

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

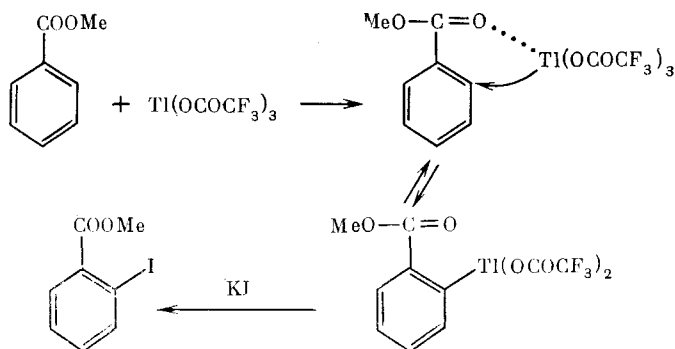
Наиболее распространенным и подробно изученным методом получения соединений типа  $\text{ArTlX}_2$  является прямое таллирование аренов солями трехвалентного таллия. Наиболее удобная система для этой цели — трифторацетат таллия (ТТФА) в трифторуксусной кислоте (ТФУК) [1—4].

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 арилйодидов из них: а) обработку реакционной смеси водным раствором KI 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 KI в водноацетоновом растворе; в) для чувствительных к действию кислот ароматических систем — добавление KI 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 Ti связан с атомом углерода арена и координирован по карбонильному атому O в боковой

Таблица 1

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

№ п/п	R	Распределение изомеров, %		
		<i>орто</i>	<i>мета</i>	<i>пара</i>
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> OCOCH <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> OCOCH <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> OCOCH <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	OCOCF <sub>3</sub>	21	0	79
27	—*	31% таллирования в положение 6		

\* 2-CH<sub>2</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 интермедиами». 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  $CF_3COOH$ ) 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 накладывает 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.

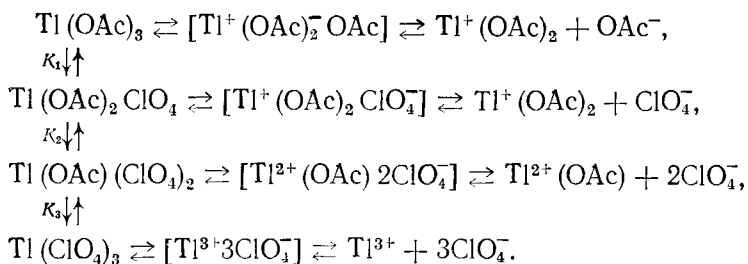
В работе [5] в качестве таллирующего агента использовался ацетат таллия(III) в уксусной кислоте, содержащей добавки  $HClO_4$ . В этом

случае таллирование также идет гладко, особенно в случае активированных к электрофильному замещению аренов. Выделенные продукты охарактеризованы как моногидраты смешанных арилталлийацетатов-перхлоратов. Наилучший выход арилталлиевых 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  $Tl(I)$ .

Исследованию 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 таллия (III) в хлорной кислоте дает смесь фенилталлийдихлорида с дифенилталлийхлоридом.

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 таллия (III). При допущении, что  $Tl(OAc)_2 ClO_4$  не реагирует с индикатором, значения  $K_1$  составляют 4,6—5,0 л/моль; если же  $Tl(OAc)_2 ClO_4$  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  $Tl(OAc)_2 X$  возрастает (при  $[HX]=0,5$  мол/л конверсия  $Tl(OAc)_3$  в  $Tl(OAc)_2 X$  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  $\Delta S^\ddagger$ . Стадий, 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

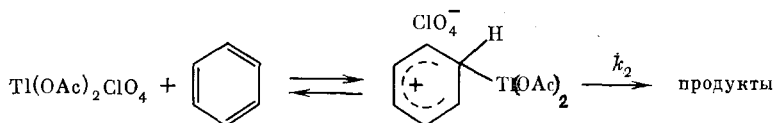
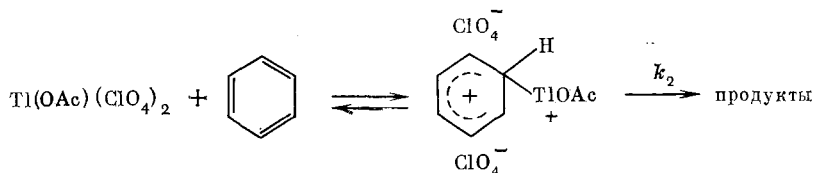


Схема 2



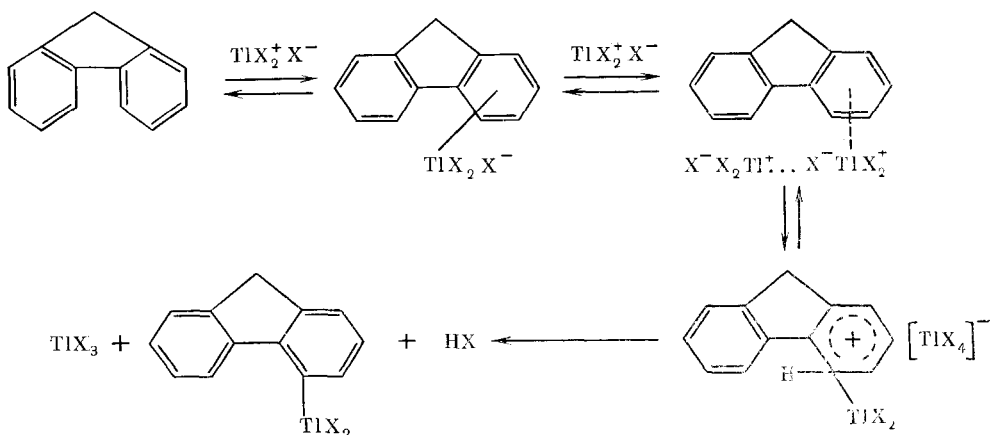
Изучая зависимость изомерного состава продуктов таллирования толуола от времени, авторы нашли, что первоначально преобладает *пара*-таллирование, степень которого падает со временем и уменьшением концентрации катализатора. Так, таллирование в течение суток при концентрации  $H_2SO_4$ , равной 2 моль/л, приводит к следующему распределению изомеров: 18,7% *орто*-, 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:

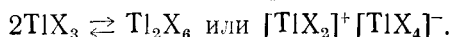
Схема 3



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

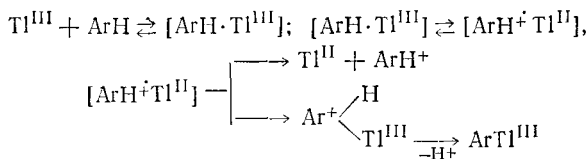
трофилом, чем исходная мономерная соль таллия III):

Схема 4



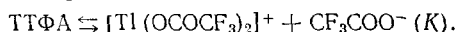
При изучении таллирования активированных аренов действием ТТФА в ТФУК, методом ЭПР зарегистрировано образование в реакционной смеси ароматического катион-радикала  $\text{Ar}^+$  [10]. По мнению авторов, реакция проходит через стадию одноэлектронного переноса (схема 5):

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  $[\text{Tl}(\text{OSOCF}_3)_2]^+$ , 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  $[\text{Tl}(\text{OSOCF}_3)_2]^+$ , 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  $25^\circ$  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 интермедиа 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 KI 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 скоростьюлимитирующей 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.

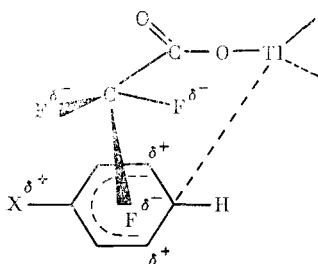
В более поздней работе [15] детально изучена кинетика таллирования широкого ряда субстратов действием ТТФА с использованием как ЯМР, так и других методов фиксирования продуктов. В качестве таллирующего агента выбран  $Tl(OAc)_3 \cdot 1,5H_2O$ , так как по мнению авторов он является более стабильным, 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 Гаммета 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 значительный, по сравнению с меркурированием, перенос заряда в интермедиате (A). В конечном счете стабильность комплекса (A) выше, чем стабильность аналогичного комплекса в реакции меркурирования, что и 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  $Tl(OCOCF_3)_3$ ; в случае анизол и фенола выделены 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 диодитиофена. Частичное диталлирование бензола, толуола и *m*-ксилола наблюдалось при действии на них избытка ТТФА в кипящей ТФУК.

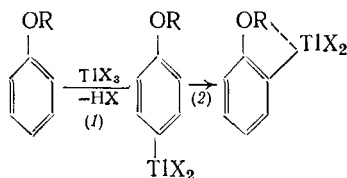
При таллировании анизол эквивалентным количеством ТТФА авторы [16] обнаружили, что на первой стадии реакции образуется значительное количество продукта *пара*-замещения, и лишь затем возрастает содержание *о*-таллированного анизол, который, по-видимому, более

Таблица 2

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

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

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

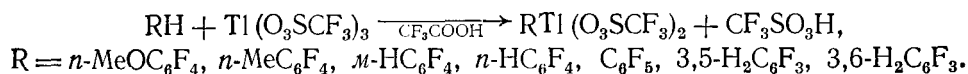


Свою точку зрения о преимущественной термодинамической стабильности *о*-анизилталлий-бис-трифторацетата по сравнению с его *п*-изомером авторы подкрепляют данными работы [17], в которой описано взаимодействие фенилталлий-бис-трифторацетата с анизолом, приводящее к получению *о*-анизилталлий-бис-трифторацетата.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

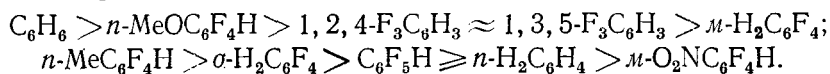
Трихлорацетат таллия(III) в трихлоруксусной кислоте предложено использовать для таллирования бензола и толуола [18]. Реакция гладко протекает при комнатной температуре, выходы продуктов около 70%, соотношение изомеров для толуола *орто* : *мета* : *пара* = 9 : 5 : 86. Однако синтетическое использование 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-бис-трифторметансульфонаты 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 бис(пентафторфенил)таллиевые соли. Поэтому продукты прямого таллирования были охарактеризованы методом ЯМР-спектроскопии, конверсией в соответствующие арилиодиды под действием KI и симметризацией в бис(пентафторфенил)таллиевые соли.

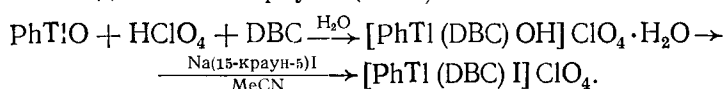
Наиболее высокий выход продуктов таллирования достигнут в кипящей ТФУК, однако даже в этих условиях *м*-BrC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H и *м*-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>F<sub>4</sub>H в



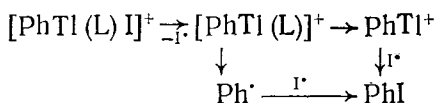
реакцию не вступают. Использование трифторметансульфоновой кислоты в качестве растворителя приводит к окислению субстратов солью таллия(III) до соответствующих фенолов. Хотя после конверсии продуктов таллирования под действием  $Tl(O_3SCF_3)_3$  в арилиодиды выходы иодаренов высоки, можно полагать, что 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 арилталлий-бис-трифторацетатах

Одним из известных способов синтеза соединений типа  $AgTlX_2$  является замена аниона в арилталлий-бис-трифторацетатах. Изучена стабильность соединений типа  $AgTlX_2$  в зависимости от природы X [23]. При  $X=I$  арилталлиевые соединения крайне нестабильны, что отмечалось ранее (см., например, [2]), так что распад их является препаративным методом синтеза арилиодидов и тестовой реакцией на таллирование ароматического ядра. Следует отметить, однако, относительную стабильность  $C_6F_5TlI_2$ . Стабильное соединение, содержащее фрагмент  $AgTlI$ , синтезировано в работе [24]. Стабилизация системы связей  $Ag-Tl-I$  достигается введением в координационную сферу молекулы комплексообразователя — дибензо-18-краун-6 (DBC):



Изучены свойства стабилизированных комплексов вида  $[n-RC_6H_4Tl(L)X]^+$ , 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 приводит, 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  $AgTlX^+$ , не стабилизированного L, приводит к  $Ag_2TlX$ .

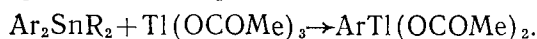
Арилталлийдибромиды также весьма нестабильны и легко разлагаются, давая арилбромиды и небольшие количества диарилталлийбромидов (15—20%), в то время как арилталлийдихлориды представляют собой весьма стабильные соединения [23].

Разработан удобный препаративный метод получения дигалогенидов арилталлия [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 арилталлийдиацетатов, 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 дифенилталлия. Целевые продукты кристаллизуются из реакционной смеси, не требуя дополнительной очистки, однако

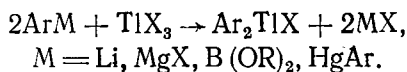
применение данного метода ограничено доступностью исходного олово-органического соединения.

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

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

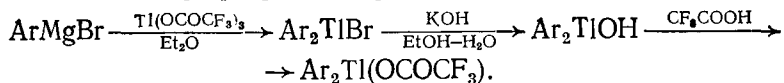
### 1. Синтез при помощи металлоорганических соединений

Соединения типа  $\text{Ar}_2\text{TlX}$  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 трифенилфосфиноксидом. Хлориды и бромиды *бис*(пентафторфенил)таллия получены из солей таллия (III) и пентафторфенильного реактива Гриньяра. Изученные комплексы представляют собой димерные соединения с несимметричными хлорными мостиками; атом таллия в этих соединениях имеет координационное число 5.

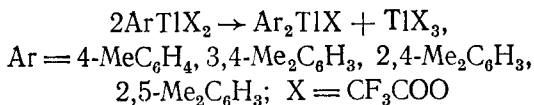
Синтез диарилталлийтрифторацетатов, исходя из ТТФА и арилмагнийгалогенида, приводит к целевым продуктам с хорошим выходом (50—70%), однако протекает в несколько стадий, связанных с трудностью обмена Br-аниона на трифторацетат [31]:



Более удобным методом получения диарилталлийтрифторацетатов является симметризация моноарилталлиевых производных.

### 2. Симметризация моноарилталлиевых солей

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



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

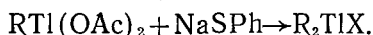
скольких минут при комнатной температуре образуется диарилталлий-трифторацетат с выходом, близким к количественному [23].

Позднее [32] предпринята попытка изучить механизм диспропорционирования моноарилталлиевых соединений. Ранее предполагалось [23], что роль триметилфосфита 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 самопроизвольного 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]:

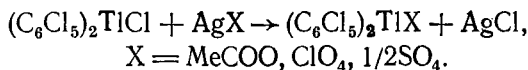


Природу X авторам определить не удалось, но они полагают, что это тиофенолят.

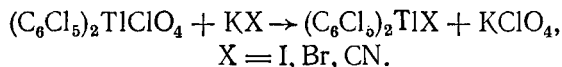
Следует отметить, что эфиры фосфористой кислоты не являются универсальными симметризирующими агентами для арилталлиевых соединений. Полифторфенилталлий-бис-трифторметансульфонаты не симметризируются при кипячении в ацетоне и под действием  $P(OR)_3$ , однако такая симметризация легко осуществляется под действием ацетата натрия в кипящей воде, приводя к бис(полифторфенил)таллийацетатам [21]. Исключением является  $(3,5-H_2C_6F_3)Tl(O_3SCF_3)_2$ , 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]:



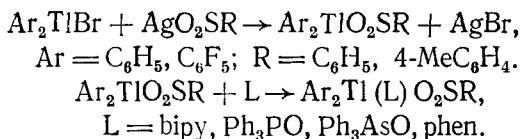
бис(Пентахлорфенил)таллийперхлорат оказался удобным исходным соединением для замены аниона, которая не может быть осуществлена при действии солей серебра на  $(C_6Cl_5)_2TlCl$ :



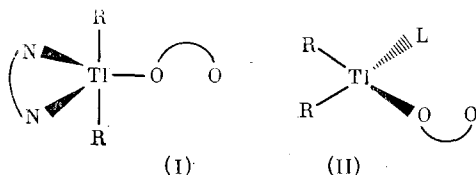
Замена ацетатного остатка на галоген может быть легко осуществлена при действии  $Me_3SiCl$  или  $R_2SnBr_2$  на ацилаты диарилталлия [26]. Новый метод синтеза таких ацилатов предложен в работе [27].

бис(Пентафторфенил)таллиевые соединения  $(C_6F_5)_2TlX$  ( $X = CF_3COCH_2COMe, CF_3COCH_2COCF_3, PhCOCH_2COMe$ ) получены реакцией  $(C_6F_5)_2TlBr$  с солями diketонов и образуют прочные комплексы с  $\alpha, \alpha$ -бипиридом (bipy) и с *o*-фенантролином (phen) [34]. Таллиевые соли сульфинового кислоты, полученные в результате ионного обмена, также

образуют прочные комплексы с *bipy* и *phen* [35]:

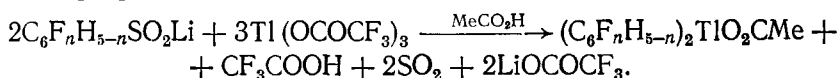


На основании данных ИК- и ЯМР-спектроскопии для комплекса с бидентатным лигандом предложена структура (I) с 5-координационным атомом Tl, а для комплекса с монодентатным лигандом — структура (II) [35]:



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

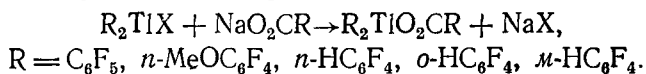
Таллиевые соли сульфоновых кислот при нагревании легко выделяют  $\text{SO}_2$ , что было использовано для получения *бис*(полифторфенил)таллий-ацетатов [36]:



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

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

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



#### 4. Синтез «смешанных» диарилталлиевых соединений $\text{Ag}(\text{Ar}')\text{TlX}$

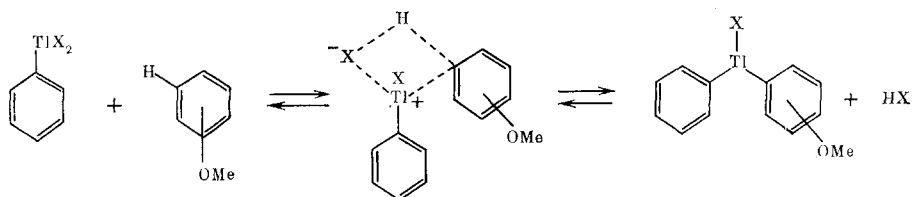
«Смешанные» диарилталлиевые соединения  $\text{Ag}(\text{Ar}')\text{TlX}$  получены при взаимодействии солей моноарилталлия с арилборными кислотами [39, 40]:



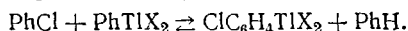
Они менее стабильны, чем  $\text{Ar}_2\text{TlX}$  и диспропорционируют со временем:



В работе [41] изучено таллирование анизол фенилталлий-*бис*-трифторацетатом, приводящее к образованию смешанного продукта — фенил(анизил)таллийтрифторацетата. Об образовании целевого продукта судили по количеству фенил- и анизилиодидов после обработки реакционной смеси системой  $\text{I}_2/\text{KI}$ . Авторы предлагают следующую схему процесса:

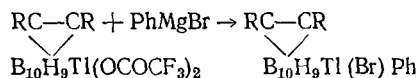


Использование хлорбензола в качестве субстрата не приводит к «смешанному» фенил(хлорфенил)таллиевому продукту, наблюдается лишь обмен арильных радикалов у атома металла:



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

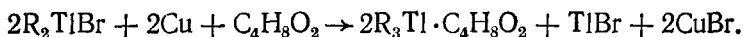
«Смешанные» арил(В-карборанил)таллиевые соли синтезированы по схеме [42]:



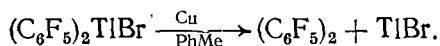
### III. СИНТЕЗ ТРИАРИЛТАЛЛИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $\text{Ar}_3\text{Tl}$

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  $\text{Ar}_3\text{Tl}$ .

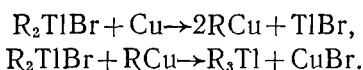
*трис*(Полифторфенил)таллиевые соединения получены при взаимодействии *бис*(полифторфенил)таллиевых солей с металлической медью [43]:



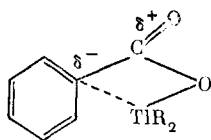
Замена комплексообразующего растворителя (эфир, диоксан) на толуол существенно меняет ход реакции:



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:



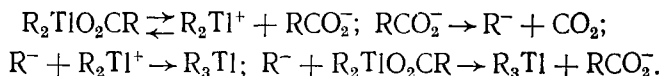
Удобным методом получения *трис*(полифторфенил)таллия является кипячение *бис*(полифторфенил)таллийбензоата в пиридине [38]. Скорость декарбоксилирования падает в ряду  $\text{R}: \text{C}_6\text{F}_5 \approx n\text{-MeOC}_6\text{F}_4 > n\text{-HC}_6\text{F}_4 > m\text{-HC}_6\text{F}_4 \gg o\text{-HC}_6\text{F}_4$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



(III)

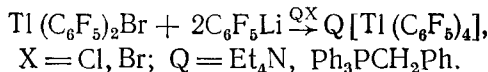
Другой возможной схемой процесса является участие свободного карбаниона, захватывающего частицу  $\text{R}_2\text{Tl}^+$  быстрее, чем произойдет его разложение (схема б):

Схема 6

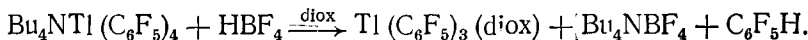


Быстрое декарбоксилирование пентафторфенилбензойной кислоты в пиридине, протекающее, вероятно, через пиридинопентафторфенилбензоат, свидетельствует, по мнению авторов, в пользу схемы 6, хотя образование ионных пар может привести к переходному комплексу типа (III). Пиролиз  $R_3TiO_2CR$  без растворителя приводит к существенному выходу  $R_3Ti$  только для  $R=C_6F_5$  (40%), в остальных случаях продуктами реакции являются полиарилены.

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

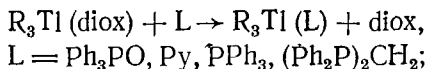


Описано получение комплексов вида  $R_3Ti(diox)$ , где  $R=C_6F_5$ , 2,4,6- $F_3C_6H_2$  [47]. Для  $R=C_6F_5$  реакция  $RLi$  с  $TlCl_3$  приводит к смеси продуктов  $Bu_4N[TlR_4]$  и  $(Bu_4N)_3[TlR_6]$ , в то время как при  $R=2,4,6-F_3C_6H_2$  образуется исключительно  $R_3Ti$ . Комплексы  $R_3Ti(diox)$  получены либо при добавлении диоксана к  $R_3Ti$  в эфире ( $R=2,4,6-F_3C_6H_2$ ), либо по схеме:

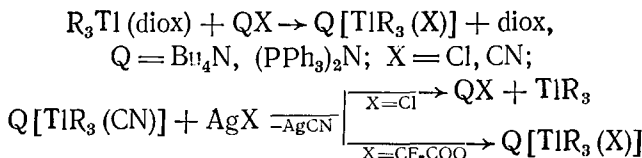


Реакции замены диоксанового лиганда приводят

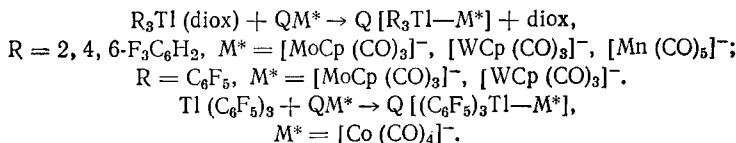
а) к нейтральным комплексам  $Tl(III)$ :



б) к анионным комплексам:

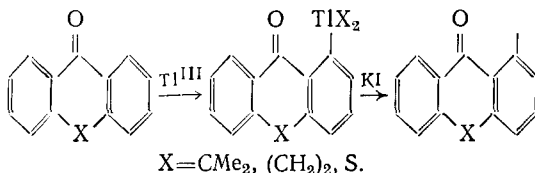


в) к анионным комплексам со связью Tl-переходный металл:

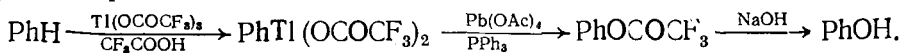


#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ АРИЛТАЛЛИЯ(III) В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

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]:

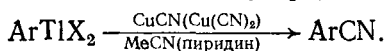


Выделение промежуточного арилталлиевого соединения при введении органического заместителя в ароматическое ядро осуществляется не всегда. Так, при получении фенолов [49] авторы исходят из соответствующих аренов и ТТФА:

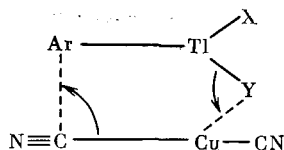


Выходы фенолов 50—80%.

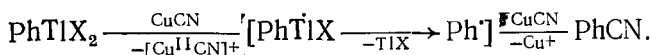
Попытка получить ароматические нитрилы пиролизом  $[\text{ArTi}(\text{CN})_3]\text{K}$  или  $\text{ArTi}(\text{CN})_2$  не привела к успеху, но фотолиз 1% водного раствора арилталлий-бис-трифторацетата в присутствии 25 экв. KCN привел к получению ароматических нитрилов с выходами 50—80%. В качестве побочных продуктов реакционной смеси были обнаружены следовые количества бензола, цианбифенила и фенола [49]. Для получения цианаренов использована также реакция  $\text{ArTi}(\text{OAc})\text{ClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  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  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  проходит через циклическое переходное состояние:

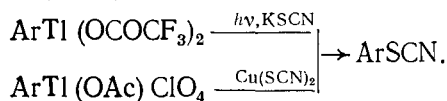


В отличие от метода [50], который ограничен относительно слабой таллирующей способностью  $\text{Ti}(\text{OAc})_2\text{ClO}_4$ , в работе [51] получены нитрилы широкого ряда аренов, как электронодефицитных, так и электрононасыщенных. Увеличение набора ароматических субстратов достигается авторами [51] 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  $\text{Ti}(\text{II})$ ; гомолиз связи  $\text{C}-\text{Ti}$  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. ниже).

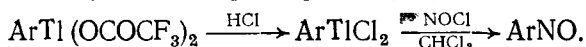
Арилроданиды получены при фотолизе растворов арилталлий-бис-трифторацетатов в присутствии роданида калия [52] и при кипячении  $\text{ArTi}(\text{OAc})\text{ClO}_4$  с  $\text{Cu}(\text{SCN})_2$  в диоксане [53]:



Выходы арилтиоцианатов 50—80%.

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

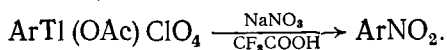
Арилталлий-бис-трифторацетаты оказались удобными исходными соединениями для получения нитроаренов [54]:



Так как таллиевые производные замещенных аренов сравнительно легко могут быть выделены в изомерно чистом виде, данный метод является гораздо более селективным, чем прямое нитрозирование 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 таллированного субстрата перед нитрованием приводит к некоторому возрастанию доли *мета*-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 *о* : *м* : *п* = 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 *о* : *м* : *п* = 42,5 : 2,0 : 55,5 при общем выходе 11% [55].

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

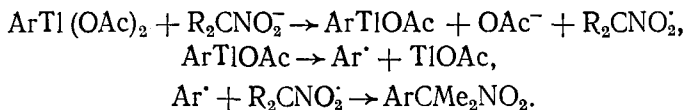


Для  $\text{Ar}-n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  установлено, что нитрогруппа вступает на место атома таллия, следов *о*- и *м*-нитротолуола не обнаружено. В отличие от реакций галоген- [58] и псевдогалогендеталлирования [50, 53] (схема 7) замена таллия на нитрогруппу не идет в таких органических 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  $\text{C}-\text{Tl}$ , а затем следует атака  $\text{NO}_2^-$  по схеме, предложенной для арилпалладиевых 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:

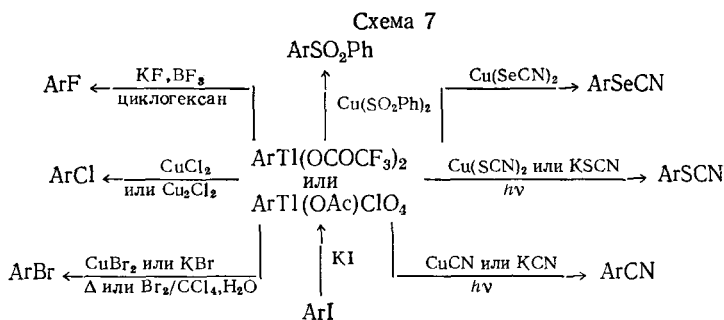


Выходы продуктов составляют 60—70%. В отсутствие облучения образуется до 20% арилталлийдиацетата.

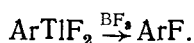
Радикальное расщепление связи  $\text{C}-\text{Tl}$  при УФ-облучении является характерной особенностью арилталлиевых соединений. Так, при облучении взвеси арилталлий-бис-трифторацетатов в водном аммиаке образуются ароматические амины [61]. Способ получения анилина и фенола предложен в работе [62]. Сущность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



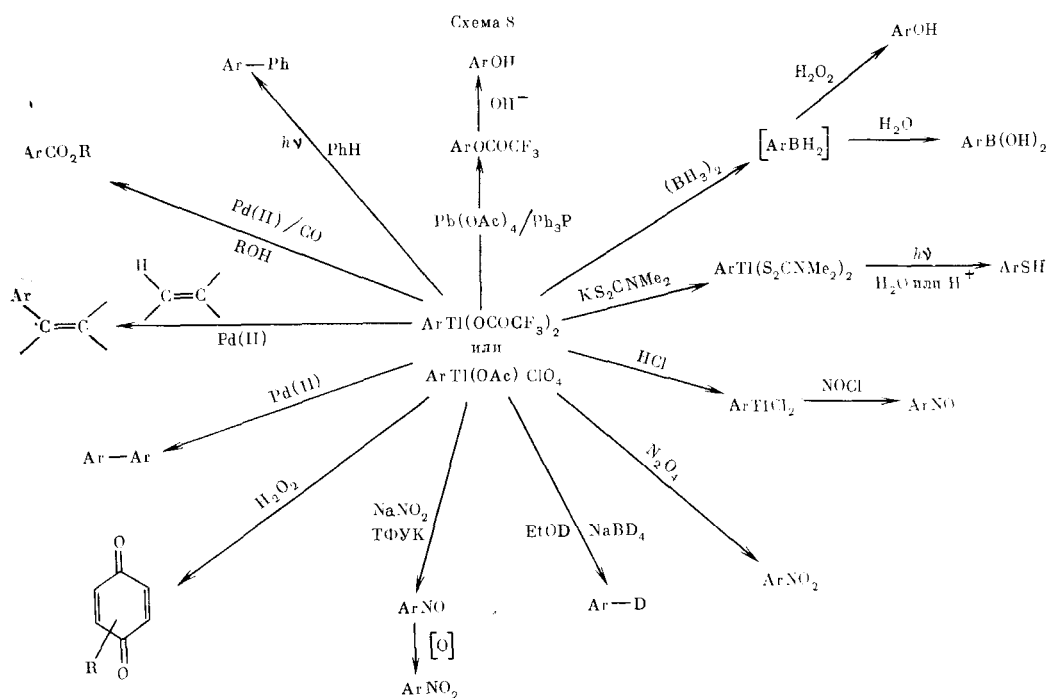
лированного арена в водной или органической среде с нуклеофилом ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), в результате которой образуются продукты нуклеофильного замещения таллия. Реакции проводили при относительно невысоких температурах ( $200^\circ\text{C}$ ) в стальных реакторах в присутствии промотирующих 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.



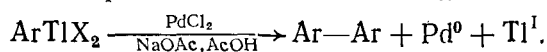
Фотолиз арилталлий-*бис*-N,N-диметилдитиокарбаматов [61] приводит к тиофенолам, в то время как арилталлийдифториды устойчивы в условиях фотолиза и пиролиза [63]. Осуществлен синтез фтораренов (с выходом 40—90%) при кипячении арилталлийдифторидов с сухим  $\text{BF}_3$  в циклогексане (схема 7) [63]:



Широкое распространение в органическом синтезе в последнее время получили реакции арилталлиевых субстратов с солями Pd.



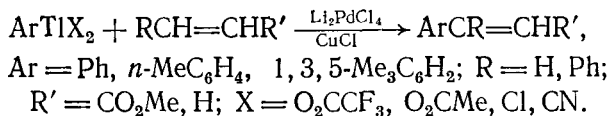
Взаимодействие моноарилталлиевых солей с хлоридом Pd(II) приводит к получению биариллов с выходами 40—60%:



Кроме биарилов, в качестве побочных продуктов были зафиксированы

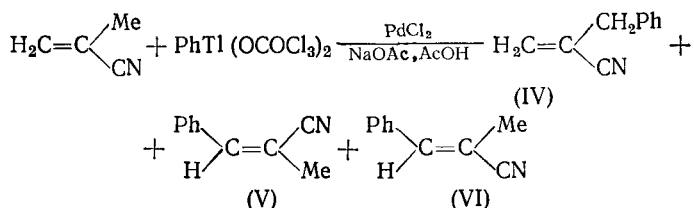
ArH и ArX. Авторы показали, что природа X не оказывает существенного влияния на выход биариллов, исключая случай, когда X=Cl, Ar=Ph, где выход хлорбензола составляет 30%.

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



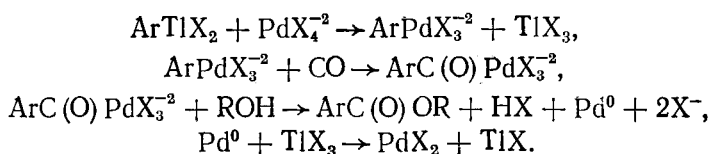
Авторы показали, что Pd(II) может быть использован как в каталитических, так и в эквимолекулярных количествах по отношению к ArTiX<sub>2</sub>. Получающиеся олефины имеют *транс*-конфигурацию.

Реакция фенилталлий-бис-трихлорацетата с PdCl<sub>2</sub> 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 Ti(III)—Pd(II). В работе [66] предложен способ получения аренкарбоновых кислот, заключающийся во взаимодействии арена с трифторацетатом таллия(III) в присутствии каталитических количеств ацетата Pd под давлением Co 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:

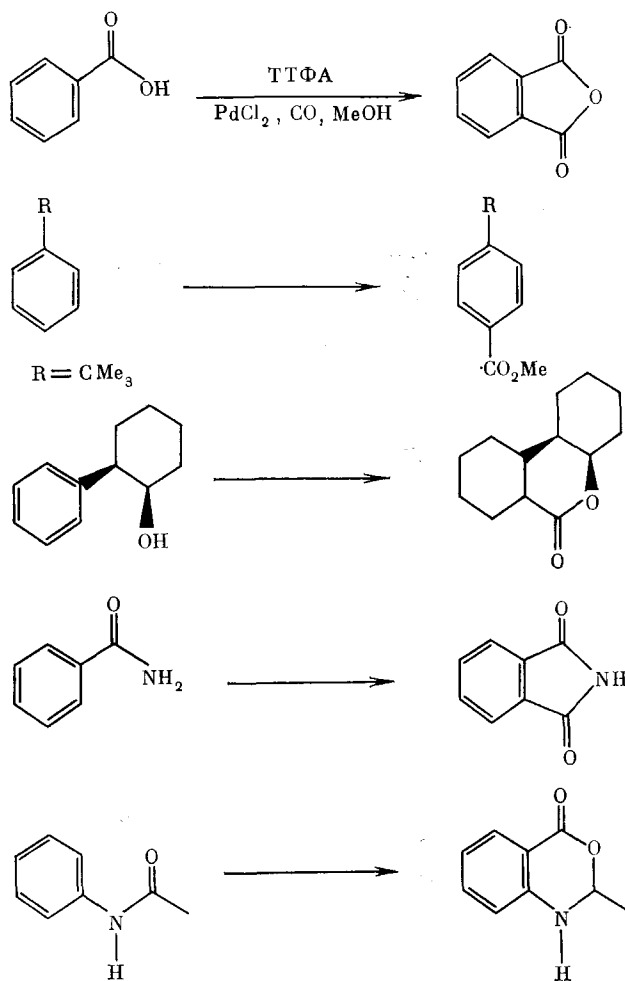


Побочным продуктом данной реакции является бифенил, образование которого подавляется добавками LiCl и MgO. Найдено, что использование 0,1 экв. PdCl<sub>2</sub>, 2 экв. LiCl и 1 экв. MgO обеспечивает выходы продуктов выше 90% (схема 9).

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 субстрат : Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> = 1 : 1. Удачный синтетический прием — добавление 2 экв. Et<sub>3</sub>N и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в реакционную смесь после начала реакции таллированного субстрата с олефином позволяет циклизовать в изокумарин образующиеся побочно *о*-винилбензойные кислоты (схема 10). Используя аналогичный метод, в работе [70] получили изохинолины и индолы (схема

Схема 9

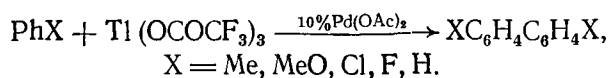


11); описано получение замещенных индолов, содержащих карбонильную группу, связанную с гетероциклическим фрагментом [71].

Окисление таллированных аренов действием H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [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 арилталлиевых производных не образуется. Данные по бромированию аренов и окислению фенолов с участием ТТФА обобщены в обзорах [4, 73].

Авторам работы [74] удалось осуществить синтез 4,4'-замещенных биариллов, используя каталитические добавки Pd(II) при взаимодействии замещенных аренов с ТТФА:

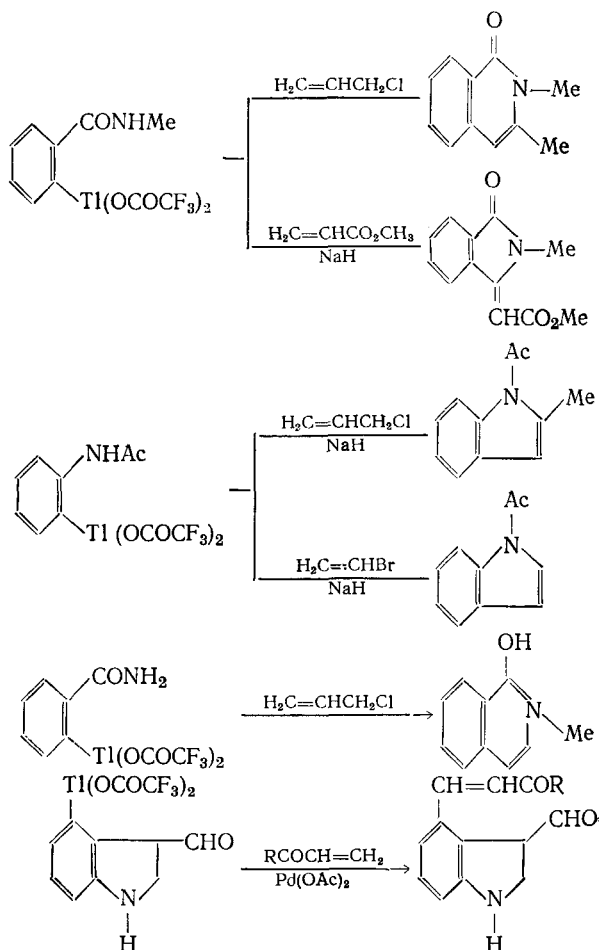


Реакция проходит в мягких условиях, в качестве растворителя используется исходный арен. Позднее [75, 76] было изучено распределение изомеров в реакции сочетания аренов под действием системы ТТФА/Pd(OAc)<sub>2</sub> и на примере образования битолила определены факторы

$$\begin{aligned} \text{ArH} + \text{TiX}_3 &\rightarrow \text{ArTiX}_2 + \text{HX}, \\ \text{Pd}_3(\text{OAc})_6 &\rightleftharpoons 3\text{Pd}(\text{OAc})_2, \\ \text{ArTiX}_2 + \text{Pd}(\text{OAc})_2 &\xrightarrow{\text{медленно}} \text{ArPd}(\text{OAc}) + \text{TiX}_2(\text{OAc}), \\ 2\text{ArPd}(\text{OAc}) &\xrightarrow{\text{быстро}} \text{Ar}-\text{Ar} + \text{Pd}^0 + \text{Pd}(\text{OAc})_2, \\ \text{Pd}^0 + \text{Ti}^{\text{III}} &\xrightarrow{\text{быстро}} \text{Pd}^{\text{II}} + \text{Ti}^{\text{I}}. \end{aligned}$$

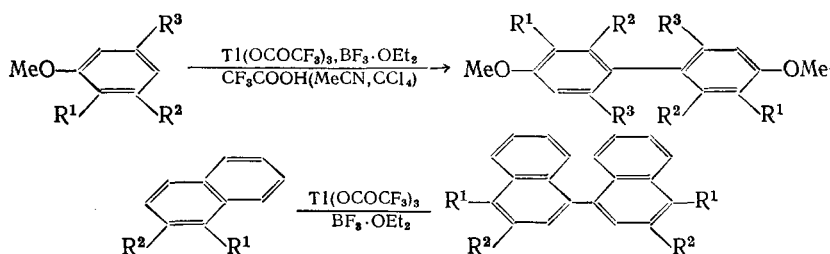
1859

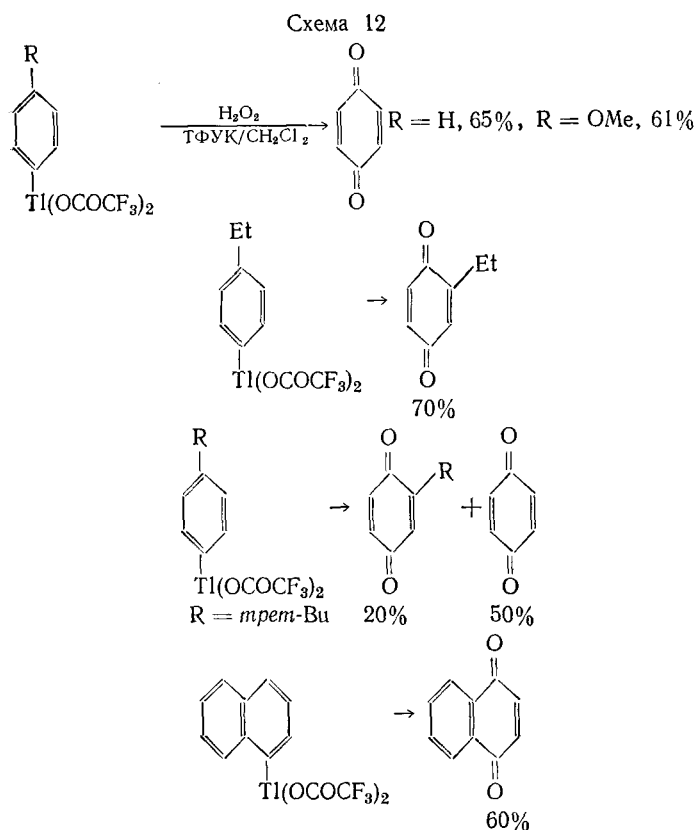
Схема 11



прибавление  $\text{ArMgBr}$  к взвеси  $\text{TiBr}$  в кипящем растворителе при соотношении  $\text{ArMgBr} : \text{TiBr} = 1 : 1,15$ . Реакция осложняется при использовании *o*-замещенного магнийорганического соединения; в этом случае наблюдается дегалогенирование или образование диарилталлийбромида. Данным методом можно осуществить кросс-сочетание арильных радикалов. Так, при взаимодействии смеси фенол- и *n*-анизилмагнийбромидов с  $\text{TiBr}$  приводит к смеси всех возможных биариллов: 4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4\text{Ph}$  (46%),  $\text{PhPh}$  (36%), (4- $\text{MeOC}_6\text{H}_4$ )<sub>2</sub> (18%).

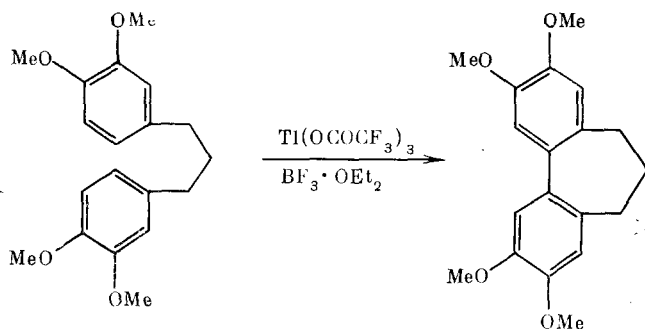
В работе [6] отмечалось, что при кипячении толуола с ацетатом таллия (III) наряду с основным продуктом, *n*-толилталлийдиацетатом, образуется небольшое количество продуктов сочетания — изомерных битоллилов. Реакция аренов, содержащих сильные электронодонорные заместители, с ТТФА в ТФУК,  $\text{CCl}_4$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





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 дурилом. Известно, что гептаметилдифенилметан является продуктом электрохимического окисления дурилола, которое идет через промежуточное образование ароматического катион-радикала [80].

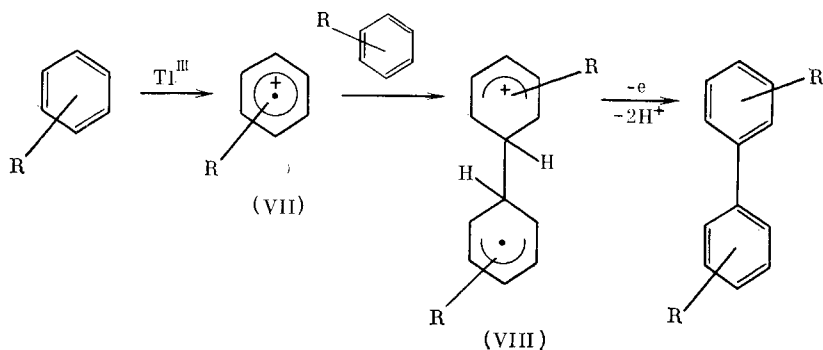
Изучению механизма сочетания аренов под действием ТТФА и дальнейшему синтетическому использованию этого метода посвящена работа [81], в которой предлагается 5 основных способов сочетания аренов:

- 1)  $\text{Tl(OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , комнатная температура;

2)  $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $-40 \div -60^\circ \text{C}$ ; 3)  $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , комнатная температура; 4)  $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ , комнатная температура; 5)  $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ , комнатная температура. Добавки эфира трехфтористого бора существенно влияют на протекание реакции в таких органических растворителях, как  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ , так как в их отсутствие осуществить сочетание в этих растворителях не удастся.

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

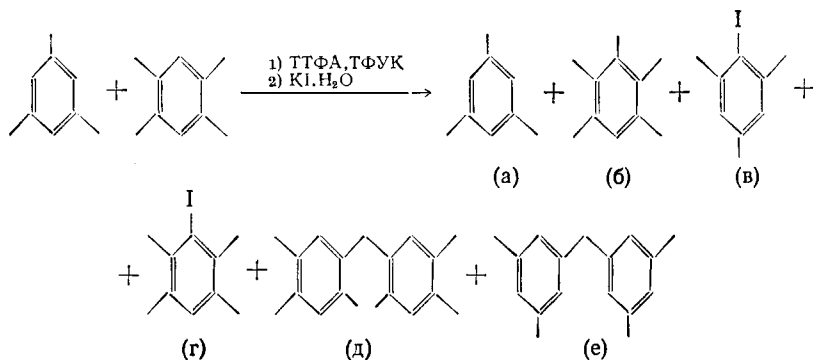
Схема 13



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  $\text{CF}_3\text{COOH}$  как в присутствии добавок  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , так и без них, однако в первом случае идет таллирование ароматического ядра, а во втором — сочетание, приводящее к биарилам; 2) если биарилталлий-бис-трифторацетат являлся промежуточным продуктом в реакции образования биариллов, то следовало бы ожидать, что реакционную способность арена по отношению к  $\text{Ti}(\text{OCOCF}_3)_3$  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 мезитилена 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 мезитилена соответственно.

Схема 14



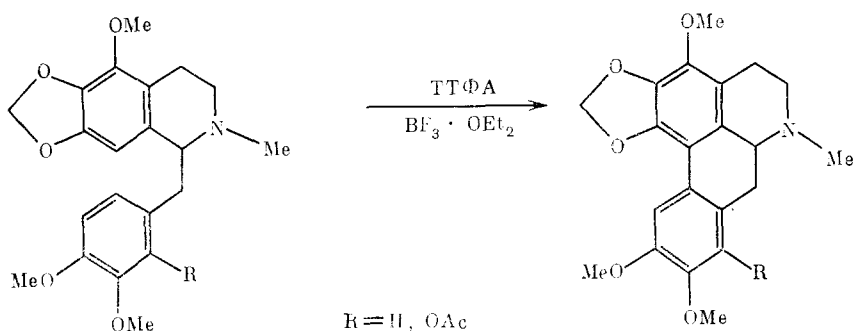
Продолжитель- ность реакции	Выход продуктов, %					
	а	б	в	г	д	е
1 ч *	25,0	33,5	19,0	8,4	13,5	0,3
1 мин **	38,1	52,0	0,3	0	8,5	0,1
1 ч **	36,1	52,0	0	0	11,5	0,1

\* 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 биариллов 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  $\text{C}-\text{Ti}$  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-ацетилнорнантенина,  $(\pm)$ -крезигнина,  $(\pm)$ -О-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 ( $\text{R}=\text{H}$ ) и  $(\pm)$ -ацетоксиоксилонина ( $\text{R}=\text{OAc}$ ) 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 дибензоциклооктадиеновых 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 полиариленовых 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 биариллов, арилиодидов, фенолов [31]:

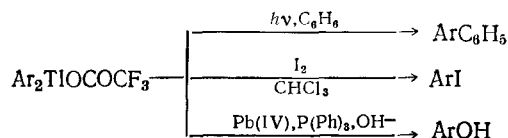
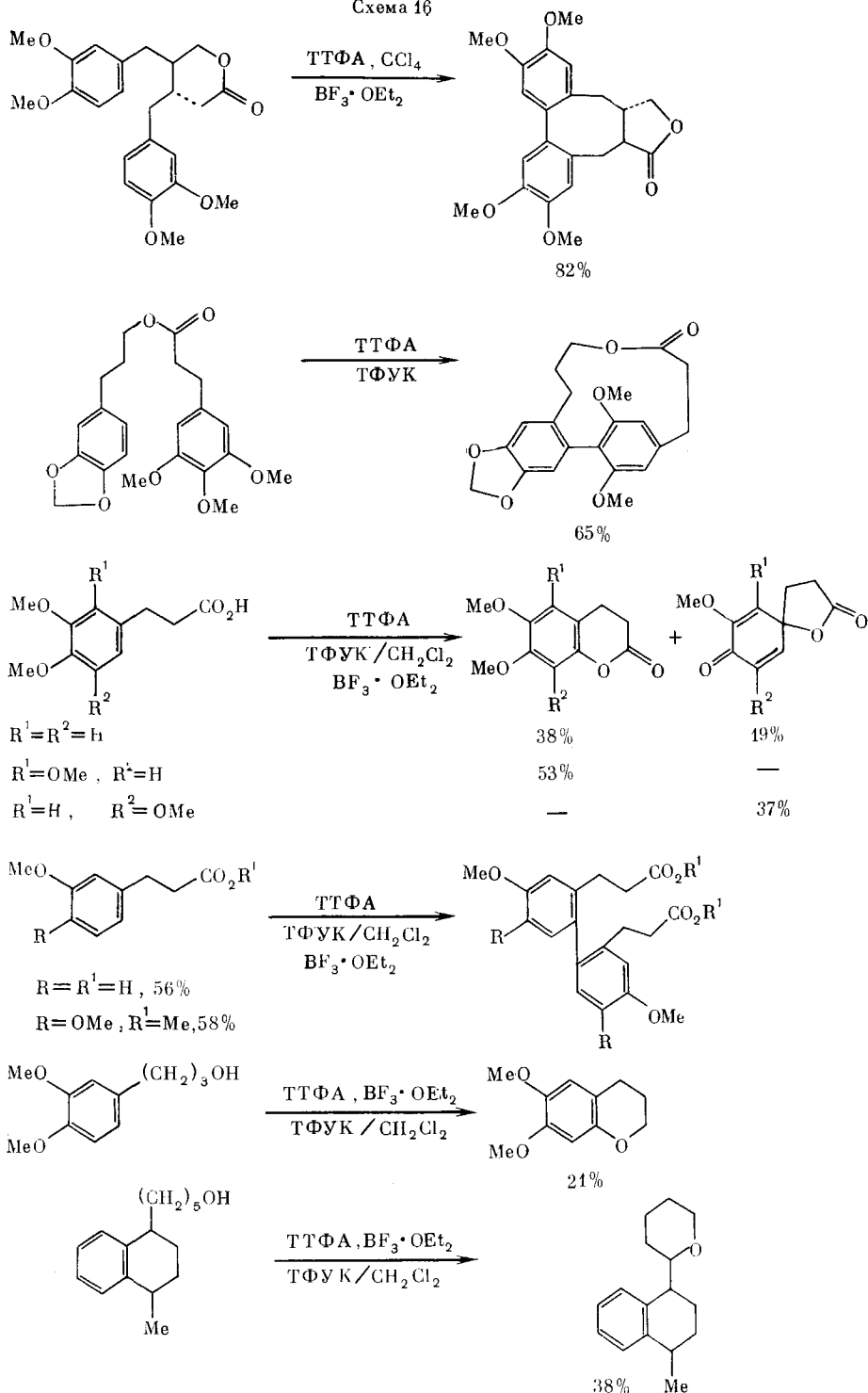




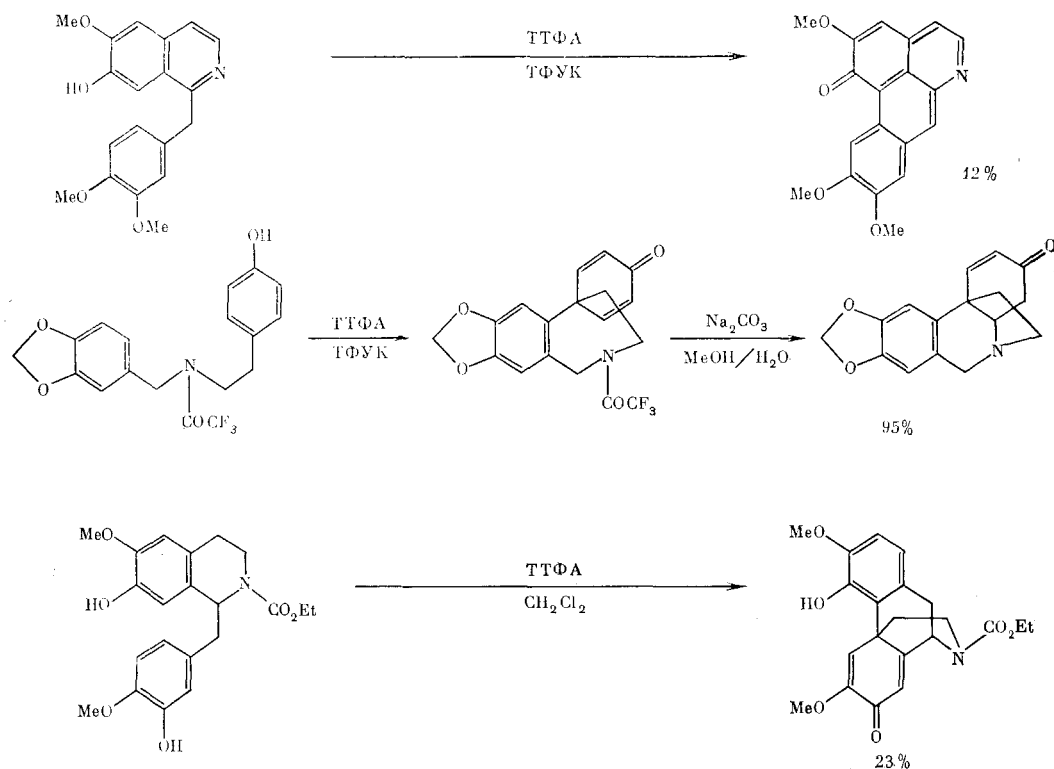
Схема 16



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

Наиболее перспективными и удобными исходными соединениями для использования в органическом синтезе являются производные моноарилталлия  $\text{ArTiX}_2$ . 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.
- Narasumnu 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., Kooman 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.//J. 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., Лспагова Л. А., Кочешков К. А.//Там же. 1977. Т. 47. С. 1551.
- Несмелянов 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. Kurosawa 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. Kootan E. C., Nyugens A. V. et al.//Rec. trav. chim. 1981. V. 100. P. 24.
42. Усятинский 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., Kurosawa H., Okawara R.//J. 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., Atland 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., Danfort 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. Kurosawa 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., Teareck N. J. Пат. 4182915 США/РЖХИМ. 1981. 2Н108.
63. Taylor E. C., Bigham E. C. et al.//J. Org. Chem. 1977. V. 42. P. 362.
64. Uemura S., Ikeda Y., Ishikawa K.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1971. P. 390.
65. Spencer T., Thorpe F. G.//J. Organometal. Chem. 1975. V. 99. P. C8.
66. Van Venroy J. J. Пат. 40946447 США. 1978/С. А. 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.//J. 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., Яцимирский 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., Shamungasandran G.//Tetrahedron. 1964. V. 20. P. 282.
84. Cambie R. C., Dunlop M. G., Rutledge P. S., Woodgate R. C.//Synth. Commun. 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., Basulis D. I.//Tetrahedron Lett. 1981. P. 1175.
88. Schwartz M. A., Rose B. F., Vishnavajjala 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. Commun. 1978. V. 8. P. 245.
93. Kupchan S. M., Liepa A. J.//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., Cuenca T.//J. Organometal. Chem. 1980. V. 194. P. 271.
97. Гунькин И. Ф., Бутин К. П., Белецкая И. П., Реутов О. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 2116.

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