регио- и стереоселективностью. В отличие от работы [65], авторы не вводят в реакционную смесь окислитель, полагая, что образующийся Pd(0) окисляется солью таллия(III), которая генерируется в ходе переметаллирования арилталлий-*бис*-трифторацетата:

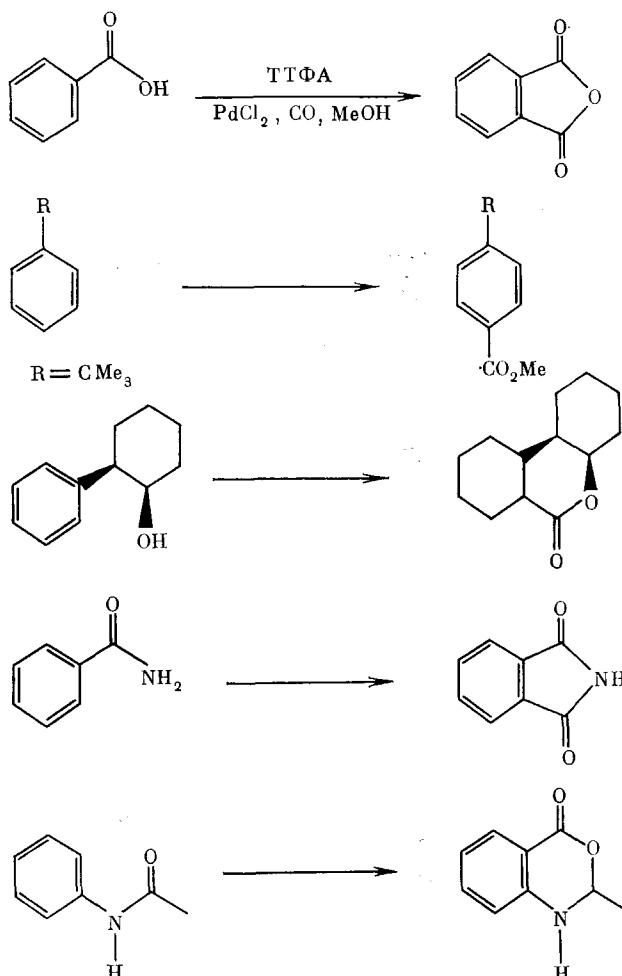


Побочным продуктом данной реакции является бифенил, образование которого подавляется добавками  $\text{LiCl}$  и  $\text{MgO}$ . Найдено, что использование 0,1 экв.  $\text{PdCl}_2$ , 2 экв.  $\text{LiCl}$  и 1 экв.  $\text{MgO}$  обеспечивает выходы продуктов выше 90 % (схема 9).

Разработан также метод синтеза изокумаринов и 3,4-дигидрокумаринов, исходя из таллированной бензойной кислоты, солей Pd(II) и замещенных олефинов или циклопропанов [69] (схема 10).

Реакции проводили обычно в MeCN при соотношении субстратов:  $\text{Li}_2\text{PdCl}_4 = 1 : 1$ . Удачный синтетический прием — добавление 2 экв.  $\text{Et}_3\text{N}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в реакционную смесь после начала реакции таллированного субстрата с олефином позволяет циклизовать в изокумарин образующиеся побочно *o*-винилбензойные кислоты (схема 10). Используя аналогичный метод, в работе [70] получили изохинолины и индолы (схема

Схема 9

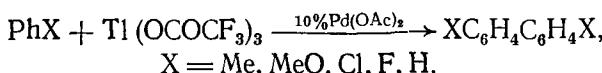


11); описано получение замещенных индолов, содержащих карбонильную группу, связанную с гетероциклическим фрагментом [71].

Окисление таллированных аренов действием  $\text{H}_2\text{O}_2$  [72] является достаточно удобным методом получения *n*-бензохинонов, причем в ходе окисления алкильный заместитель либо элиминируется, либо мигрирует (схема 12).

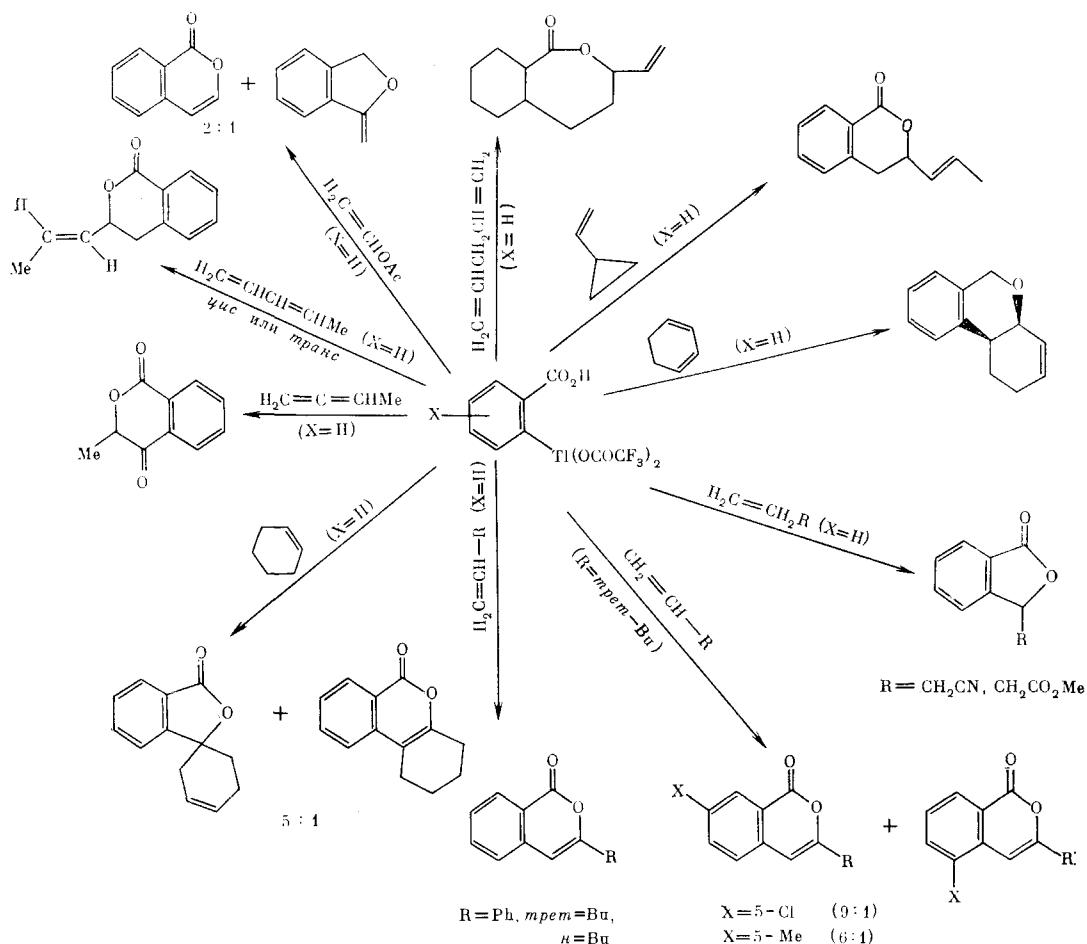
Известно, что присутствие ТТФА обеспечивает избирательное бромирование ароматических соединений, а окисление фенолов действием ТТФА позволяет получать широкий набор хинонов. Показано, однако, что в ходе указанных процессов арилталлиевые производные не образуются. Данные по бромированию аренов и окислению фенолов с участием ТТФА обобщены в обзорах [4, 73].

Авторам работы [74] удалось осуществить синтез 4,4'-замещенных биарилов, используя каталитические добавки  $\text{Pd(II)}$  при взаимодействии замещенных аренов с ТТФА:

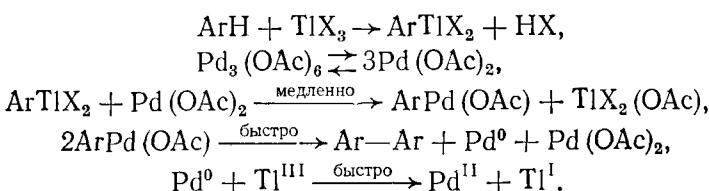


Реакция проходит в мягких условиях, в качестве растворителя используется исходный арен. Позднее [75, 76] было изучено распределение изомеров в реакции сочетания аренов под действием системы ТТФА/ $\text{Pd(OAc)}_2$  и на примере образования битолила определены факторы

Схема 10

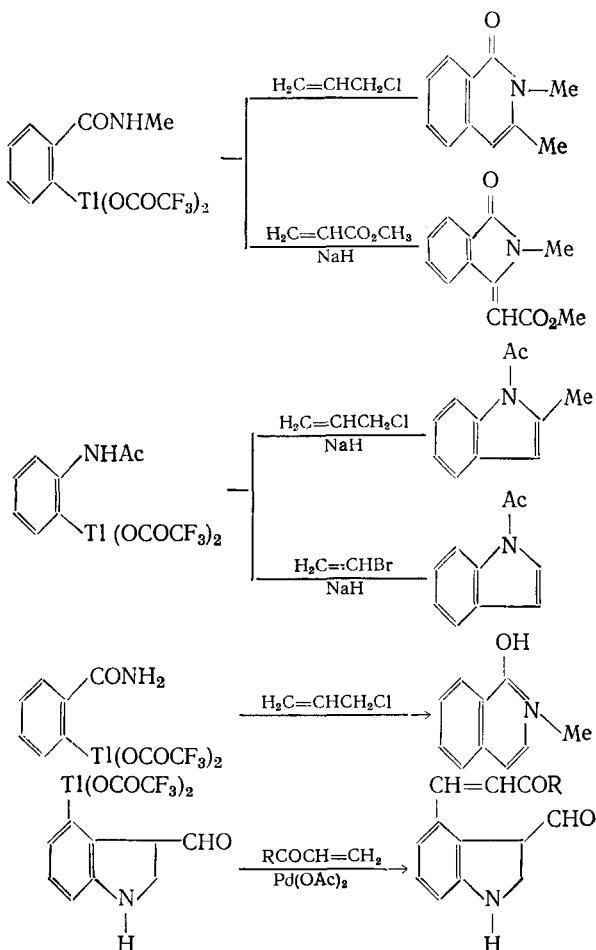


парциальных скоростей  $f_o$ ,  $f_m$ ,  $f_n$ . Выход 4,4'-битолила при сочетании толуола под действием системы Tl(III)/Pd(II) выше, чем в присутствии только ацетата Pd(II) или трифторацетата таллия(III). Показано [76], что на первой стадии происходит быстрое таллирование ароматического субстрата, за которым следует скорость лимитирующая стадия — взаимодействие  $\text{ArTl}(\text{OCOCF}_3)_2$  с мономерным диацетатом палладия (продуктом деполимеризации  $\text{Pd}_3(\text{OAc})_6$ ). Последующие превращения арилпальладиевого интермедиата приводят к наблюдаемым продуктам реакции. Стадии таллирования и переметаллирования характеризуются значениями констант заместителей, соответственно равными  $-5,6(\sigma^+)$  и  $-3,0(\sigma^-)$ :



Целый ряд работ посвящен сочетанию аренов в биарилы при действии солей арилталлия или таллия(III). Так, фотолиз арилталлий-бистрифторацетатов в бензоле приводит к несимметричным биарилам с выходами 50—98% [77]. Реакция ароматического реагента Гриньяра с однобромистым таллием в смеси ТГФ — бензол дает биарилы с выходами 70—90% [78]. Наилучшим условием проведения реакции является

Схема 11



прибавление  $\text{ArMgBr}$  к взвеси  $\text{TlBr}$  в кипящем растворителе при соотношении  $\text{ArMgBr} : \text{TlBr} = 1 : 1,15$ . Реакция осложняется при использовании  $\alpha$ -замещенного магнийорганического соединения; в этом случае наблюдается дегалогенирование или образование диарилталлийбромида. Данным методом можно осуществить кросс-сочетание арильных радикалов. Так, при взаимодействии смеси фенил- и *n*-анизилмагнийбромидов с  $\text{TlBr}$  приводит к смеси всех возможных биарилов: 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{Ph}$  (46%),  $\text{PhPh}$  (36%), (4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4)_2$  (18%).

В работе [6] отмечалось, что при кипячении толуола с ацетатом таллия (III) наряду с основным продуктом, *n*-толилталлидиацетатом, образуется небольшое количество продуктов сочетания — изомерных битоллидов. Реакция аренов, содержащих сильные электронодонорные заместители, с ТТА в ТФУК,  $\text{CCl}_4$  или  $\text{MeCN}$  с добавками эфирата трехфтористого бора приводит к продуктам сочетания аренов с выходами 80—100% [79]:

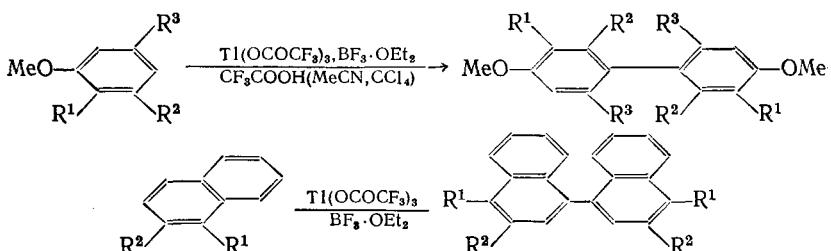
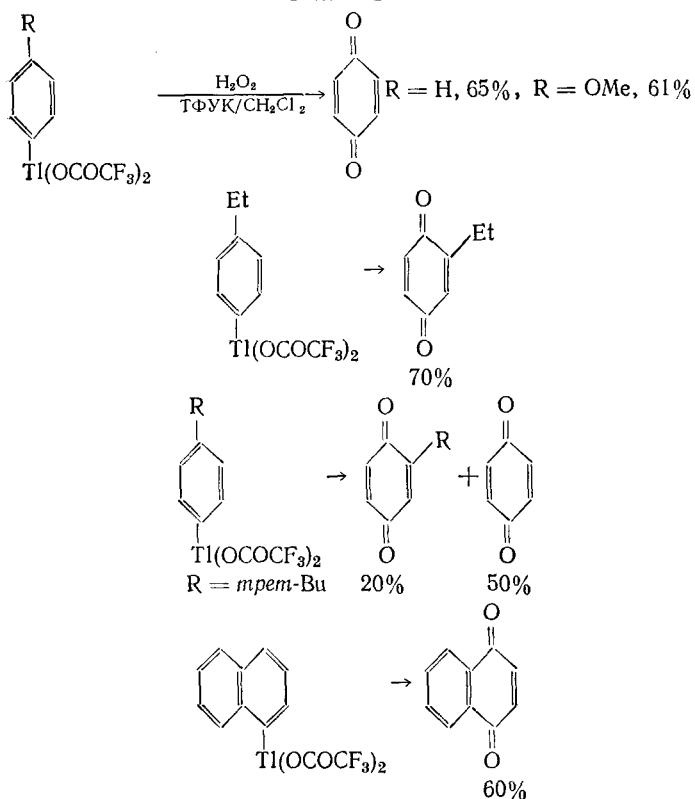
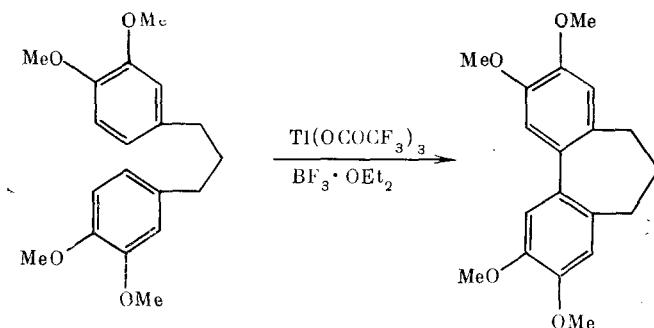


Схема 12



Авторы показали, что присутствие электроноакцепторных заместителей в ароматическом ядре ( $\text{COOR}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$ ) полностью подавляет реакцию сочетания.

Обнаружена также возможность внутримолекулярного сочетания арильных радикалов:



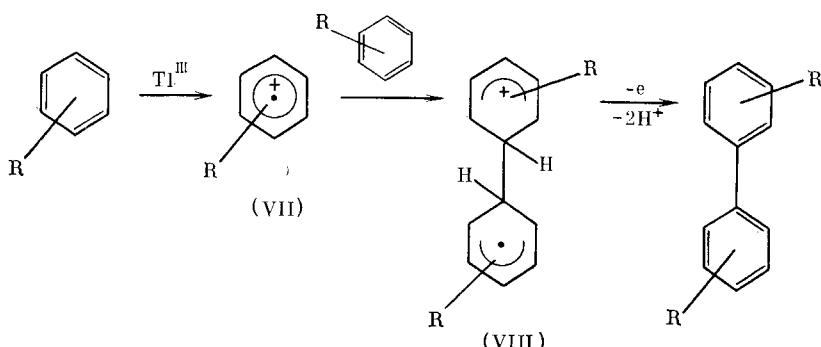
Авторами было высказано предположение, что сочетание арильных фрагментов идет через промежуточное образование ароматического катион-радикала  $\text{Ar}^+$ . В пользу высказанного предположения приведены данные [10, 11] о промежуточном образовании катион-радикалов в реакции ароматического таллирования, а также факт образования гептаметилдифенилметана (15%) при взаимодействии ТТФА с дуролом. Известно, что гептаметилдифенилметан является продуктом электрохимического окисления дурола, которое идет через промежуточное образование ароматического катион-радикала [80].

Изучению механизма сочетания аренов под действием ТТФА и дальнейшему синтетическому использованию этого метода посвящена работа [81], в которой предлагается 5 основных способов сочетания аренов: 1)  $\text{Tl(OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , комнатная температура;

2)  $Tl(OCOCF_3)_3$ ,  $CCl_4$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ ,  $-40 \div -60^\circ C$ ; 3)  $Tl(OCOCF_3)_3$ ,  $CH_3CN$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ , комнатная температура; 4)  $Tl(OCOCF_3)_3$ ,  $CF_3COOH$ , комнатная температура; 5)  $Tl(OCOCF_3)_3$ ,  $CF_3COOH$ ,  $BF_3 \cdot OEt_2$ , комнатная температура. Добавки эфирата трехфтористого бора существенно влияют на протекание реакции в таких органических растворителях, как  $CCl_4$ ,  $CH_3CN$ , так как в их отсутствие осуществить сочетание в этих растворителях не удается.

Авторы предлагают следующий механизм процесса: на первой стадии электрон переносится от арена на ТТФА с образованием ароматического кацион-радикала (VII), затем следует электрофильная атака ароматического субстрата кацион-радикалом с образованием промежуточного продукта (VIII), окислительная ароматизация которого дает биарил (схема 13):

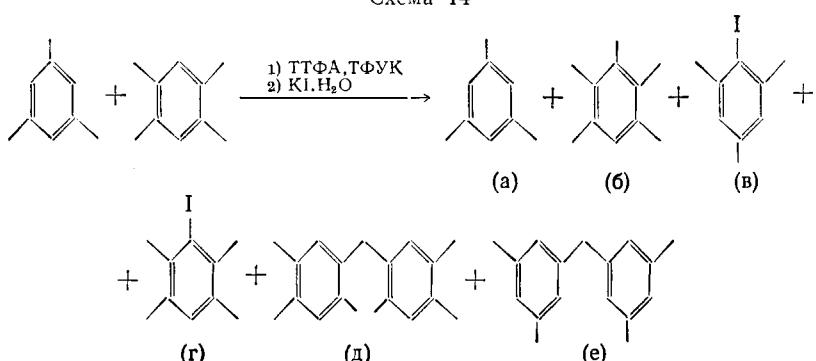
Схема 13



В качестве альтернативного варианта можно предположить, что сочетание идет через промежуточное образование арилталлиевого соединения.

В пользу предложенного механизма авторы [81] приводят следующие убедительные аргументы: 1) мезитилен и дурол взаимодействуют с ТТФА в  $CF_3COOH$  как в присутствии добавок  $BF_3 \cdot OEt_2$ , так и без них, однако в первом случае идет таллирование ароматического ядра, а во втором — сочетание, приводящее к биарилам; 2) если биарилталлий-бистрифторацетат является промежуточным продуктом в реакции образования биарилов, то следовало бы ожидать, что реакционную способность арена по отношению к  $Tl(OCOCF_3)_3$  будет определять его основность, тогда как если образование биарила включает в себя процесс одноэлектронного переноса, то фактором, определяющим взаимодействие субстрата с солью металла должен явиться его ионизационный потенциал. Мезитилен является в 200 раз более сильным основанием, чем дурол, однако при конкурентном взаимодействии мезитилен и дурола с ТТФА образуются в основном, продукты сочетания дурола (схема 14). Данные схемы 14 соответствуют различию в потенциалах ионизации (8,4 и 8,03 эВ), а также в величинах потенциалов полуволны полярографического восстановления (1,85 и 1,59 эВ) для дурола и мезитилен соответственно.

Схема 14



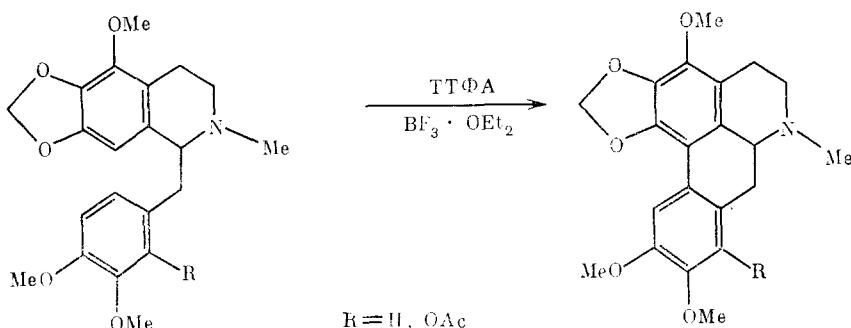
Продолжительность реакции	Выход продуктов, %					
	а	б	в	г	д	е
1 ч *	25,0	33,5	19,0	8,4	13,5	0,3
1 мин **	38,1	52,0	0,3	0	8,5	0,1
1 ч **	36,1	52,0	0	0	11,5	0,1

\* Без  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; \*\* с добавкой  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ .

Соли других металлов, способные принимать электрон, такие, как трифторацетат ртути(II), хлорид железа(III), тетраацетат свинца и  $\text{CoF}_3$ , были изучены в реакциях сочетания аренов [81], однако выходы биарилов при их использовании ниже, чем в случае применения трифторацетата таллия(III).

Хотя в реакциях сочетания арильных радикалов под действием ТТФА в присутствии эфирата трехфтористого бора образования связи C—Tl по всей видимости не происходит, мы считаем необходимым кратко рассмотреть их, учитывая широкие синтетические возможности, открывающиеся при использовании данной системы. Так, на основе разработанной в работе [79] методики внутримолекулярного сочетания аренов синтезирован целый ряд алкалоидов апорфинового и гомоапорфинового ряда: ( $\pm$ )-окотеина, ( $\pm$ )-3-метокси-N-ацетилнорантенина, ( $\pm$ )-крезигнина, ( $\pm$ )-O-метилкрезигнина и ( $\pm$ )-мультифлорамина [82]. Реакции проводили в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , содержащем добавки  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ; выходы продуктов около 50%. На схеме 15 представлен синтез ( $\pm$ )-окотеина ( $R=H$ ) и ( $\pm$ )-ацетоксиоксилонина ( $R=\text{OAc}$ ) с выходами 46 и 35% соответственно.

Схема 15



Разработанный в работе [82] одностадийный метод синтеза ( $\pm$ )-окотеина проще и выходы продуктов выше, чем при использовании ранее известного метода [83]. Внутримолекулярная циклизация под действием ТТФА успешно использована для синтеза тетрациклических дibenзоциклооктадиеновых систем [84], а также 11- и 13-членных циклических лактонов [85] (схема 16).

В тех случаях, когда внутримолекулярное сочетание арильных фрагментов невозможно, стабилизация катион-радикального интермедиата достигается за счет боковой цепи или за счет реакции с другой молекулой субстрата (схема 16). Внутримолекулярное сочетание ароматических субстратов под действием ТТФА позволяет синтезировать ряд полиареновых и спироциклических соединений [88—92], в том числе и некоторые алкалоиды морфинового ряда [93—95] (схема 17).

Диарилталлиевые соединения могут быть использованы в органическом синтезе для получения несимметричных биарилов, арилиодидов, фенолов [31]:

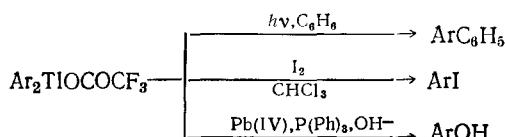
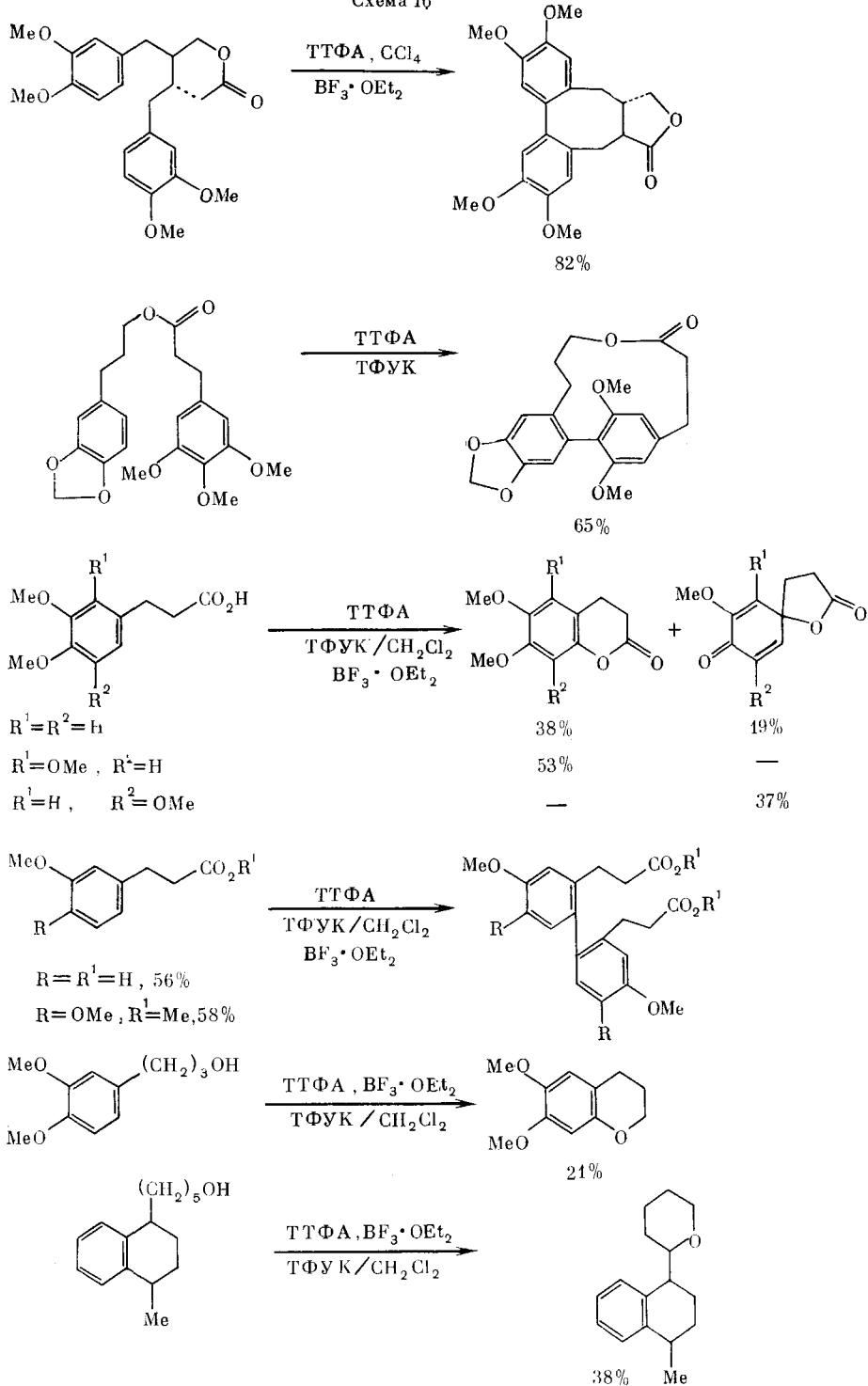


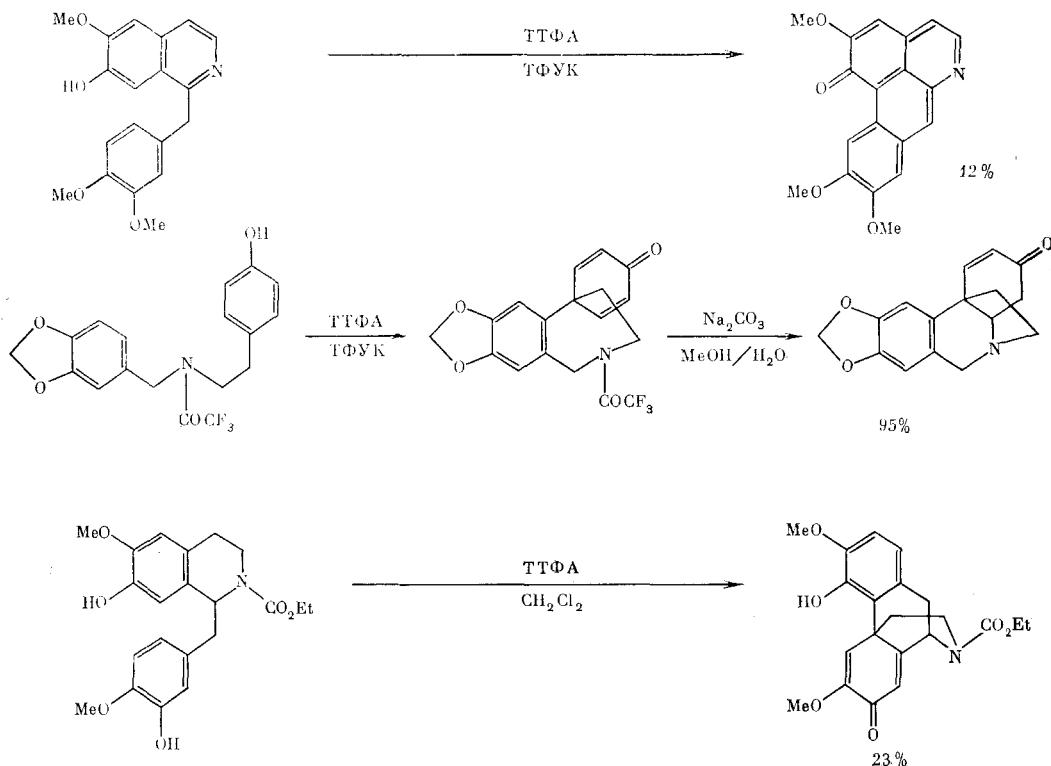
Схема 16



Выходы продуктов высокие, однако использование моноарилталлиевых соединений для получения биарилов, арилиодидов и фенолов кажется более удобным.

Наиболее перспективными и удобными исходными соединениями для использования в органическом синтезе являются производные моноарилталлия  $\text{ArTlX}_2$ . Использование диарил- и триарилталлиевых соединений, очевидно, более полезно в металлоорганическом синтезе, как это описано, например, в монографии [28] и работах [96, 97].

Схема 17



## ЛИТЕРАТУРА

- McKillop A., Fowler J. S., Zelesko M. J. et al. // Tetrahedron Lett. 1969. P. 2423.
- McKillop A., Hunt J. D., Zelesko M. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. P. 4841.
- Taylor E. C., Kienzle F., Robey R. L. et al. // Ibid. 1971. V. 19. P. 4845.
- McKillop A., Taylor E. C. // Adv. Organometal. Chem. 1973. V. 11. P. 147; Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1462.
- Ishikawa K., Uemura S., Nakano T., Uegaki F. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1971. V. 44. P. 545.
- Henry P. M. // J. Org. Chem. 1970. V. 39. P. 3083.
- Briody J. M., Moore R. A. // Chem. and Ind. 1970. P. 803.
- Briody J. M., Moore R. A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1972. P. 179.
- Narasunnau S., Ramani P. V., Ventakatasubramanain R. // J. Chem. Kinet. 1978. V. 10. P. 581.
- Elson I. M., Kochi J. K. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 5060.
- Lau W., Kochi J. K. // Ibid. 1984. V. 106. P. 7100.
- Kwok R. Y., Stock L. M., Wright T. L. // J. Org. Chem. 1979. V. 44. P. 2309.
- Olah G. A., Hasimoto I., Lin H. C. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1977. V. 74. P. 4121.
- Roberts R. M. G. // Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 3281.
- Al-Azzawi S. F., Roberts R. M. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. P. 677.
- Deacon G. B., Tunalay D., Smith R. N. M. // J. Organometal. Chem. 1978. V. 144. P. 111.
- Huygens A. V., Watters J., Koeman E. C. // Tetrahedron Lett. 1970. P. 3341.
- Uemura S., Mioshi H., Wakasugi M. et al. // Bull. Chem. Soc. Jap. 1980. V. 53. P. 553.
- Taylor E. C., Kats A. H., Alvarado S. I., McKillop A. // J. Organometal. Chem. 1985. V. 285. P. C9.
- Deacon G. B., Tunalay D. // Fluor. Chem. 1977. V. 10. P. 177.
- Deacon G. B., Tunalay D. // Austral. J. Chem. 1979. V. 32. P. 737.
- Deacon G. B., Parrot J. S. // J. Organometal. Chem. 1968. V. 15. P. 11.
- McKillop A., Hunt J. D., Taylor E. C. // Ibid. 1970. V. 24. P. 77.
- Kawasaki Y., Yokota W., Enomoto N. // Chemistry Lett. 1982. P. 941.
- Kurosawa H., Okuda N., Kawasaki Y. // J. Organometal. Chem. 1983. V. 255. P. 153.
- Панов Е. М., Сюткина О. П., Анищенко Н. И., Кочешков К. А. // Журн. общ. химии. 1978. Т. 48. С. 147.
- Сюткина О. П., Панов Е. М., Лопатова Л. А., Кочешков К. А. // Там же. 1977. Т. 47. С. 1551.
- Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
- Brady F., Henrick K., Matthews R. W., Gilles D. G. // J. Organometal. Chem. 1980. V. 193. P. 21.

30. Henrick K., McPartain M., Matthews R. W. et al.//*Ibid.* 1980. V. 193. P. 13.  
 31. Taylor E. C., Atland H. W., McKillop A.//*J. Org. Chem.* 1975. V. 40. P. 2351.  
 32. Kurosova H., Sato M.//*Organometallics*. 1982. V. 1. P. 440.  
 33. Royo P., Serrano R.//*J. Organometal. Chem.* 1977. V. 136. P. 309.  
 34. Deacon G. B., Gard V. N.//*Austral. J. Chem.* 1971. V. 24. P. 2519.  
 35. Deacon G. B., Gard V. N.//*Ibid.* 1973. V. 24. P. 2355.  
 36. Deacon G. B., Johnson I. K.//*J. Fluor. Chem.* 1975. V. 6. P. 437.  
 37. Deacon G. B., Johnson I. K.//*J. Organometal. Chem.* 1976. V. 112. P. 123.  
 38. Deacon G. B., Phillips R. J.//*Austral. J. Chem.* 1978. V. 31. P. 1709.  
 39. Challenger F., Richards O. V.//*J. Chem. Soc.* 1934. P. 404.  
 40. Cook J. R., Martin D. E.//*J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964. V. 26. P. 1249.  
 41. Koontz E. C., Huigens A. V. et al.//*Rec. trav. chim.* 1981. V. 100. P. 24.  
 42. Усягинский А. Я., Рябов А. Д. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 1598.  
 43. Deacon G. B., Vince D. C.//*Austral. J. Chem.* 1975. V. 28. P. 1931.  
 44. Pohlman J. W. L., Brinkman F. E.//*Z. Naturforsch.* 1965. B. 20 b. S. 43.  
 45. Namata H., Kurosova H., Okawara R.//*Organometal. Chem.* 1975. V. 102. P. 259.  
 46. Uson R., Lagyna A., Baba J. H.//*Ibid.* 1980. V. 194. P. 265.  
 47. Lagyna A., Abad J. A., De Jesus F.//*J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983. P. 1127.  
 48. Hollins R. A., Salim V. M.//*Tetrahedron Lett.* 1979. P. 591.  
 49. Taylor E. C., Attland H. W. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 3250.  
 50. Uemura S., Ikeda Y., Ishikawa K.//*Tetrahedron*. 1972. V. 28. P. 3025.  
 51. Taylor E. C., Kats A. H., McKillop A.//*Tetrahedron Lett.* 1984. P. 5473.  
 52. Taylor E. C., Kienzle F., McKillop A.//*Synthesis*. 1972. P. 38.  
 53. Uemura S., Uchida S., Okano M.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973. V. 46. P. 3254.  
 54. Taylor E. C., Danforth R. H.//*J. Org. Chem.* 1973. V. 38. P. 2088.  
 55. Davies B., Thomas C. B.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1975. P. 65.  
 56. Uemura S., Toshimitsu A., Okano M.//*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1976. V. 49. P. 2582.  
 57. Uemura S., Toshimitsu A., Okano M.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1978. P. 1076.  
 58. Uemura S., Ikeda Y., Ishikawa K.//*Tetrahedron*. 1972. V. 28. P. 5499.  
 59. Henry P. M.//*J. Org. Chem.* 1971. V. 36. P. 1886.  
 60. Kurosova H., Sato M., Okano M.//*Tetrahedron Lett.* 1982. P. 2965.  
 61. Taylor E. C., McKillop A.//*Account. Chem. Res.* 1970. V. 3. P. 338.  
 62. Harvey R. J., Teaneck N. J. Пат. 4182915 США/РЖХим. 1981. 2H108.  
 63. Taylor E. C., Bigham E. C. et al.//*J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 362.  
 64. Uemura S., Ykeda Y., Ishikawa K.//*J. Chem. Soc. Chem. Communns.* 1971. P. 390.  
 65. Spencer T., Thorpe F. G.//*Organometal. Chem.* 1975. V. 99. P. C8.  
 66. Van Venroy J. J. Пат. 40946447 США. 1978//C. A. 1978. V. 89. P16327.  
 67. Larock R. C., Fellows C. A.//*J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 363.  
 68. Larock R. C., Fellows C. A.//*Amer. Chem. Soc.* 1982. V. 104. P. 1900.  
 69. Larock R. C., Varaprath S., Lau H. H., Fellows C. A.//*Ibid.* 1984. V. 106. P. 5274.  
 70. Larock R. C., Lau C. L., Lau H. H., Varaprath S.//*Tetrahedron Lett.* P. 4459.  
 71. Somei M., Hasegawa T., Kaneko C.//*Heterocycles*. 1983. V. 20. P. 1903.  
 72. Chip G. K., Crosset J. S.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 1972. P. 1629.  
 73. Uemura S.//*Synthetic Reagents*. 1983. V. 5. P. 165.  
 74. Ryabov A. D., Deiko S. A., Yatsimirsky A. K., Berezin I. V.//*Tetrahedron Lett.* 1981. P. 3793.  
 75. Дейко С. А., Рябов А. Д., Яцмирский А. К., Березин И. В.//Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. С. 874.  
 76. Yatsimirsky A. K., Deiko S. A., Ryabov A. D.//*Tetrahedron*. 1983. V. 39. P. 2381.  
 77. Taylor E. C., Kienzle F., McKillop A.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1970. V. 92. P. 6088.  
 78. McKillop A., Turrel A. G., Elsom L. F., Taylor E. C.//*Tetrahedron*. 1970. V. 26. P. 4041.  
 79. McKillop A., Turrel A. G., Taylor E. C.//*J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 764.  
 80. Nyberg K., Ostman B.//*Acta chem. scand.* 1970. V. 24. P. 1609.  
 81. McKillop A., Turrel A. G., Yong D. W., Taylor E. C.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1980. V. 102. P. 6504.  
 82. Taylor E. C., Andrade J. C., Rull G. J. H., McKillop A.//*Ibid.* 1980. V. 102. P. 6513.  
 83. Covindachari T. R., Pai B. P., Shamungasandrahan G.//*Tetrahedron*. 1964. V. 20. P. 282.  
 84. Cambie R. C., Dunlop M. G., Rutledge P. S., Woodgate R. C.//*Synth. Communns.* 1980. V. 10. P. 827.  
 85. Nishigawa S., Yamamura S.//*Chem. Lett.* 1981. P. 1511.  
 86. Taylor E. C., Andrade J. C., Rull G. J. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1981. V. 103. P. 6856.  
 87. Lau K. S. U., Basilius D. I.//*Tetrahedron Lett.* 1981. P. 1175.  
 88. Shwartz M. A., Rose B. F., Vishnavajala B.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 612.  
 89. Palmquest U., Nilsson A., Parker V. D., Ronlan A.//*Ibid.* 1976. V. 98. P. 2571.  
 90. Shartz M. A., Rose B. F., Holton R. A. et al.//*Ibid.* 1977. V. 99. P. 2571.  
 91. Kende A. C., Lebenskind L. S., Mills J. F. et al.//*Ibid.* 1977. V. 99. P. 7082.  
 92. Kende A. C., Rutledge P. S.//*Synth. Communns.* 1978. V. 8. P. 245.  
 93. Kupchan S. M., Liepa A. J.//*Amer. Chem. Soc.* 1973. V. 95. P. 4062.  
 94. Shartz M. A., Mami I. S.//*Ibid.* 1975. V. 97. P. 1239.  
 95. Schwartz M. A., Wallace R. A.//*Tetrahedron Lett.* 1979. P. 3257.  
 96. Uson F., Lagyna A., Cuencia T.//*J. Organometal. Chem.* 1980. V. 194. P. 271.  
 97. Гунькин И. Ф., Бугин К. П., Белецкая И. П., Рейтова О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2116.

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР, Москва