

Химическая функционализация полихлораренов

А.А.Васильев, А.С.Бурукин, С.Г.Злотин

Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 47, факс (499) 135 – 5328

Рассмотрены способы замещения атомов хлора в полихлораренах под действием различных реагентов. Значительное внимание уделено каталитическим методам и выяснению влияния структуры полихлораренов на их реакционную способность.

Библиография — 322 ссылки.

Оглавление

I. Введение	947
II. Реакции с S- и Se-нуклеофилами	948
III. Реакции с N-нуклеофилами	955
IV. Реакции с O-нуклеофилами	959
V. Реакции с F-нуклеофилами	963
VI. Реакции с C-нуклеофилами	965
VII. Реакции каталитического карбонилирования и карбоксилирования	966
VIII. Реакции каталитического C – C-кросс-сочетания	967
IX. Реакции металлизации	971

I. Введение

Долгосрочная стратегия экологической безопасности стран Европейского сообщества предусматривает к 2020 г. прекращение производства и утилизацию опасных для окружающей среды химических веществ. К числу таких веществ относятся, в частности, полихлорированные ароматические соединения (полихлорарены, ПХА). До настоящего времени не решена проблема уничтожения производившихся в промышленных масштабах токсичных ПХА — полихлорбифенилов, инсектицидов первого поколения, а также образующихся при их биоразложении полихлордиоксинов. Для выполнения этой задачи необходима информация о реакционной способности указанных соединений, которая подсказала бы перспективные пути их превращения в экологически безопасные продукты или в вещества с полезными свойствами. На

сегодняшний день достаточно подробно изучены реакции каталитического гидрогенолиза связи C—Cl в ПХА.^{1–8} Однако практическая ценность образующихся при этом соединений, как правило, невелика, поскольку многие продукты гидрогенолиза могут быть получены более простым и дешевым путем. Другие реакции ПХА, содержащих в ароматическом ядре от двух до шести атомов хлора, представлены в литературе в меньшей степени. Среди них следует прежде всего упомянуть процессы восстановительного типа, в том числе реакции металлизации и переноса электрона, а также взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Кроме того, разработка методов образования новых связей C—C и C—гетероатом вместо малореакционноспособных связей C—Cl открывает широкие возможности для переработки ПХА в практически полезные соединения ароматического ряда.

Химические свойства ПХА нередко отличаются от свойств монохлорпроизводных, что обусловлено взаимным влиянием атомов хлора. Полихлорарены характеризуются повышенной кислотностью ароматических протонов и повышенным сродством к электрону. Критерием последнего свойства может служить сдвиг первой полувольты восстановления ($E_{1/2}$) в сторону положительных потенциалов в среднем на 0.2–0.3 В при введении в ароматическое ядро каждого последующего атома хлора.^{9,10} Так, для гексахлорбензола этот параметр равен –1.44 В (относительно насыщенного каломельного электрода), в отличие от монохлораренов, которые восстанавливаются при значениях потенциала, равных разряду фона или близких к ним. В то же время наличие отрицательного заряда на атомах хлора (например, в гексахлорбензоле), небольшая длина связи C—Cl (1.7 Å) и сравнительно большой ван-дер-ваальсов радиус атомов хлора (1.8 Å) затрудняют атаку нуклеофилов на электронодефицитные атомы углерода в ПХА.

А.А.Васильев. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории тонкого органического синтеза ИОХ РАН.

Телефон: (499)135–8961, e-mail: vasiliev@ioc.ac.ru

Область научных интересов: тонкий органический синтез, металло-комплексный катализ, биологически активные соединения.

А.С.Бурукин. Кандидат химических наук, выпускник аспирантуры того же института. Телефон: (916)664–2437, e-mail: scander@inbox.ru

Область научных интересов: органический синтез, металло-комплексный катализ.

С.Г.Злотин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией тонкого органического синтеза, заместитель директора того же института. Телефон: (499)137–1353, e-mail: zlotin@ioc.ac.ru
Область научных интересов: каталитические методы в органическом синтезе, «зеленая» химия, ионные жидкости.

Дата поступления 23 апреля 2007 г.

В настоящем обзоре рассмотрены основные реакции ПХА (содержащих в ароматическом ядре от 2 до 6 атомов хлора), в результате которых происходит замещение атома хлора на другие элементы. К ним относятся:

- 1) реакции нуклеофильного замещения,
- 2) реакции, сопровождающиеся образованием связей C—C через стадию металлизирования ПХА,
- 3) катализируемые переходными металлами реакции кросс-сочетания.

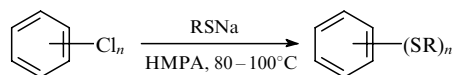
В 1974 г. была опубликована единственная монография¹¹, обобщающая реакции ПХА. В более позднем обзоре¹² рассмотрены реакции перхлоралкиларенов, протекающие с участием боковой алифатической цепи и с сохранением атомов хлора в ароматическом ядре. В главе многотомного издания¹³, посвященной органическим галогенсодержащим соединениям, свойства полигалогенаренов отдельно не рассматриваются. В связи с этим мы сочли целесообразным обсудить в настоящем обзоре работы, опубликованные не только в последнее десятилетие, но и в предыдущие годы. Включение в обзор данных по низкохлорированным аренам обусловлено, в частности, тем, что к экологически опасным веществам относятся диоксины, содержащие по два атома хлора в ядре. Кроме того, некоторые реакции, изученные только на примерах аренов с числом атомов хлора 2 и 3, могут оказаться полезными и для химического модифицирования высокохлорированных ПХА. Поскольку физико-химические свойства и строение полихлораренов подробно освещены в монографии¹¹, ниже представлены лишь различные химические превращения этих соединений.

II. Реакции с S- и Se-нуклеофилами

Ароматические тиолы, сульфиды и их производные находят широкое применение в качестве ускорителей вулканизации каучуков и модификаторов полимерных композиций, а также могут служить полупродуктами в синтезе органических проводников, биологически активных веществ и других соединений с полезными свойствами. Основным способом их получения является реакция нуклеофильного замещения атомов хлора в хлорароматических соединениях под действием серосодержащих нуклеофилов.

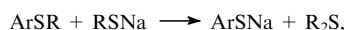
1. Особенности реакций неактивированных полихлораренов с S- и Se-нуклеофилами

В работах^{14–16} описаны реакции полихлорбензолов с алкантиолятами натрия RSNa в гексаметилфосфортриамиде (ГМФТА, HMPA), приводящие к поли(алкилтио)бензолам с высокими выходами.



$n = 2-6$; R = Me, Et, Prⁱ.

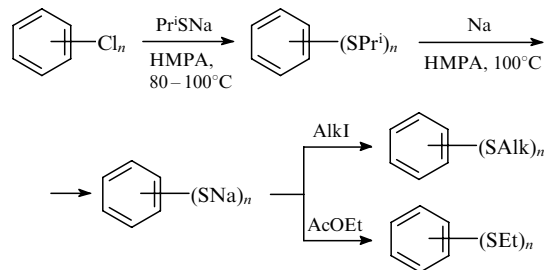
При использовании этан- и особенно метантиолята натрия необходимо тщательно контролировать ход реакции,^{16, 17} поскольку образующиеся на первой стадии алкилтиобензолы могут далее под действием избытка алкантиолята натрия подвергаться дезалкилированию, в результате которого получают аргентиоляты щелочного металла (см. обзор¹⁸).



R = Me, Et.

В качестве серосодержащего реагента удобнее использовать PrⁱSNa. Образующиеся арилизопропилсульфиды в усло-

виях реакции стабильны, но после ее завершения они могут быть превращены в тиофенолы и далее в другие алкиларилсульфиды. Последние получают действием металлического натрия с последующей обработкой смеси алкилирующими агентами (алкилиодидами или сложными эфирами) в том же реакционном сосуде. Изопропильные группы удаляют реакцией с натрием в ГМФТА или пиридине при $\sim 100^\circ\text{C}$.¹⁹



$n = 2-6$.

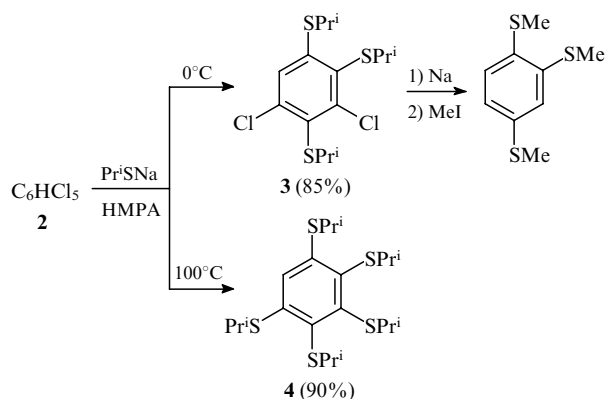
Дихлорбензолы **1a–c**[†] реагируют с алкантиолятами натрия в ГМФТА с образованием бис(алкилтио)аренов и продуктов их превращений.¹⁷ Так, основными продуктами реакции 1,4-дихлорбензола (**1c**) с EtSNa и MeSNa являются соответственно 1,4-бис(этилтио)бензол (85%) и 4-(метилтио)тиофенол (52%). При использовании пропан-2-тиолята натрия S-дезалкилирование не происходит, однако в этом случае образуются смеси моно- и бис(изопропилтио)бензолов. Состав продуктов зависит от количества используемого реагента. Продукты дизамещения преобладают в реакциях PrⁱSNa с 1,3- и 1,4-дихлорбензолами (**1b,c**), а в случае 1,2-изомера **1a** по стерическим причинам даже при избытке тиолята образуется в основном изопропилтио-2-хлорбензол (табл. 1).¹⁵

Таблица 1. Реакции изомерных дихлорбензолов **1a–c** с PrⁱSNa в ГМФТА при 80°C.¹⁵

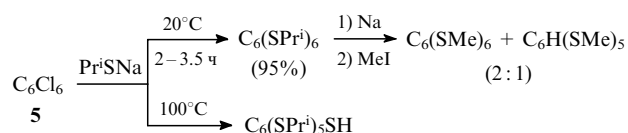
Соединение	Число экв. Pr ⁱ SNa	Время реакции, ч	Продукты	Выход, %
1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1a)	1	0.5	2-ClC ₆ H ₄ SPr ⁱ	92
	3	36	2-ClC ₆ H ₄ SPr ⁱ , 1,2-(Pr ⁱ S) ₂ C ₆ H ₄	68 11
1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1b)	1	0.5	3-ClC ₆ H ₄ SPr ⁱ	60
	3	36	1,3-(Pr ⁱ S) ₂ C ₆ H ₄ , 1,3-(Pr ⁱ S) ₂ C ₆ H ₄	5 56
1,4-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1c)	1	0.5	4-ClC ₆ H ₄ SPr ⁱ	72
	3	4	1,4-(Pr ⁱ S) ₂ C ₆ H ₄ , 1,4-(Pr ⁱ S) ₂ C ₆ H ₄	7 96

С тиолят-анионами реагируют и более высокохлорированные арены.^{14, 17} Так, взаимодействием изомерных три- и тетрахлорбензолов с избытком PrⁱSNa в ГМФТА при 100°C получены продукты исчерпывающего замещения атомов хлора (выходы до 95%).¹⁹ В случае пентахлорбензола (**2**) глубину протекания реакции можно регулировать температурой: при 0°C образуется продукт замещения трех (соединение **3**), при 100°C — пяти атомов хлора (соединение **4**). Следует отметить, что при удалении изопропильных групп в дихлорарене **3** под действием металлического натрия параллельно протекает восстановление связей C—Cl.

[†] Здесь и далее изомерные ПХА имеют одинаковый номер, но разные буквенные обозначения.



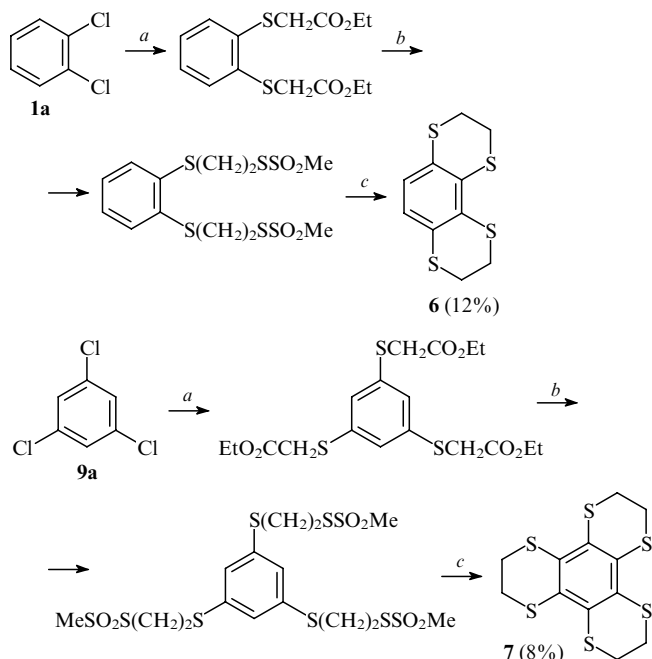
Продукт исчерпывающего замещения атомов хлора в гексахлорбензоле (**5**) на группу Pr^iS получается уже при комнатной температуре.^{17, 20} Повышение температуры реакции до 100°C приводит к отщеплению одной изопропильной группы и образованию пентакис(изопропилтио)тиофенола. Взаимодействие $\text{C}_6(\text{SPr}^i)_6$ с металлическим натрием сопровождается замещением одной серосодержащей группы на атом водорода.¹⁴



Реакцией гексахлорбензола (**5**) с PhCH_2SNa синтезирован гексакис(бензилтио)бензол, бензильные группы в котором можно удалить действием натрия в жидком аммиаке.²¹

Следует отметить, что соединения типа $\text{C}_6(\text{Salk})_6$ образуются при замещении атомов хлора только в гексахлорбензоле (**5**). Попытки их получения взаимодействием меркаптидов меди с тетра-, пента- и гексабромбензолами оказались безуспешными.^{17, 22}

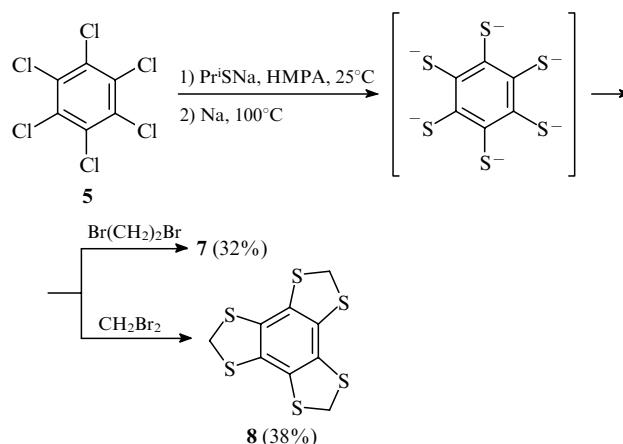
Полихлорарены были использованы в качестве исходных соединений для синтеза конденсированных гетероциклов с фрагментами 1,4-дитиана (**6**, **7**) и 1,3-дитиолана (**8**).²⁰



a — 1) Pr^iSNa , HMPA, 25°C , 2 ч; 2) Na, 100°C , 2 ч; 3) $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, 50°C , 2 ч; b — 1) LiAlH_4 , THF; 2) SOCl_2 , PhH, 2 ч; 3) MeSO_2SK , EtOH, 18 ч; c — AlCl_3 , MeNO_2 .

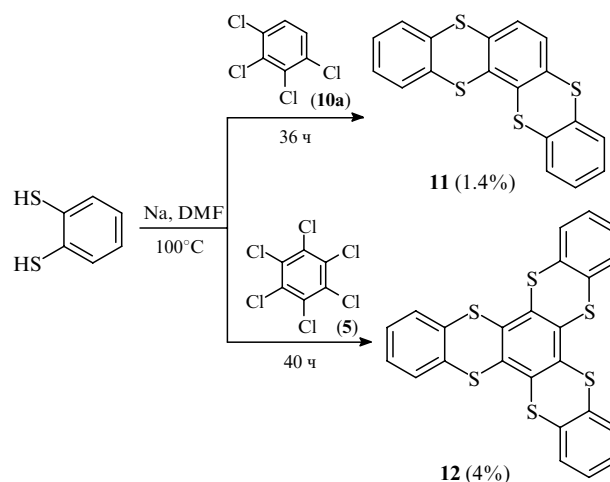
Предложено два подхода к получению этих продуктов. Первый включает замещение атомов хлора в 1,2-дихлорбензоле (**1a**) и 1,3,5-трихлорбензоле (**9a**) на изопропилтиогруппу и превращение образующихся соединений в целевые гетероциклы в 6 экспериментальных стадий. В результате многостадийного процесса соединения **6** и **7** получаются с низкими выходами (12 и 8% соответственно в расчете на исходные хлорарены).

Второй, более эффективный подход состоит в обработке образующегося *in situ* гексатиолята дибромалканами.²⁰ При этом продукты **7** и **8** были синтезированы в две стадии с удовлетворительными выходами.

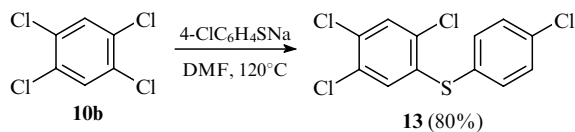


Нуклеофильное замещение атомов хлора на серу проводили и в других растворителях, например в ДМФА,^{23–26} метаноле²⁷ и др. В качестве реагентов использовали не только алкантиоляты, но и арентиоляты щелочных металлов, обладающие более слабыми нуклеофильными свойствами. В работах^{28, 29} рассмотрены реакции 1,3- и 1,4-дихлорбензолов (**1b, c**) с тиофенолятом калия в ДМФА, диметилацетамиде (ДМАА), *N*-метилпирролидоне (NMP), диглиме и этиленгликоле. Как правило, в этих реакциях замещению подвергаются оба атома хлора. Наилучшие результаты (высокий выход продуктов) получены в ДМАА и NMP, в то время как в диглиме и этиленгликоле реакции практически не идут. Такие растворители, как вода и толуол, применяли в основном в сочетании с катализаторами межфазного переноса (см. ниже).

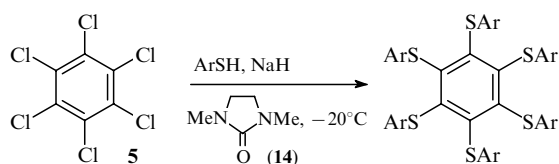
Замещением атомов хлора в 1,2,3,4-тетрахлор- (**10a**) и гексахлорбензоле (**5**) на дианион 1,2-димеркаптобензола получены полициклические дитианы **11** и **12**, однако их выходы не превышали 4%.²⁴



Реакция 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) с избытком $4\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{SNa}$ в ДМФА при 120°C приводит лишь к продукту монозамещения **13**, вероятно, из-за недостаточно высокой нуклеофильности 4-хлорбензолтиолят-аниона.³⁰

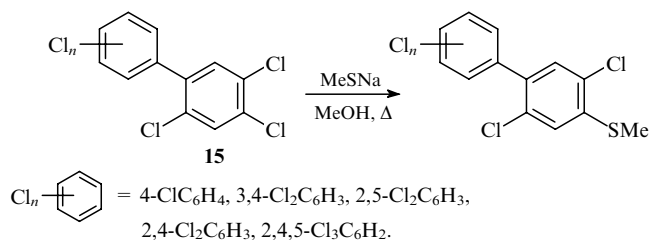


Тиофеноляты натрия (получаемые из тиофенолов и NaH) реагируют с 1,2,4-трихлорбензолом (**9b**) в 1,2-диметоксиэтаноле, образуя продукт исчерпывающего замещения с выходом 94%.³¹ В этих же условиях из гексахлорбензола (**5**) был получен гексакис(фенилтио)бензол. Хорошим растворителем для подобных реакций является 1,3-диметилимидазолин-2-он (**14**), в котором реакция протекает при комнатной температуре и дает гексакис(арилтио)бензолы с высокими выходами.^{32,33}



Ar = Ph (96%), 4-MeC₆H₄ (91%), 4-Bu^tC₆H₄ (76%),
4-BrC₆H₄ (48%), 2-нафтил (72%).

Наряду с мономерными ПХА в реакцию с S-нуклеофилами вступают и соединения, содержащие несколько ароматических колец. В полихлорбифенилах **15** обычно замещается один атом хлора в положении 4.²⁷



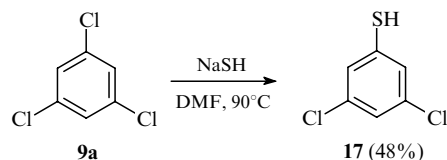
Продукт замещения двух атомов хлора (в положениях 4 и 4') зафиксирован только в случае симметричного 2,2',4,4',5,5'-гексахлорбифенила.

В октачлорнафталине (**16**) все атомы хлора можно заместить серосодержащими группами в ДМФА при комнатной температуре.³⁴

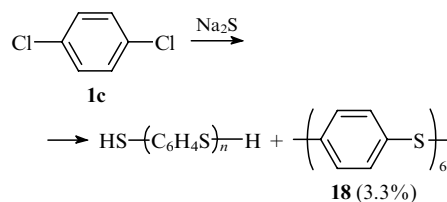


R = Et (69%), Buⁿ (74%), PhCH₂ (Bn) (73%), cyclo-C₆H₁₁ (Cy) (48%);
Ph (66%), 4-ClC₆H₄ (83%), 4-BrC₆H₄ (46%), 2-MeSC₆H₄ (66%),
бензотиазол-2-ил (48%).

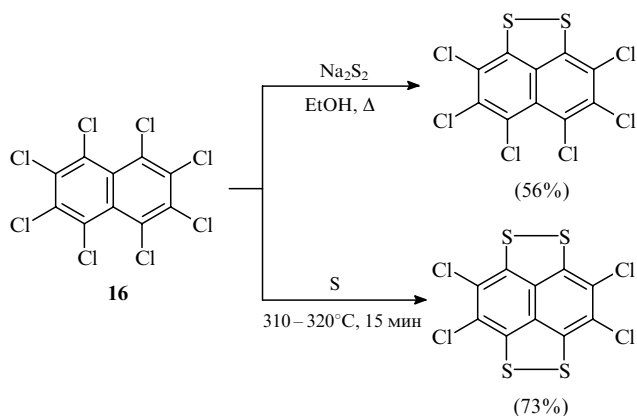
Кроме алкан- и арендиолятов, в реакции с ПХА вводили и другие серосодержащие нуклеофилы, в том числе сероводород, сульфиды металлов, производные изотиомочевины, гетероциклические тионы, диметилсульфоксид, сероуглерод, диалкилсульфиды.^{30,35–39} Так, взаимодействием 1,3,5-трихлорбензола (**9a**) с гидросульфидом натрия был получен 3,5-дихлортиофенол (**17**).³⁰



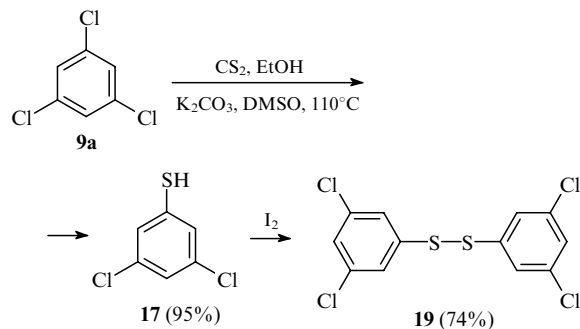
Реакция 1,4-дихлорбензола (**1c**) с Na₂S в NMP имеет промышленное значение как способ получения поли(1,4-фениленсульфида). При проведении процесса в NMP из низкомолекулярных фракций было выделено небольшое количество макроциклического гексамера **18**.³⁹



При кипячении октачлорнафталина (**16**) с Na₂S₂ в этаноле атомы хлора в положениях 1 и 8 замещаются на дисульфидный фрагмент.⁴⁰ Сплавление соединения **16** с элементарной серой при $310\text{--}320^\circ\text{C}$ в атмосфере азота позволяет ввести в молекулу два дисульфидных мостика.

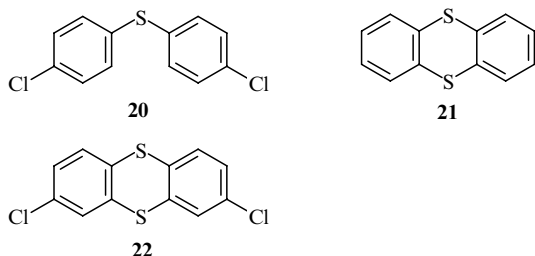


В качестве S-нуклеофила можно использовать сероуглерод.⁴¹ Окислением продукта реакции — 2,4-дихлортиофенола (**17**) — был получен соответствующий дисульфид **19**. Аналогичным путем при действии системы реагентов CS₂–Bu^tOK–DMSO на гексахлорбензол (**5**) при 110°C был получен пентахлортиофенол (выход 72%).



Атом хлора в хлораренах замещается на атом серы и под действием сероводорода в газовой фазе в проточном реакторе при температурах $500\text{--}700^\circ\text{C}$.^{35,36} В результате реакции

образуется сложная смесь продуктов, состоящая в основном из тиофенолов и диарилсульфидов, происходит также частичное дегалогенирование аренов. 1,4-Дихлорбензол (**1c**) вступает в такую реакцию гораздо легче, чем хлорбензол: выходы 4-хлортиофенола и бис(4-хлорфенил)сульфида (**20**) достигают соответственно 15 и 56%. Из 1,2-дихлорбензола (**1a**) в указанных условиях образуется 2-хлортиофенол (30%) и тиантрен **21** (61%), из 1,2,4-трихлорбензола (**9b**) — дихлортиофенол (15–56%) и 2,7-дихлортиантрен **22** (26–45%).



Источником серы в высокотемпературных условиях могут служить также диалкилсульфиды и диалкилдисульфиды. 1,4-Дихлорбензол (**1c**) взаимодействует с диэтилдисульфидом с образованием смеси 4-хлортиофенола (55%), бис(4-хлорфенил)сульфида (16%), бензола (9%) и тиофена (14%).³⁸ По мнению авторов, в ходе реакции происходит термический распад диалкилдисульфидов с элиминированием сероводорода, который и вступает в реакцию с ПХА. Использование диалкилдисульфидов целесообразно при получении тиофенолов, а сероводорода — при получении диарилсульфидов.^{35, 36, 38}

Описано⁴² замещение атома хлора в ПХА под действием тиомочевины в условиях электровосстановления в жидком аммиаке (–40°C, добавки KBr, Bu^oOK). Реакция приводит к смеси серосодержащих продуктов — ArSH, ArSSAr и ArSAr. Предполагается, что процесс идет по ион-радикальному механизму S_{RN}1.

Реакции селенирования ПХА изучены значительно меньше. Например, взаимодействие ПХА с метанселенолятом лития дает арилметилселениды,⁴³ которые легко деметилируются избытком метанселенолята (аналогично метантиолятам). Образующиеся аренселеноляты далее можно алкилировать алкилиодидами до алкиларилселенидов **23**.⁴⁴ Некоторые примеры таких продуктов приведены в табл. 2.

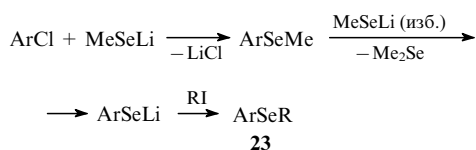
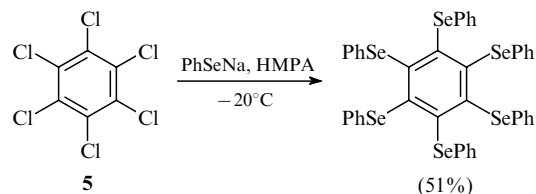


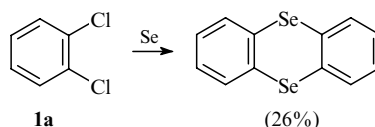
Таблица 2. Реакции изомерных дихлорбензолов **1a** — с метанселенолятом лития (4 экв. MeSeLi, ДМФА, 120°C) с последующим алкилированием RI.⁴³

Соединение	Время, ч	R	Продукты 23	Выход, %
1,2-C ₆ H ₄ Cl ₂ (1a)	16	Me	2-ClC ₆ H ₄ SeMe	87
1,3-C ₆ H ₄ Cl ₂ (1b)	8	Me	3-ClC ₆ H ₄ SeMe	86
1,4-C ₆ H ₄ Cl ₂ (1c)	8	Me	4-ClC ₆ H ₄ SeMe	72
	8	Et	4-ClC ₆ H ₄ SeEt	81
	8	Pr ⁱ	4-ClC ₆ H ₄ SePr ⁱ	76

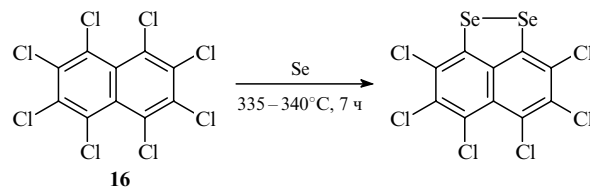
Реакция гексахлорбензола (**5**) с бензолселенолятом натрия в ГМФТА протекает при комнатной температуре и дает гексакис(фенилселено)бензол.³²



Взаимодействие 1,2-дихлорбензола (**1a**) с элементарным селеном дает с умеренным выходом 9,10-диселена-9,10-дигидроантрацен.⁴⁵



Сплавлением перхлорнафталина (**16**) с селеном при 335–340°C в инертной атмосфере получен гетероцикл, содержащий диселенидный мостик, который связывает положения 1 и 8 нафталинового фрагмента.⁴⁰

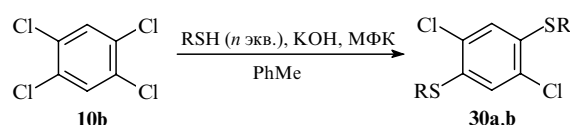


2. Реакции активированных полихлораренов с S-нуклеофилами

Реакции ПХА, имеющих электроноакцепторные группы в *орто*- или *пара*-положениях по отношению к атомам хлора, обычно протекают в более мягких условиях, в ряде случаев при комнатной и более низких температурах. Сведения об образовании продуктов реакций активированных ПХА, в том числе соединений **24–29**, с S-нуклеофилами приведены в табл. 3.

3. Взаимодействие полихлораренов с S-нуклеофилами в условиях межфазного катализа

Одним из способов ускорения реакций ПХА с S-нуклеофилами является применение межфазных катализаторов (МФК). В качестве МФК использовали краун-эфиры, аммониевые и фосфониевые соли.^{65, 66} Таким образом удалось провести реакцию 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) с системой алкантиол – KOH в толуоле, которая в отсутствие катализа не идет (табл. 4).⁶⁷ В результате образуются 1,4-диалкилтио-2,5-дихлорбензолы (**30a, b**). Наиболее высокий выход продуктов достигнут при использовании в качестве катализатора бромиды додецилтрициклогексилфосфония. 1,3,5- и 1,2,4-Трихлорбензолы (**9a, b**) вступают в реакцию с алкантиолами в присутствии МФК при более высоких температурах.



R = n-C₇H₁₅ (**a**), n-C₁₂H₂₅ (**b**).

Реакции дихлорбензолов требуют еще более жестких условий (110°C).⁶⁸ Реакционная способность соединений уменьшается в следующем ряду: 1,2-изомер (**1a**) > 1,3-изомер (**1b**) > 1,4-изомер (**1c**), а активность нуклеофилов — в ряду первичные тиолы > третичные тиолы > тиофенолы (табл. 5).

Таблица 3. Реакции полихлораренов, содержащих электроноакцепторные группы, с S-нуклеофилами.

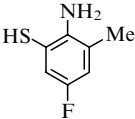
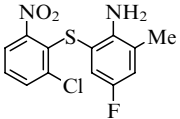
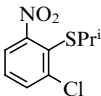
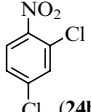
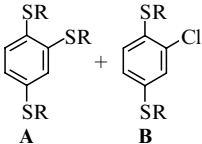
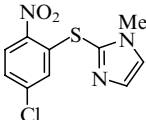
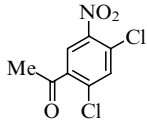
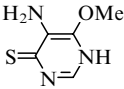
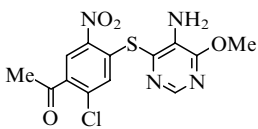
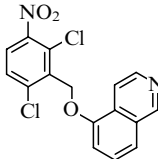
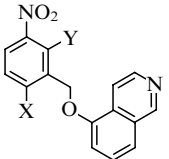
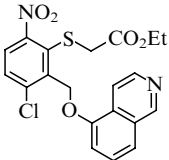
Соединение	S-Нуклеофил	Условия реакции	Продукты	Выход, %	Ссылки
 (24a)		AcONa, EtOH, Δ		85	46
	Pr ⁱ SH	H ₂ O – органический растворитель, Bu ₄ NBr, 65°C		97	47
 (24b)	RSNa (R = Et, Bu ^t)	HMPA, 80°C	 A B	R = Et: A (65%); R = Bu ^t : A (21%) + B (42%)	48
		—		99	49
		KOH, MeOH		67	50
	MeSNa	DMF, 0°C		60 (X = Y = SMe) 24 (X = SMe, Y = Me) 7 (X = Me, Y = SMe)	51
	HSCH ₂ CO ₂ Et	Et ₃ N, DMF, 0°C		60	51

Таблица 3 (продолжение).

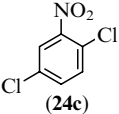
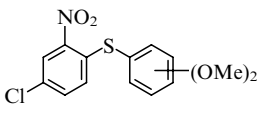
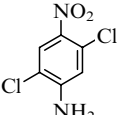
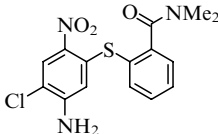
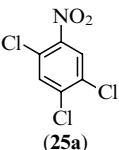
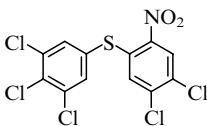
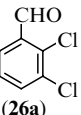
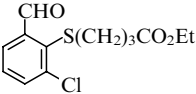
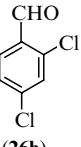
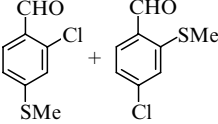
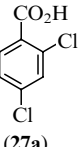
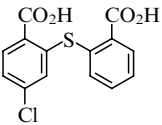
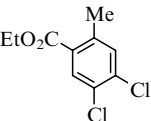
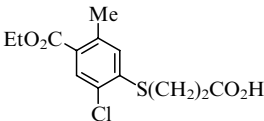
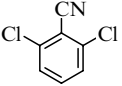
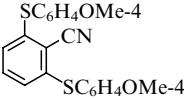
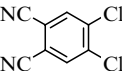
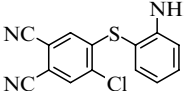
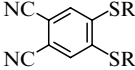
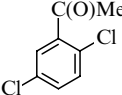
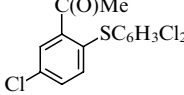
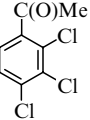
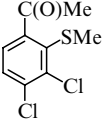
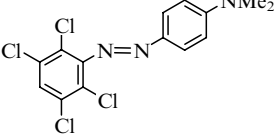
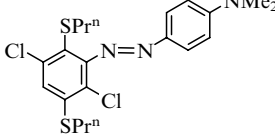
Соединение	S-Нуклеофил	Условия реакции	Продукты	Выход, %	Ссылки
 (24c)	2,5-, 2,4- и 3,5-(MeO) ₂ C ₆ H ₃ SH	—		91 – 99	52
 	2-HSC ₆ H ₄ C(O)NMe ₂	K ₂ CO ₃ , DMF, Δ		75	53
 (25a)	1,2,3-Cl ₃ C ₆ H ₂ SH	AcONa, EtOH, Δ		6 (см. ^a)	54
 (26a)	HS(CH ₂) ₃ CO ₂ Et	K ₂ CO ₃ , DMF, 20°C		70	55
 (26b)	См. ^b	KF, DMSO, сульфолан, 180°C		71	56
 (27a)	2-HSC ₆ H ₄ CO ₂ H	K ₂ CO ₃ , PhCH ₂ OH, Cu, 110°C		70	57
	HS(CH ₂) ₂ CO ₂ H	K ₂ CO ₃ , DMF, 120 – 125°C		60	58

Таблица 3 (окончание).

Соединение	S-Нуклеофил	Условия реакции	Продукты	Выход, %	Ссылки
 (28a)	4-MeOC ₆ H ₄ SH	1) Bu ^t OK, DMSO 2) MeCN, Δ		9	59
	2-RNHC ₆ H ₄ NSH (R = Alk)	K ₂ CO ₃ , THF		—	60
	RSH (R = Pr ⁿ , Ph)	K ₂ CO ₃ , DMSO, 90°C		51 (R = Pr ⁿ), 55 (R = Ph)	61
 (29)	2,5- и 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ SH	K ₂ CO ₃ , Cu, 125–155°C		37–77	62
	MeSNa	THF, 25°C		82–94	63
	Pr ⁿ SH	NaH, DMSO, 120°C		—	64

Примечание. Прочерк означает, что условия реакции или выходы в статье не приведены. ^a Указан выход продукта восстановления до соответствующего амина. ^b В качестве реагента использован MeS[–], генерируемый *in situ* из DMSO.

Таблица 4. Реакции полихлораренов **9a,b** и **10b** с тиолами (RSH) в условиях межфазного катализа.⁶⁷

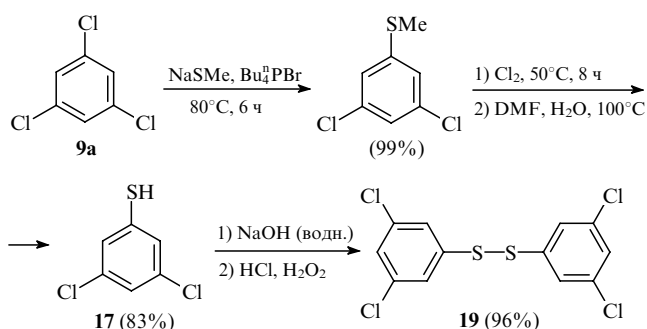
Соединение	R	Число экв. <i>n</i>	МФК	Время, ч	Температура, С°	Продукт	Выход, %
1,2,4,5-Cl ₄ C ₆ H ₂ (10b)	n-C ₇ H ₁₅	3	18-Crown-6	2	25	30a	70
			PEG-300 ^a	2	25	30a	62
			n-C ₁₂ H ₂₅ PCy ₃ Br	2	25	30a	99
	n-C ₁₂ H ₂₅	3	—	24	50	—	—
			Bu ₄ NBr	24	25	—	—
			Bu ₄ PBr	2	25	30b	78
1,3,5-Cl ₃ C ₆ H ₃ (9a)	Pr ⁱ	0.3	Bu ₄ NBr ^b	5.5	140	См. ^c	85
1,2,4-Cl ₃ C ₆ H ₃ (9b)	n-C ₇ H ₁₅	1.5	n-C ₁₂ H ₂₅ PCy ₃ Br	3	50	См. ^c	93
	n-C ₇ H ₁₅	1.5	n-C ₁₂ H ₂₅ PCy ₃ Br	3	50	См. ^d	92

^a PEG — полиэтиленгликоль (ПЭГ); ^b использован водный NaOH (см.⁶⁶); ^c образуется 3,5-Cl₂C₆H₃SR; ^d 2,5-Cl₂C₆H₃SR.

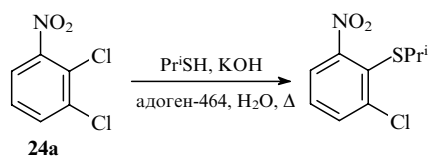
Таблица 5. Взаимодействие изомерных дихлорбензолов **1a–c** с тиолами в условиях межфазного катализа (110°C, 60%-ный KOH, дициклогексано-18-краун-6-эфир).⁶⁸

Соединение	Тиол	Время, ч	Состав продуктов замещения (по данным ГЖХ), %		Выход выделенного продукта монозамещения, %
			моно-	ди-	
1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1a)	Pr ⁱ SH	16	93	0	89
	Bu ⁿ SH	14	92	5	88
	Bu ⁱ SH	75	94	0	84
1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1b)	Pr ⁱ SH	24	86	6	79
	Bu ⁿ SH	24	87	6	81
	Bu ⁱ SH	125	86	12	73
1,4-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1c)	Pr ⁱ SH	150	54	35	43
	Bu ⁿ SH	90	76	14	65
	Bu ⁱ SH	250	31	53	27

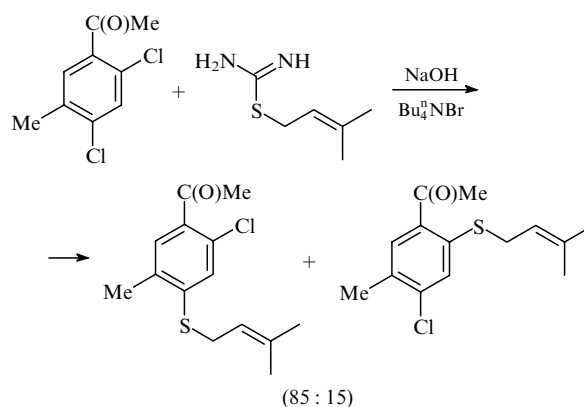
Реакция метантиолята натрия с дихлор- и трихлорбензолами в присутствии бромиды тетрабутилфосфония протекает с замещением одного атома хлора. Образующиеся (метилтио)хлорбензолы далее превращали в соответствующие дисульфиды посредством деметилирования и окисления, например:⁶⁵



Взаимодействием 2,3-дихлорнитробензола (**24a**) с системой PrⁱSH – KOH в воде в присутствии МФК — четвертичной аммониевой соли адоген-464 — с количественным выходом синтезирован 2-изопропилтио-3-хлорнитробензол.⁶⁹



Описана⁷⁰ катализируемая Bu₄NBr реакция 2,4-дихлор-5-метилацетофенона с *S*-пренилизотиомочевинной, позволяющая вводить в ароматическое ядро пренилтиогруппу.

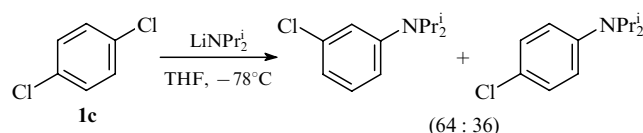


III. Реакции с N-нуклеофилами

Амины заметно менее активны, чем S-нуклеофилы, поэтому их реакции с ПХА проводят в более жестких условиях или используют катализаторы. В ряде случаев в качестве аминующих агентов применяют амиды металлов.

1. Аминирование неактивированных полихлораренов

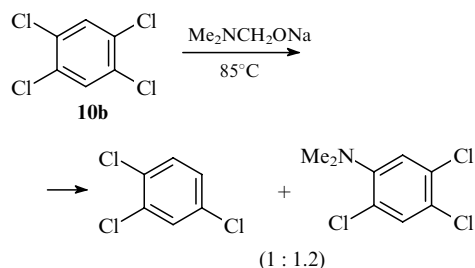
Реакция 1,4-дихлорбензола (**1c**) с диизопропиламин лития при –78°C приводит к смеси изомерных продуктов аминирования,⁷¹ среди которых преобладает *N,N*-диизопропил-3-хлоранилин. Этот факт можно объяснить протеканием процесса через стадию образования 4-хлордегидробензола.



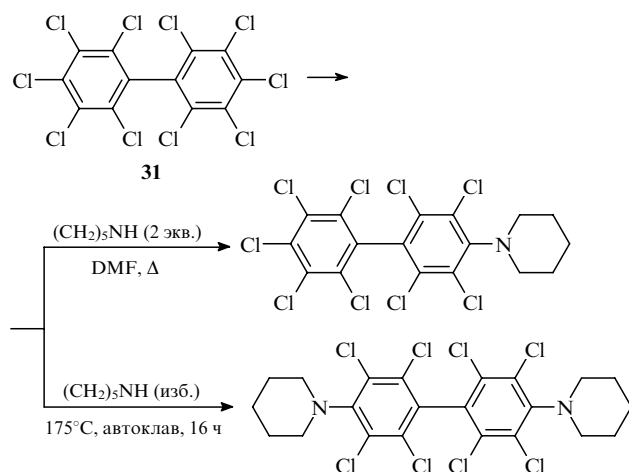
В результате реакции избытка 1,2-дихлорбензола (**1a**) с дифениламин и KOH в присутствии диметилового эфира полиэтиленгликоля при 160–165°C получен *N,N*-дифенил-*N*-(3-хлорфенил)амин (выход 53%),⁷² что также свидетельствует в пользу промежуточного образования 3-хлордегидробензола. Взаимодействием 1,3,5-трихлорбензола (**9a**) с гидразингидратом при 180–200°C в пиридине синтезирован 3,5-дихлорфенилгидразин (выход 60–82%).⁷³

1,2,4,5-Тетрахлорбензол (**10b**) реагирует с Me₂NCH₂ONa — сильным восстанавливающим агентом, получаемым из NaBH₄ и ДМФА в присутствии Cr₂TiCl₂ (Cr = η-C₅H₅). При полной конверсии исходного соединения

(по данным ГЖХ) наряду с продуктом восстановления образуется *N,N*-диметил-2,4,5-трихлоранилин.⁷⁴

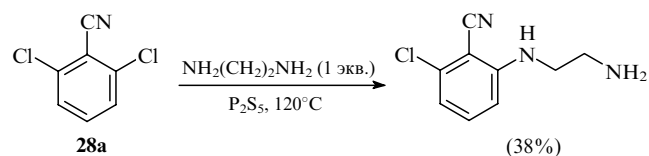


При взаимодействии пиперидина с декахлорбифенилом (**31**) замещается один или два атома хлора.⁷⁵ Глубина превращения зависит от условий проведения реакции: при кипячении в ДМФА образуется продукт монозамещения в положение 4, а при длительном нагревании с избытком пиперидина в автоклаве — 4,4'-дизамещенный продукт.

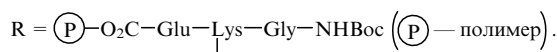
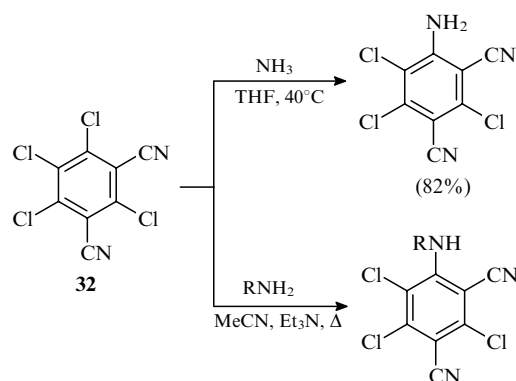


2. Влияние заместителя на реакционную способность и регионарность реакций аминирования полихлораренов

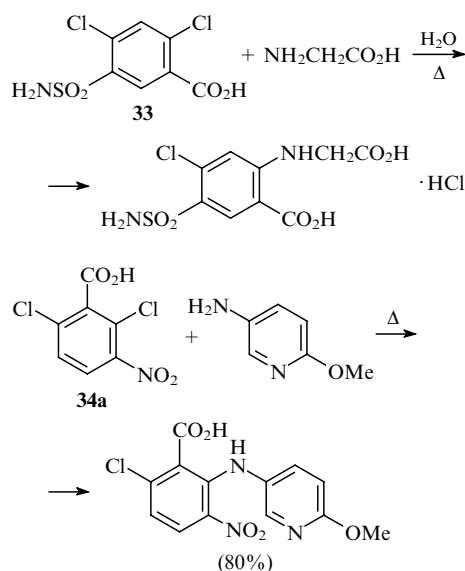
Реакционная способность ПХА и направление реакции аминирования зависят от природы и положения заместителя. Так, 2,6-дихлорбензонитрил (**28a**) взаимодействует с этилендиамином при 120°C с образованием продукта замещения одного атома хлора.⁷⁶ Реакцию проводили в присутствии каталитических количеств P_2S_5 для обеспечения атаки этилендиамина по нитрильной группе с целью получения соответствующего имидазолидина, однако электрофильность ароматического фрагмента C—Cl оказалась выше.



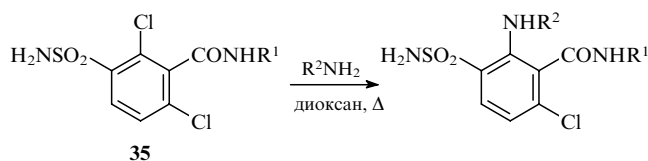
Реакция динитрила перхлоризофталевой кислоты (**32**) с аммиаком протекает в более мягких условиях.⁷⁷ Продуктом реакции является 3,5,6-трихлор-2,4-дицианоанилин. При взаимодействии соединения **32** с олигопептидом замещение осуществляется за счет фрагмента лизина.⁷⁸



В реакциях производных дихлорбензойных кислот **33**, **34a** с аминами замещается атом хлора, находящийся в *орто*-положении к карбоксильной группе.^{79–82}

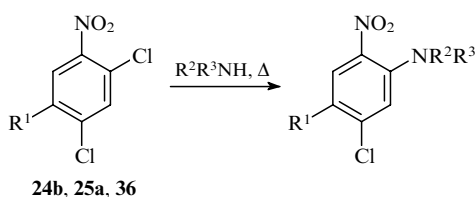


Эфиры или амиды полихлорбензойных кислот реагируют с аминами и гидразином аналогичным образом.⁸² Так, метил-3-нитро-2,6-дихлорбензоат взаимодействует в водном этаноле с 1 экв. алкиламина или гидразина, образуя продукты замещения атома хлора в положении 2 (выходы 82–97%). При использовании избытка амина получают продукты замещения обоих атомов хлора практически с количественным выходом. Реакции амидов 3-аминосульфонила-2,6-дихлорбензойной кислоты **35** с алкил- и бензилами́нами в EtOH в зависимости от условий также приводят к замещению одного или двух атомов хлора, а в диоксане основными являются продукты замещения атома хлора в положении 2.⁸³



R ¹	R ²	Выход, %
H	Bn	62
	Bu ⁿ	86
2-MeC ₆ H ₄	Bn	67
	Bu ⁿ	82
BnCH ₂	EtO(CH ₂) ₂	88

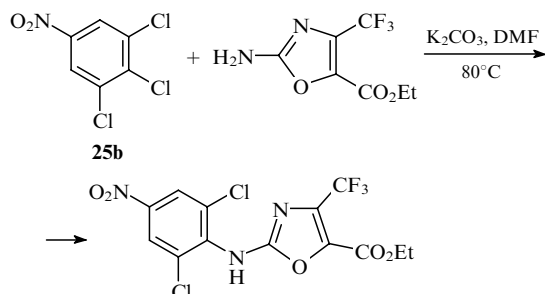
Хорошим активатором в реакциях нуклеофильного замещения с участием ПХА является нитрогруппа.^{84–93} В производных 2,4-дихлорнитробензола **24b**, **25a** и **36** замещается атом хлора, находящийся в *орто*-положении по отношению к нитрогруппе.^{85, 86, 88}



$R^1 = \text{H}$ (**24b**), Me (**36**), Cl (**25a**);

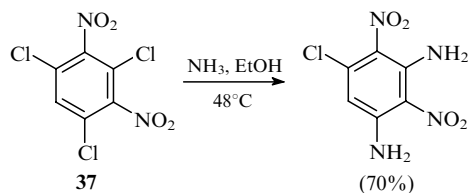
$R^2R^3\text{N} = \text{AlkNH}$, NH_2 , $\text{N}(\text{CH}_2)_4$, N (пирролидин).

В реакции 3,4,5-трихлорнитробензола (**25b**) с гетероциклическим амином в первую очередь замещается атом хлора в *пара*-положении к нитрогруппе.⁹⁴

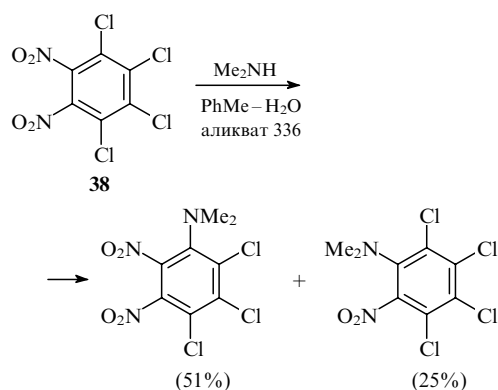


Реакции ПХА с аминами ускоряются при высоком давлении (0.6–1.0 ГПа).⁹⁵ Например, в таких условиях 2,3,5,6-тетрахлорнитробензол взаимодействует с первичными аминами с образованием продукта замещения нитрогруппы, а со вторичными аминами — продукта замещения атома хлора в *орто*-положении по отношению к нитрогруппе. В ряде случаев образуются смеси изомерных моно- и диаминов. При использовании диаминов были получены аннелированные соединения.

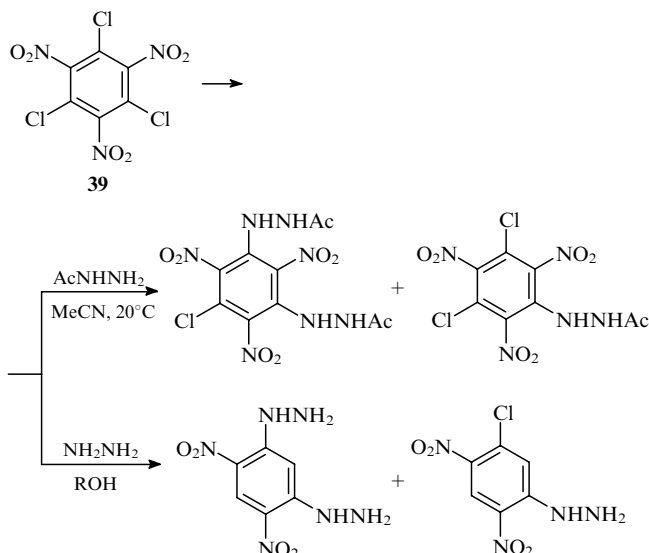
Полихлорарены, содержащие две нитрогруппы, реагируют при значительно более низких температурах. Так, аммонолиз 1,3-динитро-2,4,6-трихлорбензола (**37**) протекает при 48°C, при этом замещаются два атома хлора.⁹⁶



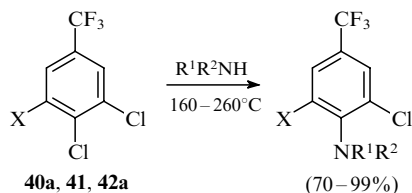
В реакциях 1,2,3,4-тетрахлординитробензола (**38**) с аминами замещению могут подвергаться не только атомы хлора, но и нитрогруппы.⁹⁷ Первичные амины, как правило, замещают одну из нитрогрупп, а вторичные амины — атом хлора в *орто*-положении к нитрогруппе. Высокие выходы продуктов замещения достигнуты при проведении реакции в двухфазной системе толуол–вода в присутствии солей тетраалкиламмония (например, аликвата 336).



Тринитротрихлорбензол **39** взаимодействует с производными гидразина при комнатной температуре.⁹⁸ В реакции с ацетилгидразином образуется смесь продуктов замещения, а в случае незамещенного гидразина процесс сопровождается дегалогенированием и денитрованием.

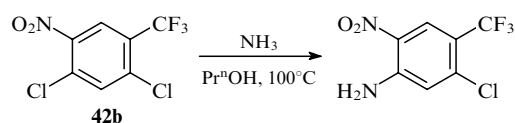


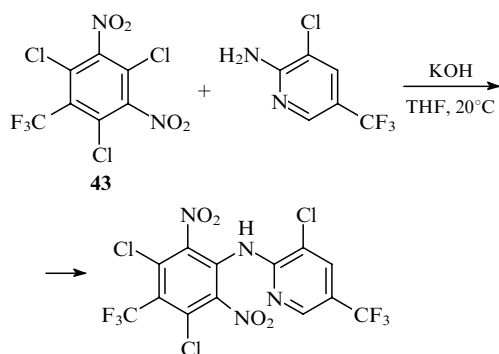
Трифторметильная группа, обладающая сильным *-I*-эффектом, также способствует замещению атома хлора в ПХА. Однако ее активирующее влияние заметно слабее, чем влияние *-M*-групп: реакции трифторметильных производных ПХА **40a**, **41** и **42a** с аминами, как правило, идут только при высоких температурах.^{99–104}



$X = \text{H}$ (**40a**), Cl (**41**), NO_2 (**42a**).

Совместное присутствие CF_3 - и NO_2 -групп в хлораренах **42b** и **43** позволяет смягчить условия реакции.^{105, 106}



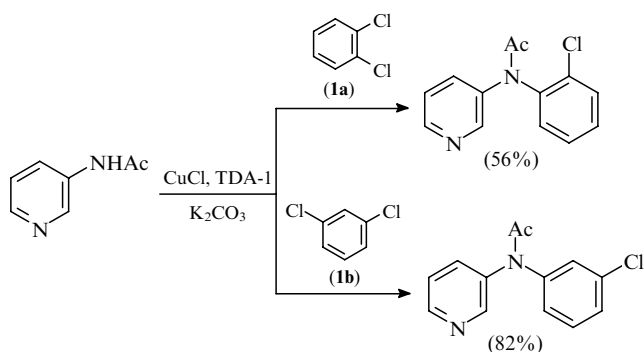


Относительная реакционная способность атомов хлора в ПХА зависит не только от активирующих заместителей, но и от поляризуемости нуклеофила.¹⁰⁷ Так, 3,5-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,6-трихлорнитробензол взаимодействует с азидом натрия (мягкий нуклеофил) в метаноле при -80°C с образованием смеси продуктов замещения, однако более жесткие нуклеофилы — пиперидин и 4-ацетиламиноанилин — селективно замещают один атом хлора в *орто*-положении к нитрогруппе.

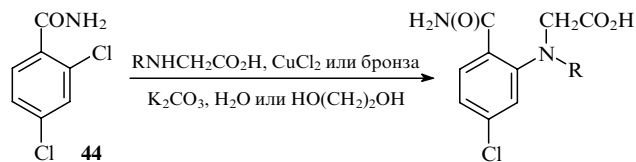
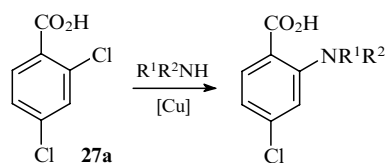
3. Каталитическое аминирование полихлораренов

Соли и оксиды меди способны катализировать реакции аминирования неактивированных ПХА. Установлено, что реакции 1,3-дихлорзамещенных тетрафтор- и 2,4,6-трифторбензолов с водным аммиаком в присутствии CuCl в автоклаве при 140°C протекают неселективно, в результате образуется смесь продуктов аминирования и гидрохлорирования.¹⁰⁸ Реакции 1,2- и 1,4-дихлорбензолов (**1a,c**) с аммиаком в присутствии оксида меди при температурах $180\text{--}240^{\circ}\text{C}$ приводят к соответствующим фенилендиаминам.¹⁰⁹

Ультрадисперсная (наноразмерная) медь, образующаяся *in situ* при взаимодействии трис(3,6-диоксагептил)амин (TDA-1) с солями меди, оказалась эффективным катализатором реакции *N*-(3-пиридил)ацетамида с дихлорбензолами **1a,b**.¹¹⁰ Процесс проводили при кипячении смеси реагентов без растворителя с азеотропной отгонкой воды.

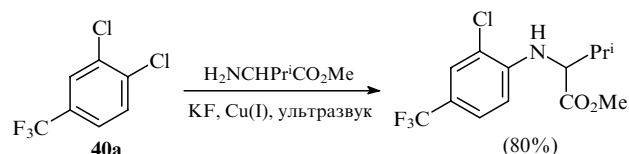


Аминирование ПХА, содержащих электроноакцепторные заместители, в ряде случаев также целесообразно проводить в присутствии меди или ее солей в качестве катализатора. Так, 2,4-дихлорбензойная кислота (**27a**) и ее амид (**44**) реагируют с аминами в присутствии меди или ее солей с образованием продуктов замещения атома хлора в *орто*-положении по отношению к электроноакцепторной группе.^{111–119}

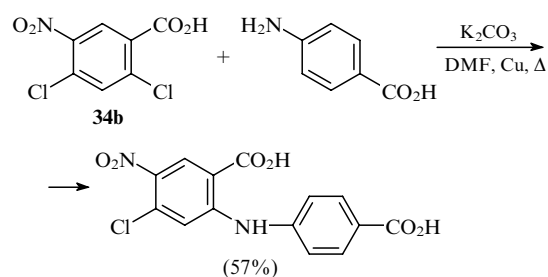


$\text{R} = \text{H}$ (55%), 4- FC_6H_4 (80%).

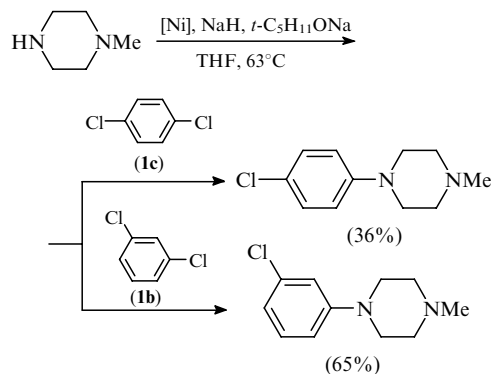
Катализируемая солями Cu(I) реакция метилового эфира валина с 3,4-дихлор(трифторметил)бензолом (**40a**) в условиях ультразвуковой активации дает продукт замещения атома хлора в *para*-положении к CF_3 -группе с высоким выходом.¹²⁰ Без ультразвука выход составляет лишь 10%.



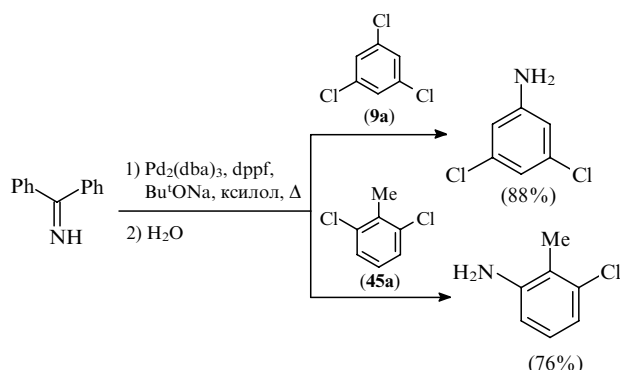
4-Аминобензойная кислота, нуклеофильность аминогруппы в которой понижена по сравнению с анилином, реагирует с 5-нитро-2,4-дихлорбензойной кислотой (**34b**) в кипящем ДМФА в присутствии медного порошка с образованием 2-[(4-карбоксифенил)амино]-5-нитро-4-хлорбензойной кислоты.¹²¹



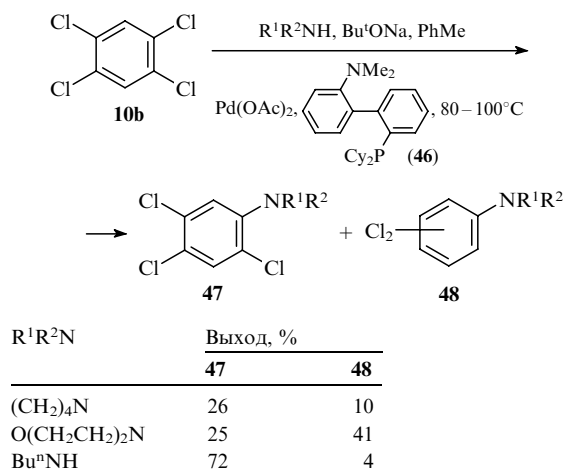
В качестве катализаторов реакции аминирования ПХА были изучены комплексы никеля с 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроценовым (dppf), 1,10-фенантролиновым (phen) и 2,2'-бипиридилным (bipy) лигандами.¹²² 1-Метилпиперазин взаимодействует в этих условиях с 1,3- и 1,4-дихлорбензолами (**1b,c**) с замещением только одного атома хлора.



Применение каталитической системы $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\text{-dppf}$ (dba — дибензилиденацетон) позволяет осуществить кросс-сочетание ПХА (например, соединений **9a** и **45a**) с бензофенимином.¹²³ После заключительного гидролиза с хорошими выходами образуются соответствующие производные анилина.

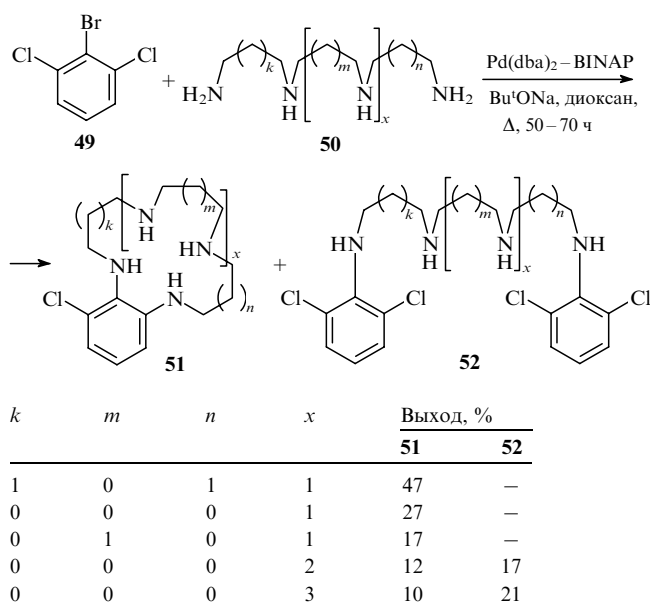


Кросс-сочетание 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) с первичными и вторичными аминами в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ и лиганда **46** по методике, предложенной в работе¹²⁴, приводит к продуктам замещения одного атома хлора — соединениям **47**.^{125, 126} Процесс сопровождается восстановительным дехлорированием в производные дихлоранилина **48**. Гексахлорбензол (**5**) не вступает в реакцию с аминами в указанных условиях.



В патенте¹²⁷ описано аминирование хлораренов под действием *транс*-ди(μ-ацетато)бис{2-[ди(*трет*-бутил)фосфино]-2-метилпропил-С,Р}дипалладия (получаемого нагреванием $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ с Bu_3P в толуоле). Таким способом из 1,4-дихлорбензола (**1c**) и пиперидина или дибутиламина был получен *N*-(4-хлорфенил)пиперидин (выход 59%) или 1,4-бис(дибутиламино)бензол (выход 77%).

Катализируемое системой $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{-BINAP}$ (BINAP — 2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтил) кросс-сочетание 1-бром-2,6-дихлорбензола (**49**) с полиаминами **50** протекает медленно,¹²⁸ однако длительное (50–70 ч) кипячение реагентов в диоксане приводит к продуктам циклизации **51** с выходами, зависящими от длины и конформационной подвижности цепи полиамина. Строение линейных побочных продуктов **52** свидетельствует о том, что на первой стадии реакции происходит замещение атома брома. При использовании кислородсодержащего диаминоэфира $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ продукты циклизации не образуются.



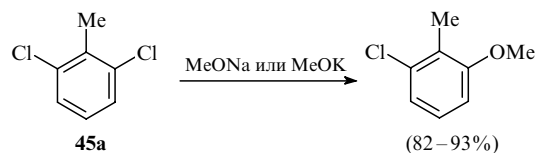
При проведении реакций С–N-кросс-сочетания с участием ПХА могут оказаться полезными результаты работ, объектами исследования в которых служили моно- и полиядерные хлорарены, а каталитическими системами — комбинации источника палладия с BINAP ,^{129–131} 1-дифенилфосфино-2-(1-метоксиэтил)ферроценом¹³² и три(*трет*-бутил)-фосфином.¹³³

IV. Реакции с О-нуклеофилами

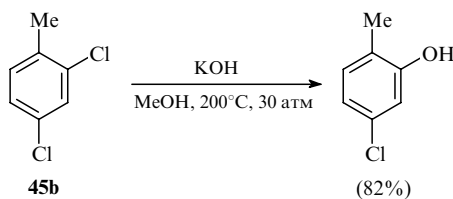
Атомы хлора в ПХА способны замещаться на О-нуклеофилы с образованием фенолов или их эфиров.

1. Реакционная способность полихлораренов при взаимодействии с О-нуклеофилами в присутствии оснований

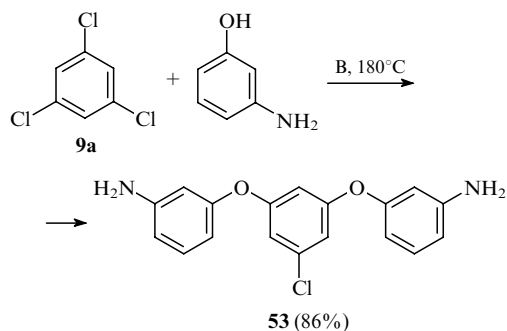
Изомерные дихлорбензолы реагируют с NaOMe в ГМФТА с образованием соответствующих хлоранизолов.¹³⁴ Реакции 2,6-дихлортолуола (**45a**) с метилатами калия и натрия в полярных апротонных растворителях дают продукт замещения одного атома хлора.^{135–138} Добавки соединений меди повышают скорость реакции, однако образующийся арил-метилловый эфир при этом частично деметилируется.



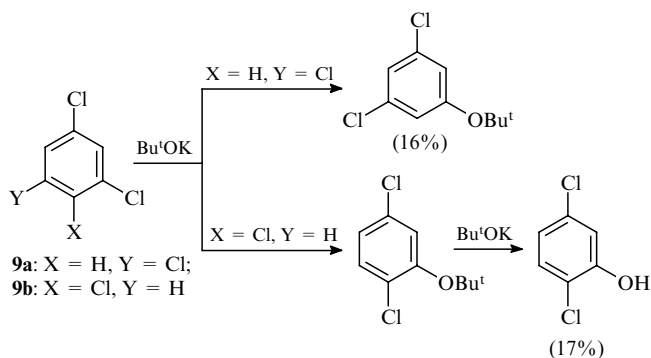
Взаимодействием 2,4-дихлортолуола (**45b**) с KOH в метаноле при 200°C и давлении 30 атм получен 2-метил-5-хлорфенол.¹³⁹ При понижении давления до 12 атм выход продукта существенно уменьшается (до 12%).



3-Аминофенол реагирует с 1,3,5-трихлорбензолом (**9a**) как О-нуклеофил, образуя диэфир **53**.¹⁴⁰ В качестве основания (В) в этом процессе использовали K_2CO_3 или $NaOMe$, в качестве растворителя — ГМФТА или NMP.



Реакции 1,3,5- (**9a**) и 1,2,4-трихлорбензола (**9b**) с Bu^tOK в ГМФТА¹⁴¹ приводят к продуктам замещения одного атома хлора с небольшими выходами. В случае изомера **9b** первоначально образующийся эфир в условиях реакции дезалкилируется до 2,5-дихлорфенола.



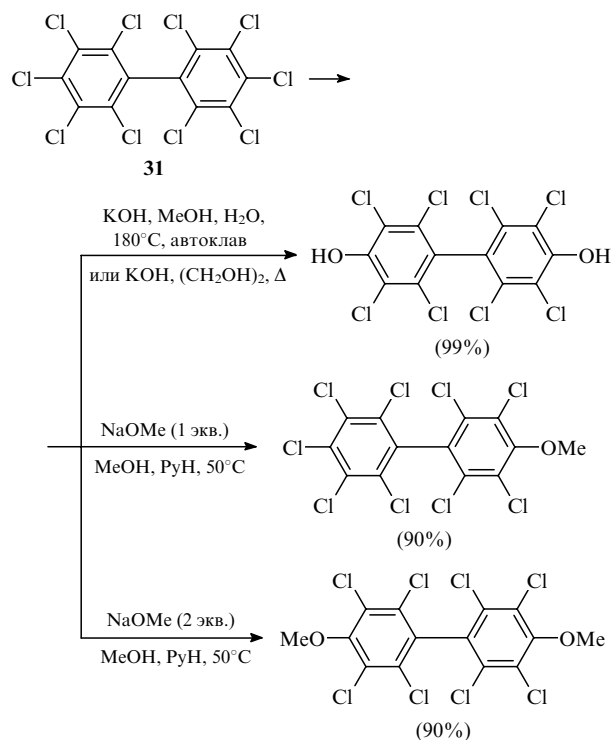
В отличие от соединений **9a,b** 1,2,3,5-тетрахлорбензол (**10c**) в указанных условиях диспропорционирует с образованием смеси 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**), пентахлорбензола (**2**) и изомерных трихлорбензолов.¹⁴¹

Гексахлорбензол (**5**) реагирует с *tert*-бутилатом калия в ТГФ¹⁴² или с системой $Pr^iOH-NaOH$,¹⁴³ образуя соответствующие алкил(пентахлорфениловые) эфиры с выходами 67 и 92% соответственно. Декахлорбифенил (**31**) взаимодействует с KOH в водном метаноле (автоклав, 180°C) или в кипящем этиленгликоле с образованием 4,4'-дигидрокси-октахлорбифенила с количественным выходом.¹⁴⁴ Обработка декахлорбифенила (**31**) метилатом натрия в смеси $MeOH$ –пиридин (PyH) в зависимости от количества нуклеофила дает продукты замещения одного или двух атомов хлора в положениях 4 и 4'.⁷⁵

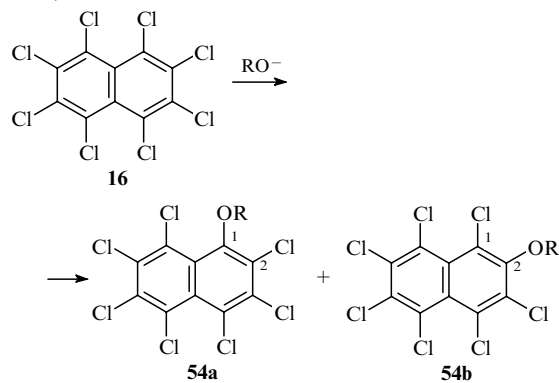
Таблица 6. Взаимодействие октахлорнафталина (**16**) с производными щелочных металлов.^{142, 145}

R	Реагент	Растворитель	Температура, °C	Выход, %	54a : 54b
Me	$MeONa$	Пиридин	115	25 ^a	90 : 10
Me	$MeOH$, $NaOH$	»	~ 100	63	99 : 1
Bu^t	Bu^tOK	THF	20	82	85 : 15
H	KOH	DMSO	120	90	30 : 70

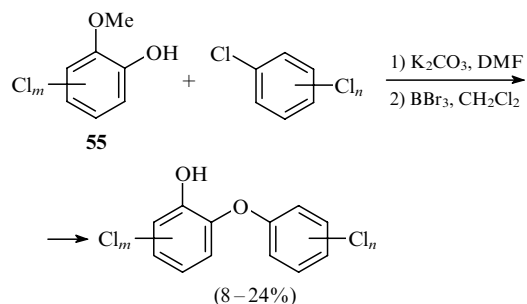
^a Выделены также ди- (выход 25%) и тризамещенные (20%) продукты.



В работах^{142, 145} изучали реакции октахлорнафталина (**16**) с гидроксидами и алкоксидами щелочных металлов. Хотя условия реакций сильно различаются, можно отметить, что алкоксид-ион преимущественно атакует положение 1 нафталинового цикла, а гидроксид-ион — положение 2. В результате образуются соединения **54a** и **54b** соответственно (табл. 6).

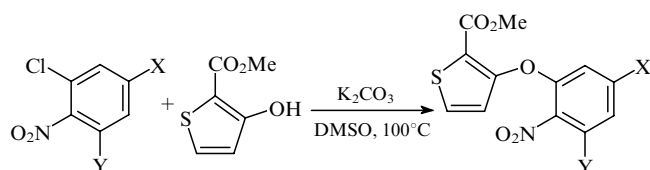


Описан¹⁴⁶ синтез полихлорированных *o*-гидроксифенилоксидов реакцией полихлорбензолов с (поли)хлоргваяколами **55** в системе K_2CO_3 –ДМФА с последующим деметилированием продуктов замещения трибромидом бора.



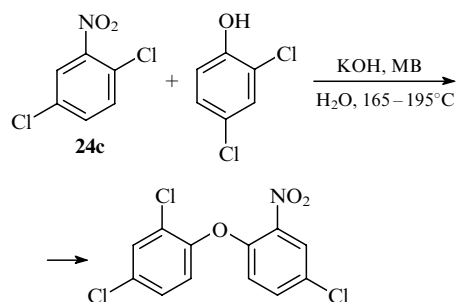
$m = 0-4$; $n = 2-5$.

Как уже отмечалось выше, присутствие электроноакцепторного заместителя в ароматическом ядре повышает реакционную способность ПХА, что позволяет проводить реакции с О-нуклеофилами в более мягких условиях. При этом замещению, как правило, подвергается атом хлора, находящийся в *орто*-положении по отношению к электроноакцепторной группе. Так, при взаимодействии 2,4-дихлорбензойной кислоты (**27a**) с хлорфенолами в пиридине в присутствии K_2CO_3 образуются продукты *орто*-замещения (выходы около 70%).¹⁴⁷ Реакциями 2,4- (**24b**) и 2,6-дихлорнитробензолов (**24d**) с производными гидрокситиофена в ДМСО при 100°C синтезированы продукты замещения атома хлора в *орто*-положении к нитрогруппе (выходы 57 и 84% соответственно).¹⁴⁸

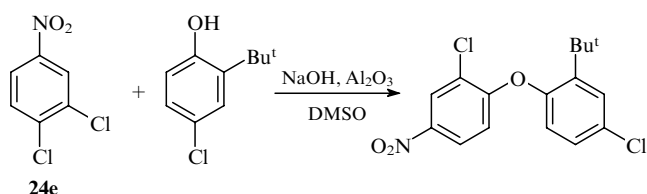


24b: X = Cl, Y = H;
24d: X = H, Y = Cl

Аналогичную регионаправленность имеют и реакции 2,5-дихлорнитробензола (**24c**) с замещенными фенолами,^{149, 150} в том числе в условиях микроволнового излучения (МВ).¹⁵¹



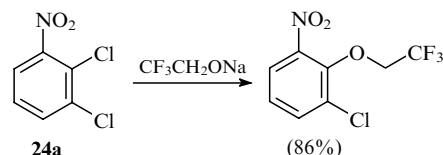
В случае 3,4-дихлорнитробензола (**24e**)^{152, 153} и 1-трифторметил-3,4-дихлорбензола (**40a**),¹⁵⁴ не содержащих атома хлора в *орто*-положении к нитрогруппе, атака О-нуклеофила направляется в *пара*-положение, например:



para-Положение ароматического ядра более активно в реакциях гидролиза 1-замещенных 3,4-дихлорбензолов. Так, при гидролизе 3,4-дихлорнитробензола (**24e**) (15%-ный NaOH в MeOH, 72°C) образуется 4-нитро-2-хлорфенол с региоселективностью >99%.¹⁵⁵ Реакция трифторметил-3,4-дихлорбензола (**40a**) с системой Bu'OH – КОН в ДМСО при 75°C приводит к 4-трифторметил-2-хлорфенолу (выход 27%).¹⁵⁶ Интересно, что при гидролизе 2,5-дихлорнитробензола (**24c**) под действием водного NaOH на гидроксильную группу замещается атом Cl, расположенный в *мета*-положении по отношению к нитрогруппе.¹⁵⁷

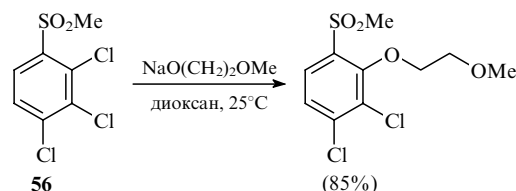
Реакции дихлорнитробензолов **24** с 2,2,2-трифторэтилатом натрия идут в более жестких условиях — в растворе в ДМФА или ГМФТА при 150°C в атмосфере N_2 .¹⁵⁸ При этом сохраняется следующий порядок реакционной способности

атомов хлора: *орто*-положение > *пара*-положение > *мета*-положение. Так, в 2,3- и 2,5-дихлорнитробензолах (**24a,c**) в этих условиях замещается атом хлора в *орто*-положении к нитрогруппе, 2,4-изомер **24b** образует смесь продуктов *орто*- и *пара*-замещения в соотношении 3 : 1, а 3,4-изомер **24e** дает продукт замещения в *пара*-положение.

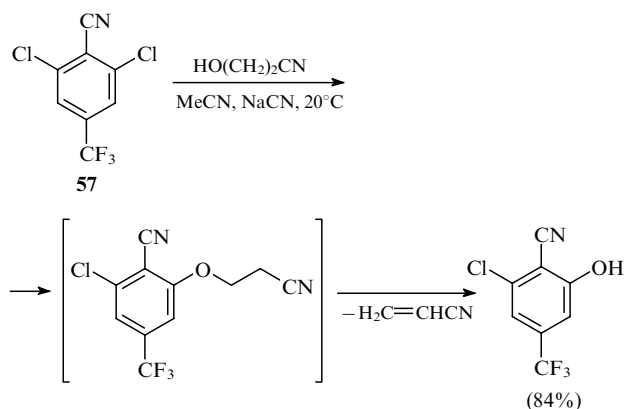


Аналогичным образом и с более высокими выходами протекают реакции 2,2,2-трифторэтилата натрия с дихлорбензонитрилами.

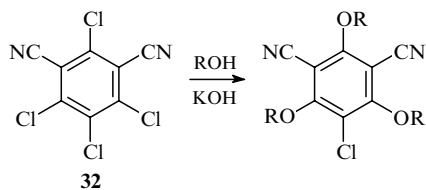
Подобные закономерности наблюдаются и в реакциях трихлораренов, содержащих электроноакцепторные заместители. Так, замещение атома хлора в сульфоне **56** под действием 2-метоксиэтилата натрия проходит также в *орто*-положение.^{159, 160}



Описаны реакции с О-нуклеофилами дихлорбензолов, содержащих две и более электроноакцепторные группы.^{161, 162} Кипячением 6-трифторметил-3,4-дихлорнитробензола (**42c**) с солью 3-гидроксibenзойной кислоты в ацетоне в присутствии карбоната калия получен продукт замещения в *пара*-положение к трифторметильной группе (выход 75%). В реакции 3,5-динитро-2,4-дихлортрифторметилбензола (**43**) с этиловым эфиром 3-гидроксibenзойной кислоты в ацетоне при комнатной температуре также замещается атом хлора в положении 4,¹⁶¹ а последующее нитрование приводит к этиловому эфиру 5-(2,6-динитро-4-трифторметил-3-хлорфенокси)-2-нитробензойной кислоты с общим выходом 83%. 4-Трифторметил-2,6-дихлорбензонитрил (**57**) реагирует с $HOCH_2CH_2CN$ и NaCN в ацетонитриле при комнатной температуре. При этом первоначально образующийся β -цианэтиловый эфир элиминирует акрилонитрил, превращаясь в соответствующий фенол.¹⁶²

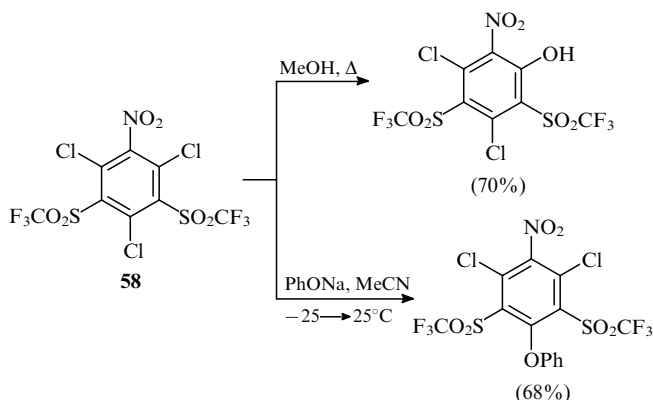


При кипячении динитрила перхлоризофталевой кислоты (**32**) в спиртовых растворах КОН происходит замещение трех атомов хлора.¹⁶³



R = Me (выход 79%), Et (58%).

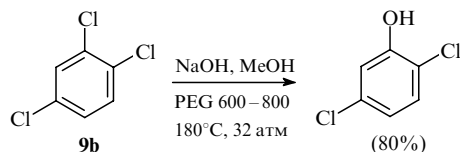
Благодаря высокой электрофильности 3,5-бис(трифторметилсульфонил)-2,4,6-трихлорнитробензол (**58**) при кипячении в метаноле даже в отсутствие основания дает продукт замещения атома хлора в положении 2 на гидроксигруппу (по-видимому, за счет присутствующей в метаноле воды).¹⁰⁷ В реакции соединения **58** с фенолятом натрия в ацетонитриле замещается атом хлора в положении 4.



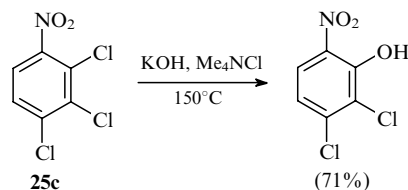
2. Реакции полихлораренов с О-нуклеофилами в присутствии катализаторов

В ряде случаев реакции ПХА с О-нуклеофилами существенно ускоряются межфазными, металлокомплексными и ферментативными катализаторами. Приведем несколько примеров реакций, в которых используются катализаторы межфазного переноса. Так, взаимодействием 1,2-дихлорбензола (**1а**) с системой КОН – МеОН в присутствии 18-краун-6-эфира при 90 °С был получен 2-хлоранизол с выходом 60%.¹⁶⁴ 2,4-Дихлортолуол (**45b**) реагирует с КОН в этиленгликоле при 200 °С и давлении 30 атм в присутствии дибензо-18-краун-6-эфира, выход 2-метил-5-хлорфенола составляет до 78%.¹³⁹ 1,2,3-Трихлорбензол (**9с**) под действием метанольного раствора КОН при 140 °С в присутствии ТДА-1 в качестве МФК образует смесь дихлоранизолов с суммарным выходом 97%.¹⁶⁴ в отсутствие МФК выход продуктов снижается до 8%.

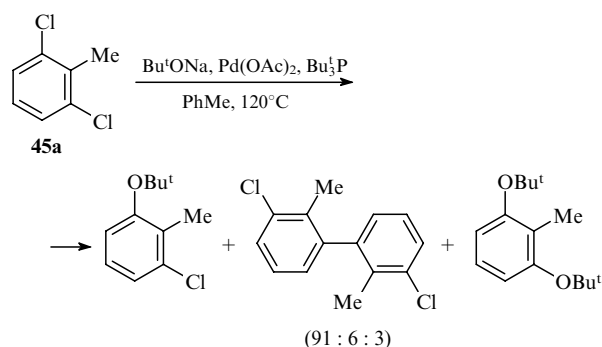
Гидролиз 1,2,4-трихлорбензола (**9b**) метанольным раствором NaOH в присутствии полиэтиленгликоля (PEG 600 – 800) приводит к 2,5-дихлорфенолу.¹⁶⁵



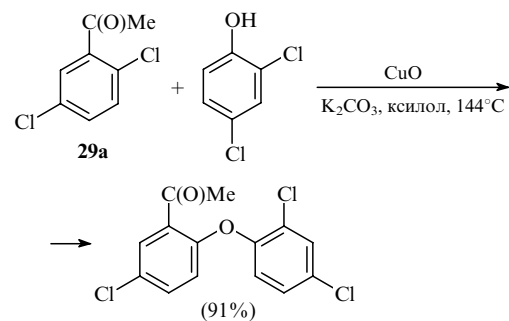
Преимущественное замещение атома хлора, находящегося в *орто*-положении по отношению к электроноакцепторной группировке, наблюдается и в каталитических реакциях. 2,3,4-Трихлорнитробензол (**25с**) взаимодействует с КОН в ДМСО в присутствии хлорида тетраметиламмония при 150 °С в автоклаве с образованием 6-нитро-2,3-дихлорфенола.¹⁶⁶



Наряду с МФК образование связей С – О в реакциях ПХА промотируют и соединения переходных металлов. Так, малоактивный в отсутствие катализаторов 2,6-дихлортолуол (**45а**) реагирует с *трет*-бутилатом натрия в толуоле в присутствии системы Pd(OAc)₂ – Bu₃P,¹⁶⁷ образуя 2-(*трет*-бутоксигруппу)-6-хлортолуол. В качестве побочных продуктов в этом процессе выделены продукт гомодимеризации ПХА и 2,6-бис(*трет*-бутоксигруппы)толуол. Применение лигандов PCy₃ и dppf в совокупности с солью палладия оказалось менее эффективным.

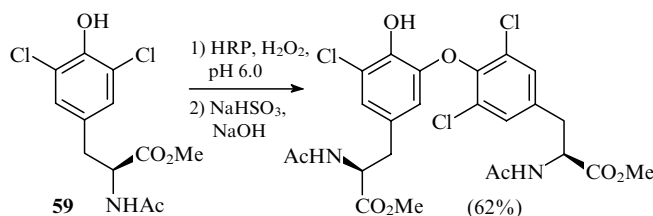


Соединения меди применяют в качестве катализаторов С – О-кросс-сочетания с участием дихлорбензолов, содержащих электроноакцепторные группы. Так, реакцией 2,5-дихлорацетофенона (**29а**) с 2,4-дихлорфенолом в присутствии CuO получен продукт замещения атома хлора в *орто*-положении бензольного кольца кетона.¹⁶⁸ Без использования катализатора (нагревание соединения **29а** с КОН в ксилоле) выход продукта уменьшается до 82%.¹⁶⁹



Реакциями 2,5-дихлорбензойной кислоты с 3- и 4-хлорфенолами (Cu, CuI, NaOMe, MeOH, 200 °С) получены продукты замещения атома хлора в положении 2 (выходы 78 – 82%).¹⁷⁰

Катализируемая пероксидазой хрена (HRP) ферментативная димеризация дихлортирозина (**59**), приводящая к производному изодитрозина, протекает формально как нуклеофильное замещение одного из атомов хлора.^{171–173}



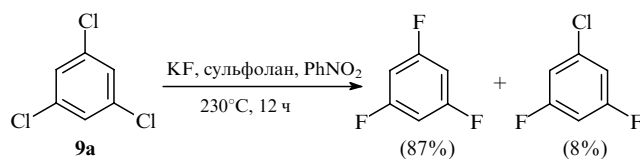
V. Реакции с F-нуклеофилами

Удобным методом получения фторсодержащих ароматических соединений является замещение атомов хлора в ПХА под действием фторидов металлов. Значительная часть сведений о реакции фтордеchlorирования аренов приведена в патентах, что свидетельствует о практической важности этого подхода. Данные по этой тематике обобщены в обзоре¹⁷⁴ и монографиях^{175, 176}.

1. Реакционная способность полихлораренов в процессах фтордеchlorирования

Принципиальная возможность превращения ПХА в полифторарены была впервые продемонстрирована в 1947 г.¹⁷⁷ Гексахлорбензол (**5**) вводили в реакцию с BrF_3 , и образующую смесь пергалогенициклогексанов $\text{C}_6\text{Br}_2\text{Cl}_4\text{F}_6$ обрабатывали последовательно SbF_5 и цинковой пылью, получая смесь фторхлорбензолов $\text{C}_6\text{Cl}_n\text{F}_{6-n}$ ($n = 0-6$). Индивидуальные продукты реакции, в том числе гексафторбензол (**60**), выход ~10%), были выделены ректификацией.

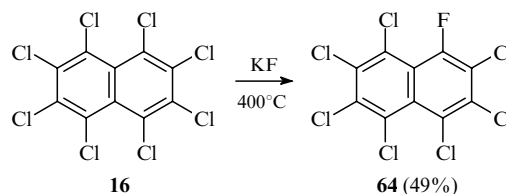
В дальнейшем в качестве фторирующих агентов использовали главным образом наиболее доступные фториды щелочных и щелочноземельных металлов. Реакции неактивированных ПХА, например 1,3,5-трихлорбензола (**9a**), с фторидами металлов проводят в полярных апротонных растворителях (сульфолане, ДМФА и др.) в достаточно жестких условиях.^{178, 179} Необходимость применения высоких температур связана с низкой растворимостью неорганических фторидов в органических растворителях и их способностью образовывать устойчивые гидраты, обладающие слабыми нуклеофильными свойствами.



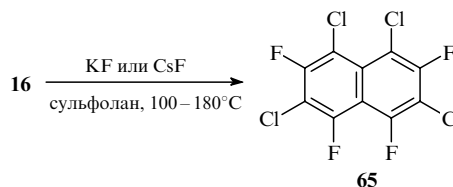
Взаимодействием гексахлорбензола (**5**) с KF в автоклаве при 460–470°C в течение 20 ч и затем при 490–510°C в течение 10 ч получена смесь, содержащая гексафторбензол (**60**) и пентафторхлорбензол (**61**).^{180, 181} При более низких температурах (400–480°C, 19–35 ч) выход гексафторбензола (**60**) не превышает 6%.¹⁸² В присутствии паров воды¹⁸³ наряду с процессом фтордеchlorирования протекает замещение атома хлора на водород и образуется большой набор полигалогенбензолов, в том числе соединения **60–63** (схема 1).

Нагревание октахлорнафталина (**16**) с KF в автоклаве (300–330°C, 25 ч) дает смесь продуктов, из которой ректифи-

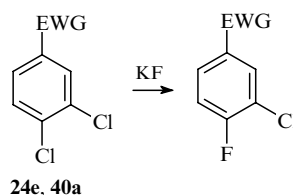
кацией был выделен октафторнафталин (выход 24%).¹⁸⁴ Согласно другим данным,¹⁸⁵ при проведении этой реакции при 400°C даже с 10-кратным избытком KF образуется в основном 1-фторгептахлорнафталин (**64**).



Повышение температуры до 420°C приводит к смеси продуктов более глубокого фтордеchlorирования, из которой удалось выделить 1- и 2-хлорзамещенные гептафторнафталины с выходами 14.5 и 9.5% соответственно. При проведении процесса в сульфолане октахлорид **16** образует смесь продуктов фтордеchlorирования, содержащих от 1 до 4 атомов фтора.¹⁸⁶ Индивидуальный 1,3,6,8-тетрафтор-2,4,5,7-тетрахлорнафталин (**65**) удалось выделить из смеси возгонкой.

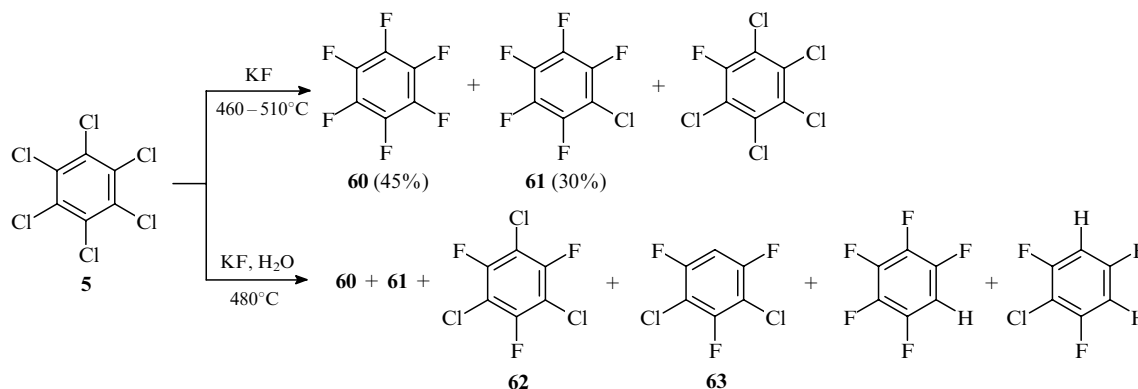


Полихлорарены, содержащие дополнительные электроноакцепторные заместители в ароматическом ядре, обладают более высокой реакционной способностью при фтордеchlorировании по сравнению с полихлорбензолами, причем процесс часто протекает региоселективно. Так, фтордеchlorирование *o*-дихлорбензолов **24e** и **40a**, содержащих электроноакцепторные группы в положении 1, приводит к 4-фторпроизводным.^{187–189} Реакции проводят под действием KF в апротонных растворителях (ДМСО, ДМФА, NMP, сульфолане, ДМАА) при 190–250°C, выходы продуктов достигают 90%.

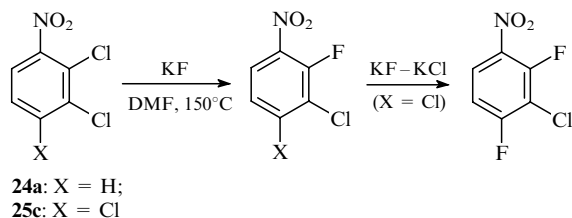


EWG = NO_2 (**24e**), CF_3 (**40a**).

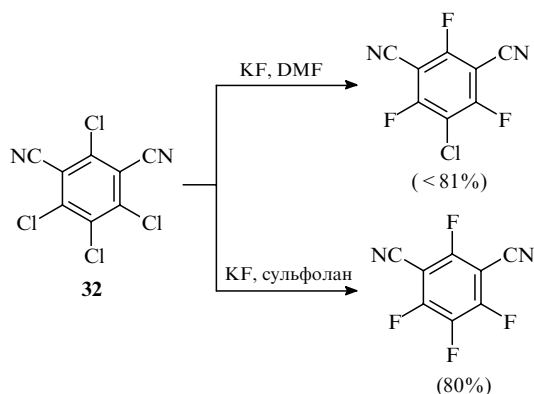
Схема 1



В 1-нитрозамещенных хлорбензолах **24a**^{190–192} и **25c**¹⁹³ замещению подвергается, как правило, атом хлора в *орто*-положении к электроноакцепторному заместителю. Однако при кипячении соединения **25c** в ДМФА в присутствии смеси солей KF и KCl удалось заместить атомы хлора в *орто*- и *пара*-положениях.¹⁹⁴

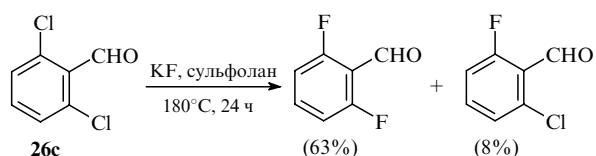


Хорошим активирующим заместителем в полихлораренах является цианогруппа. Например, фтордеchlorирование пентахлорбензонитрила под действием KF в автоклаве при 350°C приводит к пентафторбензонитрилу с выходом 70%.¹⁹⁵ Аналогичная реакция динитрила тетрафторфталевой кислоты протекает при 300°C (выход тетрафторпроизводного 74%).¹⁹⁶ Реакция 2,3,4,5-тетрахлорбензонитрила с KF в сульфолане дает смесь продуктов фтордеchlorирования, в том числе 2,3,4,5-тетрафторбензонитрил.¹⁹⁷ Взаимодействием динитрила тетрахлоризофталевой кислоты (**32**) с KF в ДМФА получен продукт замещения трех атомов хлора в *орто*-положениях по отношению к цианогруппам.^{198–201} Заместить все четыре атома хлора в соединении **32** удастся при проведении реакции в сульфолане.²⁰²



Отметим, что основным продуктом реакции 5-фтор-2,4-дихлорбензоилфторида с KF в апротонном растворителе является 2,4,5-трифторбензоилфторид.²⁰³

Несмотря на жесткие условия, в реакцию фтордеchlorирования удалось ввести ПХА, содержащие лабильную альдегидную группу. Например, при взаимодействии 2,6-дихлорбензальдегида (**26c**) с KF в сульфолане при 180°C с хорошим выходом образуется 2,6-дифторбензальдегид, а монофторпроизводное является побочным продуктом реакции.¹⁷⁹

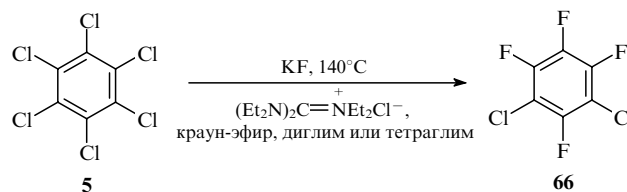


2. Способы активации реакции фтордеchlorирования

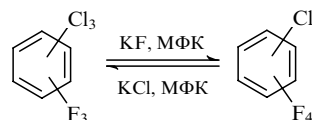
Одним из способов ускорения процессов фтордеchlorирования ПХА является применение МФК (четвертичных солей аммония или фосфония), способствующих переносу фторид-

аниона в органическую фазу.²⁰⁴ Описаны также примеры использования в качестве фторирующих агентов солей HF с органическими основаниями, например $\text{Ph}_4\text{P}^+(\text{HF}_3)^-$,²⁰⁵ или фторидов органических катионов типа Me_4NF .²⁰⁶

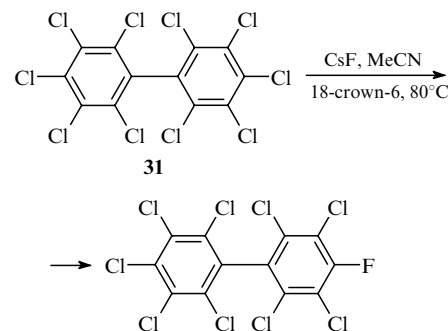
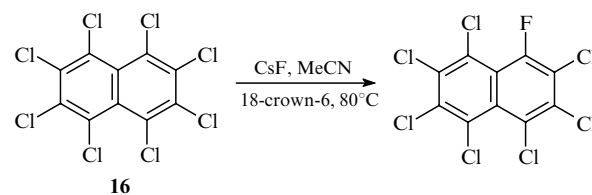
При проведении фтордеchlorирования гексахлорбензола (**5**) под действием KF, нанесенного на подложку из CaF_2 или BaF_2 , в сочетании с катализатором $(\text{Et}_2\text{N})_4\text{PBr}$ при 230°C в автоклаве образуется смесь, состоящая из аренов C_6ClF_5 (**61**, выход 25%), $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_4$ (45%) и $\text{C}_6\text{Cl}_3\text{F}_3$ (**62**, 30%).²⁰⁷ В указанных условиях в отсутствие катализа реакция не идет. В качестве МФК можно использовать хлорид гексаэтилгуанидиния в совокупности с краун-эфиром, диглимом или тетраглимом.²⁰⁸ При применении этой каталитической системы из гексахлорбензола (**5**) с высоким выходом получена смесь изомерных продуктов замещения четырех атомов хлора, основным из которых (>90%) является 1,2,3,5-тетрафторпроизводное **66**.



Ингибирование дальнейшего фтордеchlorирования соединения **66**, по-видимому, объясняется повышением концентрации в реакционной массе хлорид-иона, нуклеофильность которого достаточно высока. Предположение об обратимости фтордеchlorирования получило экспериментальное подтверждение в работе²⁰⁹, в которой был продемонстрирован факт превращения $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{F}_4$ в трифтортрихлорбензол.

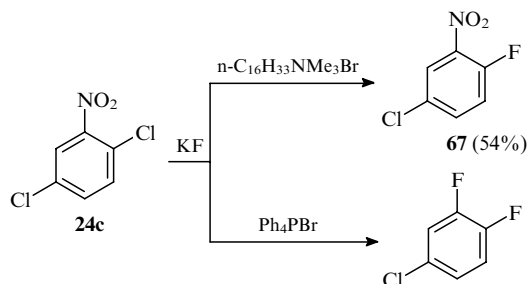


Катализируемое 18-краун-6-эфиром фтордеchlorирование биядерных ПХА **16** и **31** под действием CsF в мягких условиях (MeCN , 80°C)²¹⁰ позволяет региоселективно вводить один атом фтора в положения 1 и 4 соответственно.

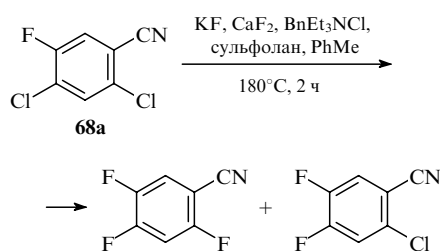


Межфазные катализаторы успешно применяют в реакциях фтордеchlorирования ПХА, содержащих дополнительные электроноакцепторные заместители, при этом обычно

замещаются атомы хлора в *орто*- и *пара*-положениях по отношению к ним. Так, взаимодействием 2,3-дихлорнитробензола (**24a**) с KF в ксилоле в присутствии хлорида триметил(этоксиполиоксипропил)аммония был получен 2-фтор-3-хлорнитробензол (выход 72%).²¹¹ В 2,6-дихлорбензонитриле (**28a**)²¹² и 2,4-дихлорнитробензоле (**24b**)²¹³ в этих условиях замещаются оба атома хлора. Фтордехлорирование 2,5-дихлорнитробензола (**24c**) в присутствии бромидов триметил-цетиламмония при 140–150°C приводит к продукту **67**.^{214, 215} При использовании Ph₄PBr в качестве МФК замещению подвергается также нитрогруппа.²¹⁶



Реакция 5-фтор-2,4-дихлорбензонитрила (**68a**) с KF, нанесенным на CaF_2 , в присутствии BnEt_3NCl приводит к смеси 2,4,5-трифтор- и 4,5-дифтор-2-хлорбензонитрилов (суммарный выход 82 %).^{198, 217}



Фтордехлорирование 3,4-дихлорбензонитрила (**28b**) под действием KF в ДМСО в присутствии МФК иминиевого ряда, таких как $(\text{R}_2^1\text{N})_2\text{C}=\text{N}^+=\text{C}(\text{NR}_2^2)_3\text{Hal}^-$, $(\text{R}_2^1\text{N})_2\text{C}=\text{N}^+=\text{P}(\text{NR}_2^2)_3\text{Hal}^-$ и $(\text{R}_2^1\text{N})_3\text{P}=\text{N}^+=\text{P}(\text{NR}_2^2)_3\text{Hal}^-$ ($\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}$), идет исключительно по положению 4 (выход продукта 81–92%).²¹⁸ Полихлорарены, содержащие атомы хлора в *мета*-положении к электроноакцепторному заместителю, обладают значительно меньшей подвижностью. Так, в 4-фтор-3,5-дихлорбензонитриле (**68b**) или 4-фтор-1-трифторметил 3,5-дихлорбензоле под действием KF в сульфолане в присутствии МФК удается заместить лишь один атом хлора.²¹⁹

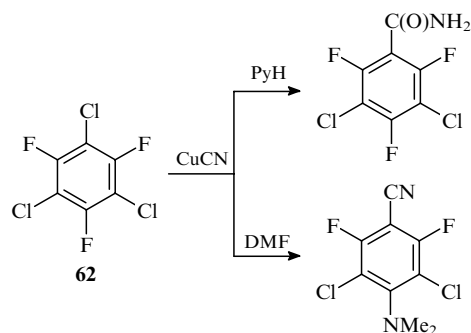
Облегчить фтордехлорирование ПХА позволяет применение ультразвука.^{187, 220} Например, при проведении реакции 3,4-дихлорнитробензола (**24e**) с KF и бромидом *N*-(2-этилгексил)-4-(*N,N*-диметиламино)пиридиния на полистироле в ДМСО в условиях ультразвуковой активации 4-фтор-3-хлорнитробензол был получен с выходом 95%.²²⁰

VI. Реакции с С-нуклеофилами

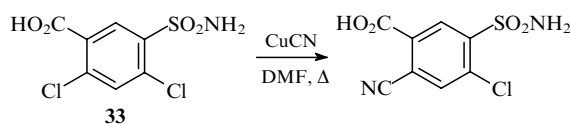
1. Реакции цианирования

Реакции ПХА с цианидом меди приводят к соответствующим хлорбензонитрилам, как правило, с небольшими выходами. Так, выход пентахлорбензонитрила в реакции гексахлорбензола (**5**) с CuCN составил лишь 4%.²²¹ Сообщалось²²² о получении 2,4,6-трифтор-3,5-дихлорбензамида и 4-диметиламино-2,6-дифтор-3,5-дихлорбензонитрила взаи-

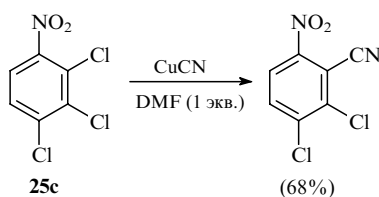
модействием 1,3,5-трифтор-2,4,6-трихлорбензола (**62**) с CuCN в пиридине и ДМФА соответственно.



В 5-аминосульфил-2,4-дихлорбензойной кислоте (**33**) при нагревании с CuCN в ДМФА замещается атом хлора в положении 2 и образуется производное моонитрила фталевой кислоты.²²³



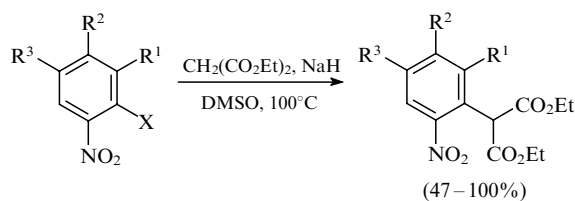
2,3,4-Трихлорнитробензол (**25c**) под действием CuCN в присутствии 1 экв. ДМФА превращается в 2-нитро-5,6-дихлорбензонитрил.²²⁴



Повысить выход продукта цианирования позволяет использование комплексов переходных металлов в качестве катализаторов. Например, катализируемая комплексами Pd или Ni реакция 1,4-дихлорбензола (**1c**) с KCN при 100–250°C приводит к динитрилу терефталевой кислоты с выходом 87%.²²⁵

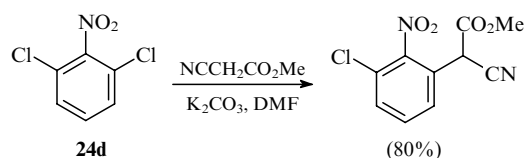
2. Реакции полихлораренов с карбанионами

Активированные нитрогруппой полихлорарены легко реагируют с анионами СН-кислот (эфиров малоновой, циануксусной кислот и др.) при нагревании в апротонных растворителях. Как правило, замещению подвергается атом галогена, расположенный в *орто*-положении по отношению к электроноакцепторному заместителю.^{226–228} В качестве примера можно привести реакцию с диэтилмалонатом:



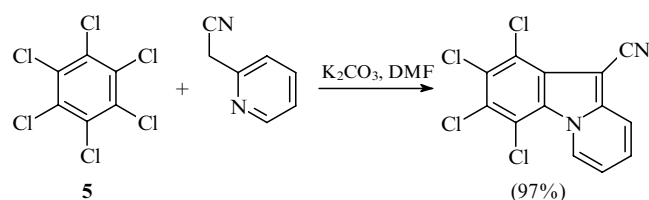
$\text{X} = \text{Cl}, \text{F}; \text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Cl}, \text{H}; \text{R}^3 = \text{Cl}, \text{H}, \text{ArC}(\text{O})$.

Реакцией 2,6-дихлорнитробензола (**24d**) с метилциан-ацетатом в ДМФА в присутствии K_2CO_3 синтезирован метил[циан-2-(2-нитро-3-хлорфенил)ацетат].^{229, 230}

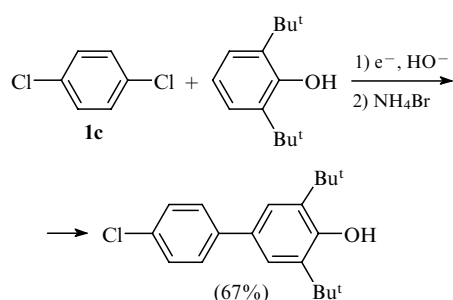


Если ПХА не содержит атомов хлора в *орто*-положении к активирующей группе, то замещается атом хлора в *пара*-положении. Так, из 3,4-дихлорнитробензола (**24e**) и 3,4,5-трихлорнитробензола (**25b**) были получены продукты *пара*-замещения с выходами 80–85%.²²⁸

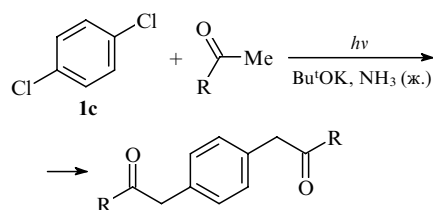
Реакция аниона 2-(цианометил)пиридина с гексахлорбензолом (**5**) приводит к производному пиридо[1,2-*a*]индола с выходом, близким к количественному.²³¹



Электрохимически генерированный 2,6-ди(*трет*-бутил)-фенолят-анион реагирует с 1,4-дихлорбензолом (**1c**) как C-нуклеофил.²³²



В работе²³³ исследованы реакции енолят-анионов метилкетонов с 1,4-дихлорбензолом (**1c**) в жидком аммиаке. Установлено, что процесс протекает в фотохимических условиях по ион-радикальному механизму.



R = Me, Bu^t.

При облучении ПХА светом ртутной лампы с длиной волны (λ) 254 или 185 нм в бензоле в течение 40 ч в атмосфере азота при 25°C происходит замещение атомов хлора на фенильную группу, источником которой является сам растворитель (табл. 7).²³⁴ Процесс, протекающий, вероятно, по радикальному механизму, сопровождается частичным гидрохлорированием как исходных аренов, так и продуктов, особенно высокохлорированных.

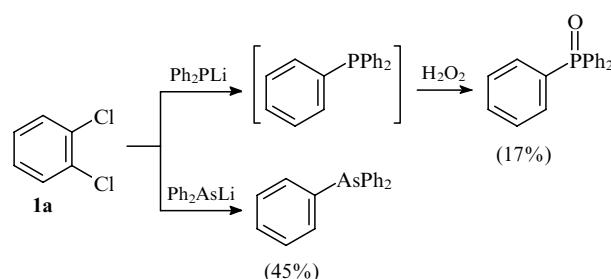
3. Реакции с анионами элементоорганических соединений

Реакции 1,2-дихлорбензола (**1a**) с дифенилфосфидом и дифениларсенидом лития дают с невысокими выходами про-

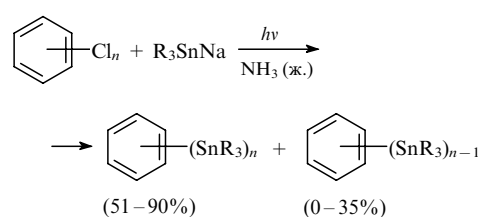
Таблица 7. Фотохимические превращения полихлораренов в бензоле.²³⁴

Соединения	Продукты (выход, %)
1,2-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1a)	2-ClC ₆ H ₄ Ph (43) + Ph ₂ (14) + 1,2-Ph ₂ C ₆ H ₄ (1)
1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1b)	3-ClC ₆ H ₄ Ph (41) + Ph ₂ (1)
1,4-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1c)	4-ClC ₆ H ₄ Ph (26) + Ph ₂ (1)
1,3,5-Cl ₃ C ₆ H ₃ (9a)	3,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ Ph (31) + 1,3-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1)
1,2,3-Cl ₃ C ₆ H ₃ (9c)	2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ Ph (22) + 3-ClC ₆ H ₄ Ph (3) + 4-ClC ₆ H ₄ Ph (1) + 1,4-Cl ₂ C ₆ H ₄ (1)
1,2,3,4-Cl ₄ C ₆ H ₂ (10a)	2,3,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ Ph (21) + 1,2,4-Cl ₃ C ₆ H ₃ (3) + 4-Cl-1,2-Ph ₂ C ₆ H ₃ (2) + 2,5-Cl ₂ C ₆ H ₃ Ph (1) + 3,6-Cl ₂ -1,2-Ph ₂ C ₆ H ₂ (1) + Ph ₂ (1)
1,2,4,5-Cl ₄ C ₆ H ₂ (10b)	2,4,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ Ph (9) + 3,4-Cl ₂ C ₆ H ₃ Ph (9) + 1,2,4-Cl ₃ C ₆ H ₃ (2)
1,2,3,5-Cl ₄ C ₆ H ₂ (10c)	2,4,6-Cl ₃ C ₆ H ₂ Ph (7) + 2,3,5-Cl ₃ C ₆ H ₂ Ph (5) + 1,3,5-Cl ₃ C ₆ H ₃ (2)

дукты замещения одного из атомов хлора на элементоорганический заместитель, а другого — на атом водорода.²³⁵ Предположение о протекании этого процесса через стадию образования дегидробензола не подтвердилось — опыты с фураном как его перехватчиком были безуспешными.



При УФ-облучении ($\lambda = 350$ нм) некоторых ПХА в присутствии Me₃SnNa^{236, 237} или Ph₃SnNa²³⁸ в жидком аммиаке с хорошими выходами образуются продукты замещения. Процесс протекает по анион-радикальному механизму и только при облучении.



$n = 2, 3$; R = Me, Ph.

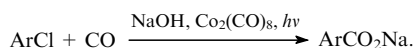
Из 1,4-дихлорбензола (**1c**) и SnPh₄ в ДМСО или ацетонитриле в фотохимических условиях был получен 1,4-бис(трифенилстаннил)бензол (выход 90%).²³⁹

VII. Реакции каталитического карбонилирования и карбоксилирования

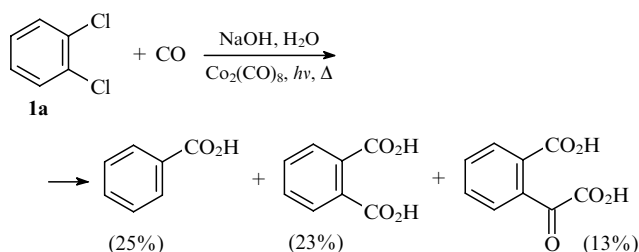
Полихлорарены вступают в реакцию каталитического карбонилирования в системе CO–CO₂(CO)₈–NaOH–H₂O при облучении УФ-светом (табл. 8).²⁴⁰ В некоторых случаях процесс сопровождается частичным дехлорированием (см., например, превращение соединения **69**). Селективность реакции определяется числом и расположением заместителей в исходном арене.

Таблица 8. Карбонилирование ПХА (условия: 1) $h\nu$, CO, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, NaOH, H_2O ; 2) H^+ со 100%-ной конверсией субстрата.²⁴⁰

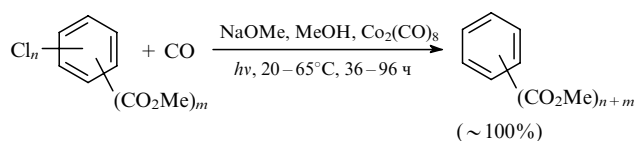
Соединение	Вре- мя, ч	Продукты	Выход, %
1,2- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (1a)	24	PhCO_2H 2- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 1,2- $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$ PhCl	24 40 2 7
1,3- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (1b)	20	1,3- $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$	92
1,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (1c)	20	1,4- $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$	88
1,3,5- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (9a)	20	1,3,5- $(\text{HO}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3$	86
3,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ (27b)	20	1,3,5- $(\text{HO}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3$	89
3,4- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$ (27c)	6	4- $\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ 1,4- $(\text{HO}_2\text{C})_2\text{C}_6\text{H}_4$ 2- $\text{Cl-C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2$ -1,4 1,2,4- $(\text{HO}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3$	15 14 57 11
4,5- $\text{Cl}_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ -1,2 (69)	24	1,2,4- $(\text{HO}_2\text{C})_3\text{C}_6\text{H}_3$ 1,2,4,5- $(\text{HO}_2\text{C})_4\text{C}_6\text{H}_2$	53 30



При карбонилировании 1,2-дихлорбензола (**1a**) наряду с бензойной и фталевой кислотами образуется 2-карбокси-фенилглиоксальная кислота.²⁴¹



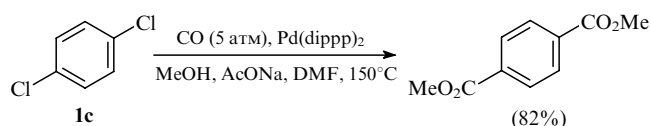
При проведении реакции полихлораренов с монооксидом углерода в метаноле в присутствии MeONa образуются метиловые эфиры аренполикарбоновых кислот.²⁴² Время реакции составляет от 36 до 95 ч. Соединения, содержащие вицинально расположенные атомы хлора, реагируют намного медленнее.



$n = 2-4; m = 0, 1.$

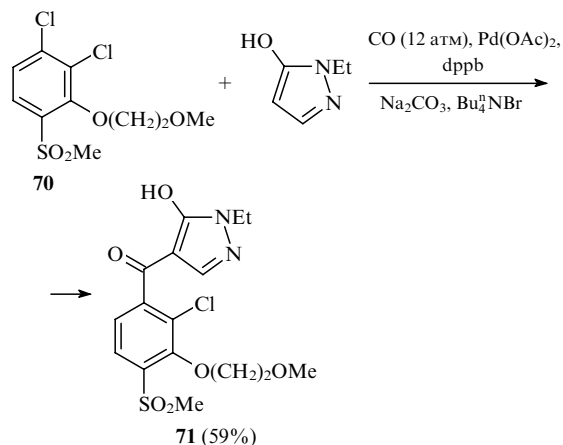
Карбонилирование 1,4-дихлор- (**1c**) и 1,3,5-трихлорбензолов (**9a**) в EtOH приводит к этиловым эфирам бензольди- и трикарбоновых кислот.²⁴³

В качестве катализаторов таких реакций могут использоваться комплексы Pd(0).²⁴⁴



dpppp — 1,3-бис(диизопропилфосфино)пропан.

Применение Pd-катализатора в сочетании с МФК позволило карбонилировать дихлорарен **70** в присутствии 5-гидрокси-1-этилпиразола, что привело к производному арилпиразолилкетона **71**.¹⁶⁰



dppb — 1,4-бис(дифенилфосфино)бутан.

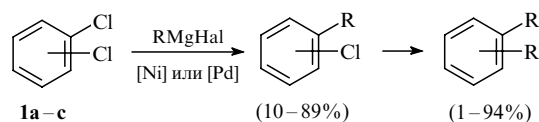
Реакции ПХА с CO_2 протекают менее селективно. Основным продуктом электрохимического карбоксилирования 1-трифторметил-3,4-дихлорбензола (**40a**) в апротонном полярном растворителе (катализатор — Bu_4NBr , 15°C , плотность тока $j = 5-50 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) является 4-трифторметил-2-хлорбензойная кислота.²⁴⁵ Электрохимическое карбоксилирование 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) и гексахлорбензола (**5**) сопровождается восстановительным гидродеchlorированием.²⁴⁶

VIII. Реакции каталитического C—C-кросс-сочетания

Арилхлориды в катализируемых комплексами Pd или Ni реакциях кросс-сочетания, как правило, менее реакционно-способны, чем бромиды и иодиды. Для ускорения реакций используют следующие подходы: 1) введение в ядро электроноакцепторных групп, 2) повышение нуклеофильности кросс-компоненты и 3) использование высокоактивных каталитических систем. В последние годы достигнуты значительные успехи в разработке новых катализаторов, особенно в сочетании с пространственно затрудненными фосфиновыми²⁴⁷⁻²⁵⁷ и N-гетероциклическими²⁵⁸⁻²⁶⁶ лигандами. Сведения о некоторых других типах лигандов можно найти в работах²⁶⁷⁻²⁷².

1. Реакции полихлораренов с металлоорганическими соединениями ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}, \text{Zn}$)

Кросс-сочетание ПХА, в отличие от аналогичных процессов с участием моноклораренов, изучено мало. Большинство примеров относится к катализируемым комплексами переходных металлов реакциям дихлорбензолов **1a—c** с реактивами Гриньяра, содержащими первичные или вторичные алкильные заместители (реакции Кумады).²⁷³⁻²⁷⁷



$\text{R} = \text{Alk}, \text{Ph}.$

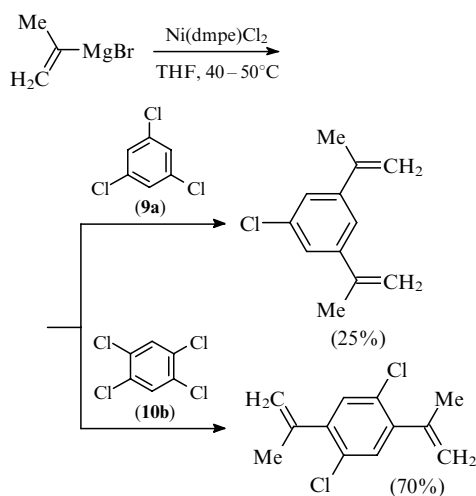
Наилучшими катализаторами, позволяющими замещать оба атома хлора, являются комплексы никеля — $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (dppp — 1,3-бис(дифенилфосфино)пропан) и $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ (dppe — 1,2-бис(дифенилфосфино)этан).²⁷³ Их высокую активность авторы объясняют тем, что после замещения первого атома хлора катализатор стремится внутримолекулярно мигрировать ко второму атому хлора, а не перейти в

раствор. При катализе данной реакции комплексом $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ с монодентантным фосфином выходы продуктов заметно меньше.

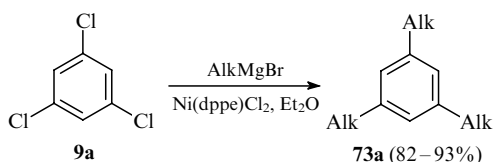
Использование комплекса $\text{Ni}(\text{triphos})\text{ClPF}_6$ (*triphos* — тридентантный лиганд *P,P*-бис(2-дифенилфосфиноэтил)-фенилфосфин) позволяет остановить процесс на стадии замещения одного атома хлора.²⁷⁷ При кросс-сочетании 2,5-дихлор-1-трифторметилбензола (**40b**) и 2,3-дихлоранизола (**72a**) с EtMgBr преимущественно замещается атом хлора в *мета*-положении по отношению к электроноакцепторному заместителю.²⁷⁷ Селективность особенно высока в случае соединения **72a** (выходы 2-хлор-3-этил- и 3-хлор-2-этиланизолов составляют 70% и 4% соответственно).

Остановить процесс на стадии моноалкилирования можно и при использовании палладиевых катализаторов (наиболее эффективный — комплекс $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$) при молярном соотношении дихлорбензол : реактив Гриньяра $\sim 2 : 1$.²⁷⁶ В ряде случаев в смесь целесообразно добавлять 0.5–1 экв. (по отношению к катализатору) соответствующего свободного лиганда. Реакции протекают эффективно в ТГФ при температурах 85–105°C. Основным продуктом катализируемой $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ реакции 1,4-дихлорбензола (**1c**) с MeMgBr является 4-хлортолуол (выход 92%).²⁷⁸

Известно несколько примеров кросс-сочетания более высокохлорированных ПХА с реактивами Гриньяра. Реакцией 1,3,5-трихлорбензола (**9a**) и 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) с изопропенилмагнибромидом в ТГФ в присутствии $\text{Ni}(\text{dmpe})\text{Cl}_2$ (*dmpe* — бис(диметилфосфино)этан) получены продукты замещения двух атомов хлора.²⁷³



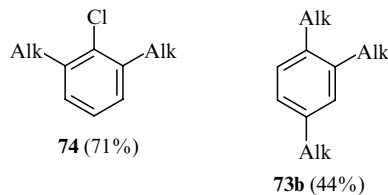
Применение комплекса $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ позволило заменить все атомы хлора в 1,3,5-трихлорбензоле (**9a**) на алкильные группы,²⁷⁹ причем выходы 1,3,5-триалкилбензолов **73a** достигают 93%.



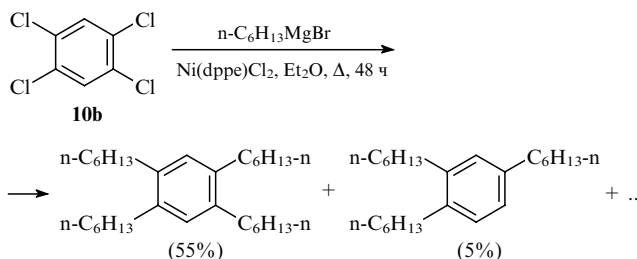
$\text{Alk} = n\text{-C}_n\text{H}_{2n+1}$ ($n = 6-10$).

Полихлорарены, содержащие вицинально расположенные атомы хлора, менее активны в реакциях с алкилмагнибромидом. Так, в 1,2,3-трихлорбензоле (**9c**) замещению подвергаются только «боковые» атомы хлора и получаются монохлориды **74**. 1,2,4-Трихлорбензол (**9b**) приводит к смеси продуктов исчерпывающего замещения — соединений **73b**

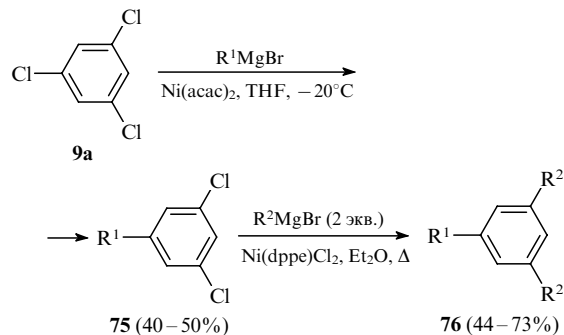
(44%) — и диалкилхлорбензола (22%), положение заместителей в котором не было установлено.



При взаимодействии 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) с *n*-гексилмагнибромидом в присутствии $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ образуется тетрагексилбензол наряду с побочными продуктами, один из которых был идентифицирован как 1,2,4-три(*n*-гексил)бензол.²⁷⁹



Применение различных катализаторов позволило осуществить синтез 1,3,5-триалкилбензолов, содержащих различные алкильные заместители, из 1,3,5-трихлорбензола (**9a**).²⁷⁹ При проведении процесса в ТГФ при -20°C в присутствии $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в качестве катализатора были получены продукты замещения первого атома хлора на группу R^1 — соединения **75**. Последние далее вводили в катализируемую $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ реакцию с избытком другого алкилмагнибромидом R^2MgBr . Препаративные выходы триалкилбензолов **76** были достигнуты лишь после кипячения в эфире в течение 7–10 сут.



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Alk}$.

Описаны реакции ди- (**1a,b**) и трихлорбензолов (**9a**) с трициклическим реактивом Гриньяра — трицикло-[4.1.0.0.2.7]гепт-1-илмагнибромидом (ТЧН-MgBr) — в присутствии $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$.²⁸⁰ Приемлемый выход продукта замещения (53%) был достигнут лишь в случае 1,3-дихлорбензола (**1b**).

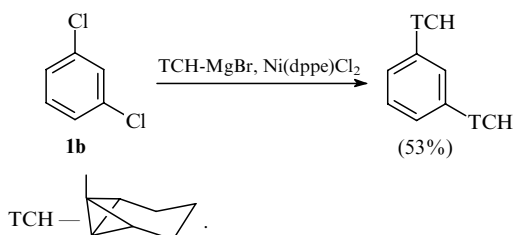
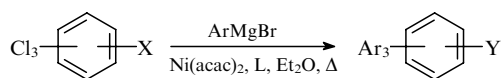


Таблица 9. Кросс-сочетание три- и тетрахлорбензолов с ArMgBr .²⁸¹

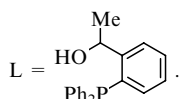
Соединение	Ar	Время, ч	Продукт	Выход, %
1,3,5- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (9a)	Tol	2	1,3,5- $\text{Tol}_3\text{C}_6\text{H}_3$	91
1,2,4- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (9b)	Ph	48	1,2,4- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3$	89
1,2,3- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (9d)	Tol	24	2,6- $\text{Tol}_2\text{C}_6\text{H}_4$	85
1,2,4,5- $\text{Cl}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (10b)	Ph	96	1,2,4,5- $\text{Ph}_4\text{C}_6\text{H}_2$	58 ^a
2,4,6- $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OMe}$ (77)	Tol	20	2,4,6- $\text{Tol}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OMe}$	80

^a Побочные продукты: 1-Cl-2,4,5- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2$ и 1,2,4- $\text{Ph}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (2 : 3).

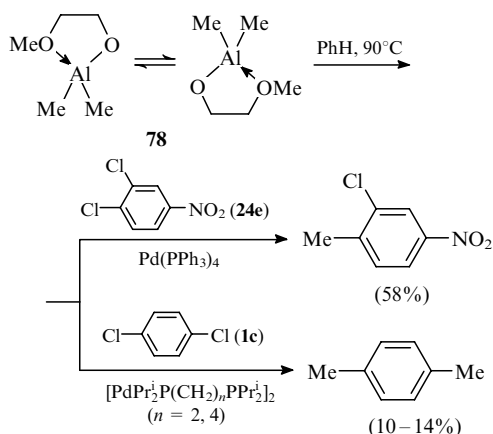
Кросс-сочетание три- и тетрахлораренов с реактивами Гриньяра ароматического ряда (табл. 9) удалось осуществить в каталитической системе $\text{Ni}(\text{acac})_2$ –дифенил[2-(1-гидроксиэтил)фенил]фосфин (L).²⁸¹ В этих условиях трихлорбензолы **9a, b, d** и **77** с высокими выходами образуют продукты исчерпывающего замещения, а в случае 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) при неполной конверсии происходит частичное дехлорирование.



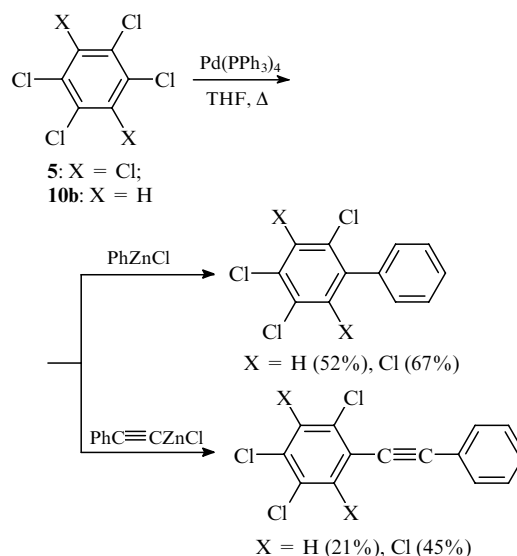
X = H, Cl, OMe; Y = H, Ar, OMe; Ar = Ph, 4-MeC₆H₄ (Tol);



Реакции ПХА с комплексными алюминийорганическими соединениями описаны в работе²⁸². Например, соединение **24e**, содержащее нитрогруппу, взаимодействует с производным **78** в присутствии $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. Введение в реакцию неактивного 1,4-дихлорбензола (**1c**) потребовало применения комплекса Pd с электронообогатненными фосфиновыми лигандами, выход *n*-ксилола, однако, не превышал 14%.

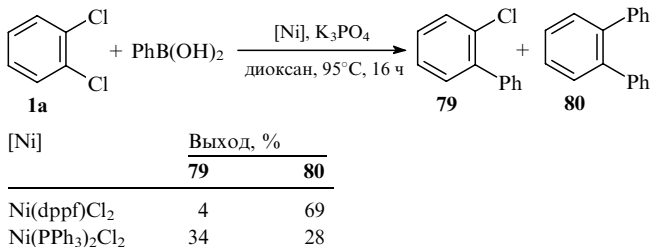


В катализируемых $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ реакциях 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) и гексахлорбензола (**5**) с цинкорганическими соединениями (1.6 моль на 1 моль арена) в кипящем ТГФ с умеренными выходами образуются продукты замещения одного атома хлора.²⁸³ Конверсия ПХА составляет от 58 до 89%, при этом протекают побочные процессы гомосочетания нуклеофильной и электрофильной компонент и реакция восстановительного дехлорирования.

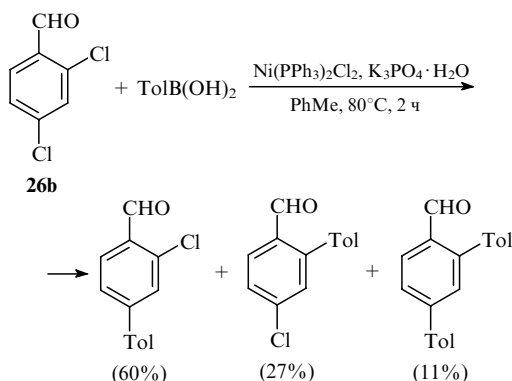


2. Реакции полихлораренов с арилбороновыми кислотами

Катализируемая переходными металлами реакция кросс-сочетания ПХА с арилбороновыми кислотами (реакция Сузуки) может служить удобным одностадийным методом синтеза полиарилбензолов. Однако далеко не всегда она протекает селективно. Так, при взаимодействии 1,2-дихлорбензола (**1a**) с 4.4 экв. $\text{PhB}(\text{OH})_2$ в присутствии комплексов никеля $\text{Ni}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ или $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ образуется смесь 2-хлор-бифенила (**79**) и *o*-терфенила (**80**).²⁸⁴



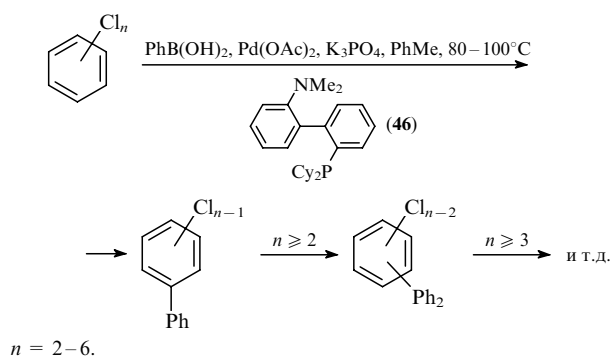
Кросс-сочетание 2,4-дихлорбензальдегида (**26b**) с *n*-толилбороновой кислотой на никелевом катализаторе также приводит к смеси веществ, в которой преобладает продукт *пара*-замещения (соотношение *пара*-изомер : *орто*-изомер ~ 2 : 1).²⁸⁵ В то же время на палладиевом катализаторе $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{--L}$ (L = PPh_3 , PCy_3 , dppb , dppf) выход *орто*-изомера больше.



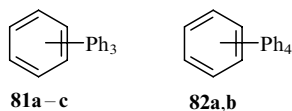
Взаимодействие 1,2-дихлорбензола (**1a**) с $\text{PhB}(\text{OH})_2$ на гетерогенном нанокластерном катализаторе состава

Cu/Pd/Ru в ДМФА при 110°C в присутствии K₂CO₃ в качестве основания дает продукт моноарилрования с выходом 25%.²⁸⁶ В реакции 1,4-дихлорбензола (**1c**) с 4-толилбороновой кислотой под действием каталитической системы PdCl₂-PCy₃-Na₂CO₃ в NMP при 150°C также замещается лишь один атом хлора.²⁸⁷

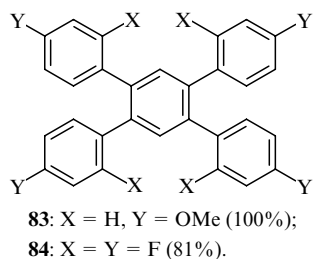
Авторами настоящего обзора показано,²⁸³ что высокохлорированные ПХА, такие как C₆Cl₆ (**5**) и C₆Cl₅Ac, не реагируют с фенилбороновой кислотой в присутствии Pd(PPh₃)₄ в условиях, типичных для арилбромидов. Неожиданную инертность в таких условиях проявил и иодпентахлорбензол, что, по-видимому, связано с пространственным блокированием обычно реакционноспособной связи С—I соседними атомами хлора. Синтезировать целевые продукты позволило применение современных каталитических систем, разработанных в последнее время для кросс-сочетания монохлораренов, в том числе дезактивированных. Так, при использовании системы Pd(dba)₂-Bu₃P-K₃PO₄-PhMe (см.²⁴⁸) выходы продуктов кросс-сочетания PhB(OH)₂ с эквимолярными количествами 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) и гексахлорбензола (**5**) составили 82 и 37% соответственно.²⁸³ Весьма эффективным оказалось применение для этой цели лигандов Бухвальда,^{247, 252, 253} содержащих фрагмент 2-фосфинобифенила, особенно 2-дихлоргексилфосфино-2'-диметиламинобифенила (**46**).^{125, 126}



Кросс-сочетанием три- и тетрахлорбензолов с арилбороновыми кислотами ArB(OH)₂ (Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄) в условиях реакции Бухвальда с высокими выходами синтезированы продукты исчерпывающего замещения атомов хлора — соединения **81–84**.



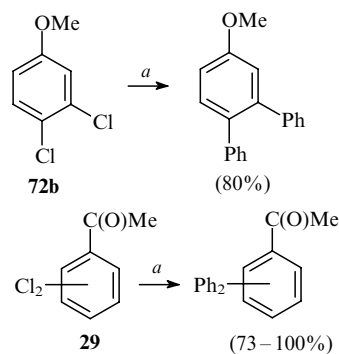
Изомеры: 1,2,3 (**81a**, 94%); 1,2,4 (**81b**, ~ 100%); 1,3,5 (**81c**, ~ 100%); 1,2,3,4 (**82a**, 88%); 1,2,4,5 (**82b**, 94%).



Получить таким способом пентафенилбензол из C₆HCl₅ (**2**) и гексафенилбензол из C₆Cl₆ (**5**) не удалось, хотя целевые продукты были зарегистрированы хромато-масс-спектрометрически в количествах до 10%. После введения четырех фенильных групп основным процессом становится замеще-

ние атомов хлора на атом водорода в интермедиатах Ph₄C₆HCl и Ph₄C₆Cl₂.

В присутствии каталитической системы Pd(OAc)₂-лиганд **46** в реакцию с фенилбороновой кислотой вступают ПХА, содержащие в ароматическом ядре как донорные, так и акцепторные заместители. В указанных условиях были замещены все атомы хлора в 3,4-дихлоранизоле (**72b**) и изомерных дихлорацетофенонах **29**.¹²⁵

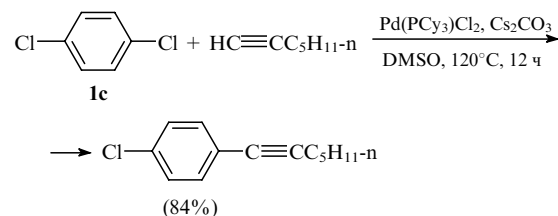


a — PhB(OH)₂ (2.5 моль), Pd(OAc)₂, **46**, K₃PO₄, PhMe, 90°C.

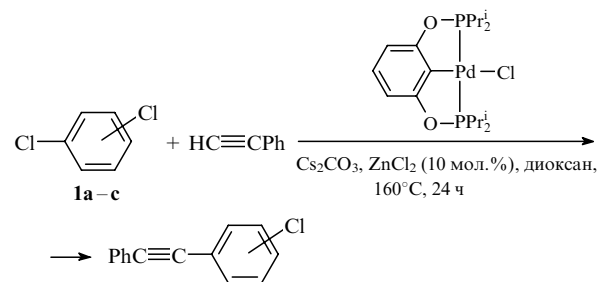
Использование *N*-гетероциклических карбеновых комплексов палладия (полученных *in situ* из Pd(OAc)₂ и солей имидазолия)^{283, 288} и безлигандного метода²⁸⁹ для кросс-сочетания 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**) и гексахлорбензола (**5**) было менее эффективным.

3. Реакции полихлораренов с терминальными ацетиленами

В реакцию с терминальными ацетиленами вводили ди- и трихлорбензолы.^{290–293} Сочетание 1,4-дихлорбензола (**1c**) с гепт-1-ином под действием Pd(PCy₃)₂Cl₂ приводит к продукту монозамещения с высоким выходом.²⁹⁰



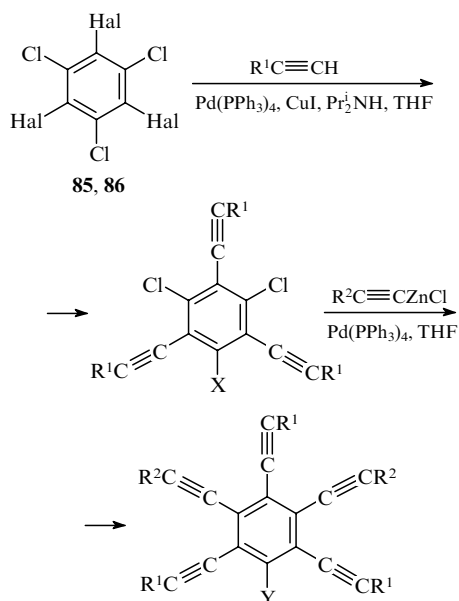
В реакции изомерных дихлорбензолов **1a–c** с фенил-ацетиленом в присутствии «пинцетного» палладиевого комплекса с добавками ZnCl₂ также образуются продукты монозамещения.²⁹¹ Их выходы зависят от взаимного расположения атомов хлора.



Изомеры: 1,2 (36%), 1,3 (19%), 1,4 (80%).

Неожиданные результаты получены при введении в реакцию с алкинами симметричных трибромтрихлор- (**85**) и триодтрихлорбензолов (**86**).^{292, 293} Так, при взаимодействии

1,3,5-трибром-2,4,6-трихлорбензола (**85**) с триметилсилил-ацетиленом в условиях реакции Соногаширы (75°C, 30 ч) происходит замещение только атомов брома. Ввести в ароматическое ядро шесть ацетиленовых групп удалось при использовании более активных цинковых производных алкинов.



Hal = Br (**85**): R¹ = Me₃Si, X = Cl (62%); R² = Ph, Y = C≡CR² (69%); Hal = I (**86**): R¹ = Ph (33%), R² = Me₃Si (51%), X = Y = C≡CR¹.

1,3,5-Триод-2,4,6-трихлорбензол (**86**) взаимодействует с фенилацетиленом с образованием 1,2,3,5-тетракис(фенилэтил)-4,6-дихлорбензола. Для замещения оставшихся атомов хлора реакцию с цинковым производным триметилсилил-ацетилена проводили при повышенной температуре (90°C).

IX. Реакции металлизации

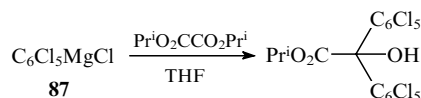
1. Реактивы Гриньяра на основе полихлораренов: синтез и реакции с электрофилами

Полихлорарены способны взаимодействовать с магнием с образованием магнийорганических производных. При получении полихлорарилмагнийгалогенидов большую роль играет природа растворителя. Удобны для этой цели ТГФ и другие циклические эфиры: тетрагидропиран, тетрагидрофурфурилэтиловый эфир, 2-этокситетрагидропиран, дигидропиран. Изомерные 1,3- и 1,4-дихлорбензолы (**1b,c**) в этих растворителях образуют реактивы Гриньяра с хоро-

шими выходами,^{294,295} в случае 1,2-дихлорбензола (**1a**) и высокохлорированных ПХА выходы невысоки из-за побочного процесса олигомеризации. Исключение составляет гексахлорбензол (**5**), образующий C₆Cl₅MgCl в ТГФ с выходом 77%.²⁹⁴ В диэтиловом эфире удалось получить C₆Cl₅MgCl при медленном (2 сут) прибавлении 1,2-дибромэтана к суспензии в эфире избытка магния и гексахлорбензола (**5**) (последний очень плохо растворяется в эфире).^{296,297}

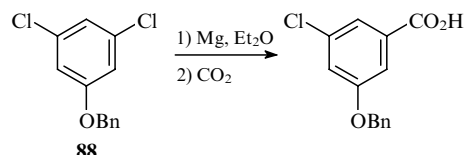
Были изучены реакции указанных магнийорганических производных с рядом электрофилов. Так, при обработке полученного из C₆Cl₅ (**5**) реактива Гриньяра газообразным CO₂ образуется пентахлорбензойная кислота (выход 77%),²⁹⁶ а обработка уксусным ангидридом приводит к пентахлор-ацетофенону (выход 31%). Эти результаты противоречат данным работы²⁹⁴, в которой отмечалось, что C₆Cl₅MgCl не взаимодействует с диоксидом углерода в ТГФ, однако в аналогичных условиях вступает в реакцию с более активным SiCl₄.

Реакцией C₆Cl₅MgCl (**87**) с диизопропилоксалатом в ТГФ синтезирован соответствующий α-гидроксиэфир (выход авторы не указали).²⁹⁸



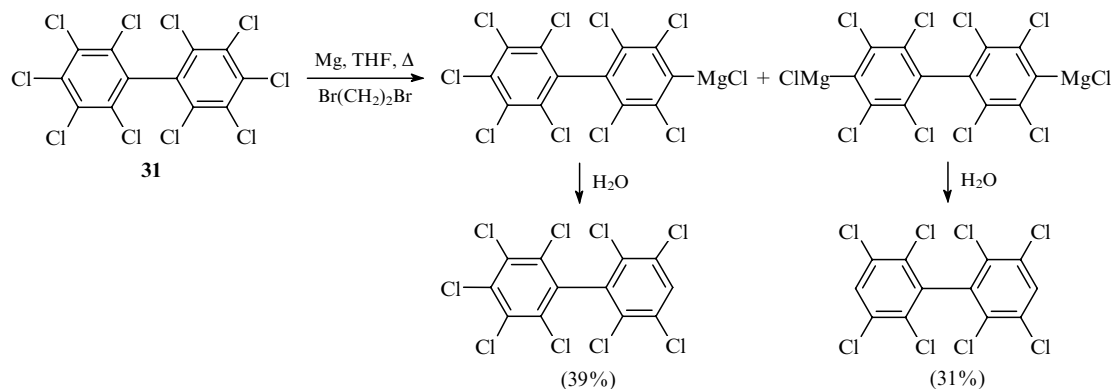
Декахлорбифенил (**31**), подобно гексахлорбензолу (**5**), образует реактивы Гриньяра при проведении реакции в присутствии 1,2-дибромэтана.⁷⁵ Реагируют исключительно атомы хлора в положениях 4 и 4', образующиеся моно- и диметаллированные производные далее превращали в нона- и октахлорбифенилы разложением водой (схема 2).

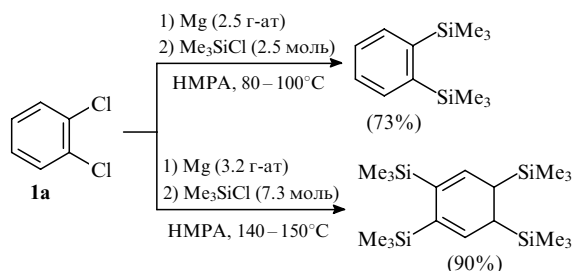
Сообщалось²⁹⁹ (без детализации условий и выходов) об одnoreакторном синтезе 3-бензилокси-5-хлорбензойной кислоты из 5-бензилокси-1,3-дихлорбензола (**88**) через стадию получения реактива Гриньяра.



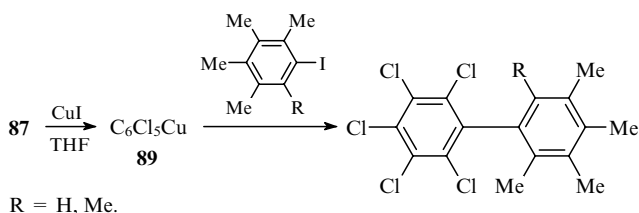
При медленном (50 ч) добавлении 1,2-дихлорбензола (**1a**) к смеси металлического магния и Me₃SiCl в ГМФТА при 80–100°C образуется в основном 1,2-бис(триметилсилил)-бензол.³⁰⁰ Аналогично протекают реакции и в случае других ПХА с числом атомов хлора от 2 до 4. При использовании избытка реагентов и повышении температуры до 140–150°C из соединения **1a** с высоким выходом получен 2,3,5,6-тетракис(триметилсилил)циклогекса-1,3-диен.³⁰¹

Схема 2

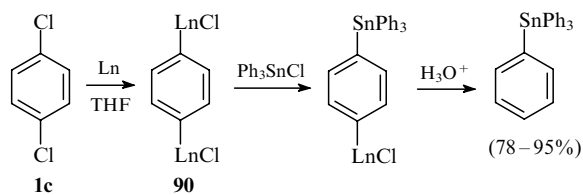




Переметаллирование соединения **87** под действием CuI в ТГФ приводит к медьорганическому соединению **89**.³⁰² Кросс-сочетанием последнего с тетра- и пентаметилфенил-иодидами синтезированы соответствующие биарилы с умеренными выходами (~25%).



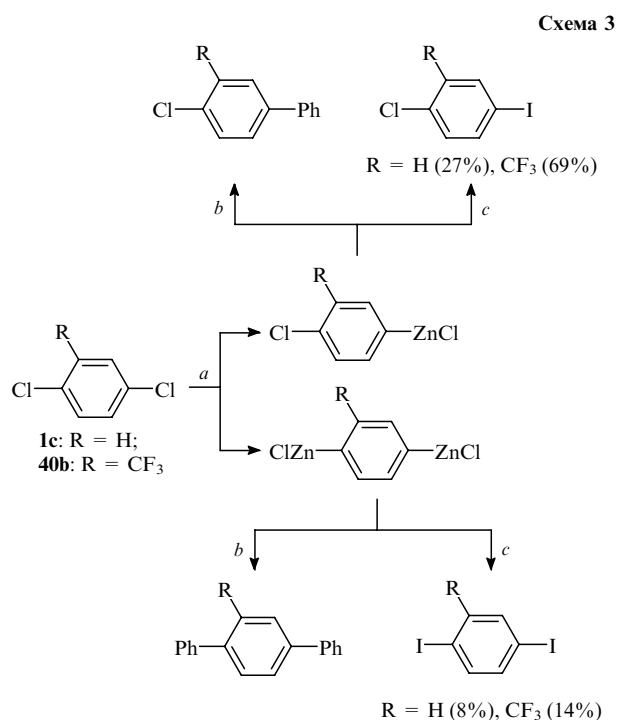
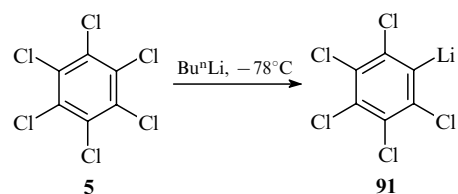
Подобные реактивам Гриньяра металлоорганические реагенты **90** были получены при взаимодействии 1,4-дихлорбензола (**1c**) с иттербием и самарием.³⁰³ Последующая обработка соединений **90** трифениловохлоридом и водой в кислой среде приводила к тетрафенилолову с высоким выходом.



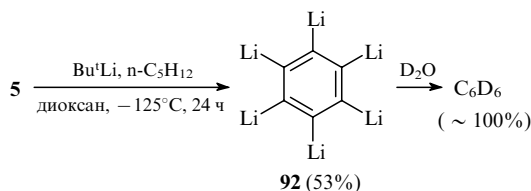
Цинкорганические производные ПХА синтезированы электролизом 1,4-дихлорбензола (**1c**) и 1-трифторметил-2,5-дихлорбензола (**40b**). Процесс проводили в бездиафрагменной ячейке с растворимым цинковым анодом в смеси MeCN–пиридин (9:1) в присутствии CoCl₂ и ZnBr₂ в качестве катализаторов.³⁰⁴ Полученные металлоорганические соединения превращали в соответствующие иодбензолы или в продукты кросс-сочетания с PhI в присутствии Pd(PPh₃)₂Cl₂ (схема 3).

2. Синтез и реакции литийорганических производных полихлораренов

Монохлорарены в отличие от арилбромидов и -иодидов обычно не взаимодействуют с алкиллитиевыми реагентами. Однако взаимная активация атомов хлора в ПХА облегчает реакцию с данными металлоорганическими соединениями. Так, гексахлорбензол (**5**) реагирует с BuⁿLi в смеси ТГФ–гексан при –78°C с образованием пентахлорфениллития (**91**).³⁰⁵ В эфире этот процесс протекает при –10°C.³⁰⁶

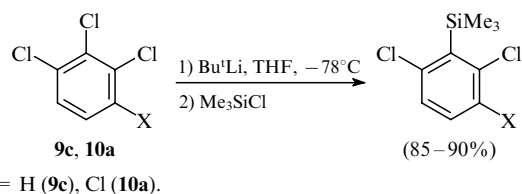


Взаимодействие гексахлорбензола (**5**) с избытком BuⁿLi приводит к продукту замещения двух атомов Cl в *пара*-положении,³⁰⁷ а литирование *трет*-бутиллитием при –125°C позволяет заместить все шесть атомов Cl. Полученное гексалитнеевое производное **92** после обработки D₂O дает бензол-d₆ с количественным выходом.³⁰⁸



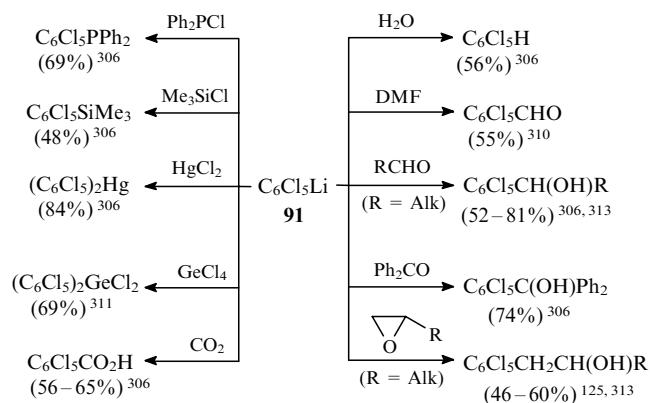
Полихлорарены, содержащие ароматические связи C–H, способны селективно обменивать атом водорода на литий. Так, 1,3,5-трихлорбензол (**9a**) при обработке BuⁿLi образует симметричный трилитоотрихлорбензол,³⁰⁷ а 1,2,4,5-тетрахлорбензол (**10b**) в зависимости от количества литирующего реагента — продукты замещения одного или двух атомов водорода.³⁰⁹ Реакция пентахлорбензола (**2**) с BuⁿLi также протекает с обменом атома H на Li.^{307, 309}

1,2,3-Трихлор- (**9c**) и 1,2,3,4-тетрахлорбензолы (**10a**) образуют в условиях литирования смесь продуктов дехлорирования и депротонирования.³⁰⁷ Высокая хемоселективность реакции отмечена при использовании BuⁿLi: при обработке продуктов литирования триметилхлорсиланом были получены соответствующие триметилсилиларены, содержащие на один атом хлора меньше.

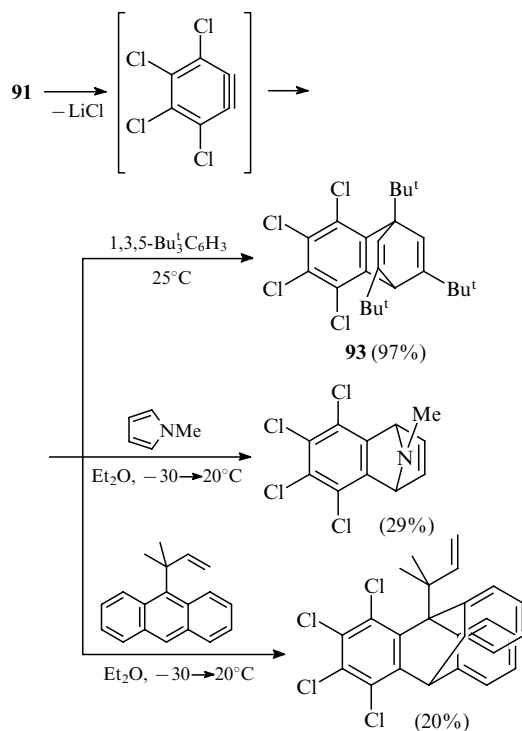


Литиирование декахлорбифенила (**31**), как и реакция с Mg, протекает региоселективно в положения 4 и 4' (см.⁷⁵). При обработке продуктов литиирования водой образуются нона- и октахлорбифенилы, а при их взаимодействии с диметилсульфатом — соответствующие 4-метил- и 4,4'-диметилперхлорбифенилы.

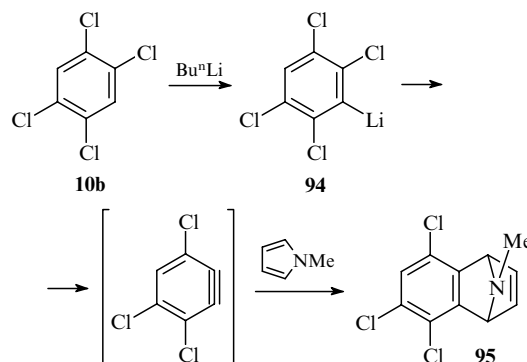
Литиевые производные ПХА являются ценными полупродуктами в синтезе различных элементоорганических и функциональных производных аренов.^{125, 306, 310–313} Некоторые примеры реакций пентахлорфениллития (**91**) с электрофилами со ссылками на оригинальные статьи приведены ниже.



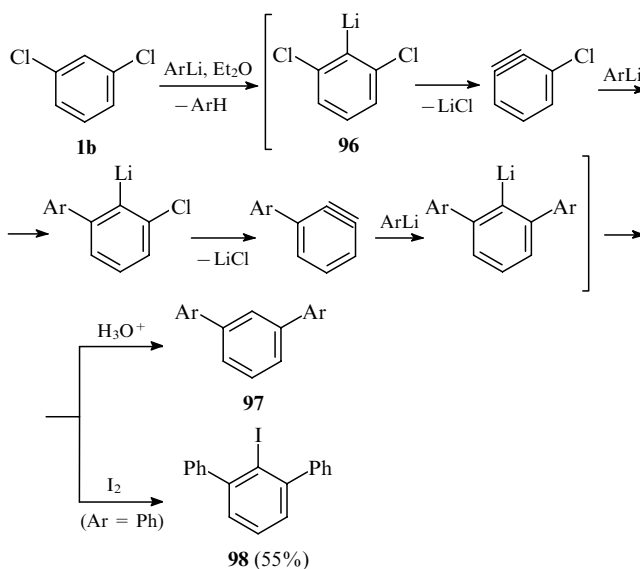
Хотя полихлорфениллитиевые производные относительно стабильны (соединение **91** устойчиво в эфире при -10°C), в некоторых случаях они элиминируют LiCl с образованием соответствующих дегидробензолов.³¹⁴ Так, взаимодействие соединения **91** с 1,3,5-трис(*трет*-бутил)бензолом приводит к соответствующему продукту циклоприсоединения **93**.³⁰⁵ Аналогично протекают реакции $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{Li}$ (**91**) с *N*-метилпирролом³¹⁵ и замещенным антраценом.³¹⁶



2,3,5,6-Тетрахлорфениллитий (**94**), полученный из 1,2,4,5-тетрахлорбензола (**10b**), способен превращаться в 3,4,6-трихлордегидробензол, который был зафиксирован по образованию продукта циклоприсоединения с *N*-метилпирролом — соединения **95**.³¹⁵

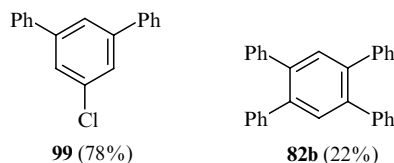


Установлено,³¹⁷ что реакции 1,3-дихлорбензола (**1b**) с избытком ArLi протекают через стадию образования 3-хлордегидробензола, предшественником которого является 2-литий-1,3-дихлорбензол (**96**). Конечными продуктами таких реакций являются *m*-терфенилы **97**. Если после взаимодействия соединения **1b** с фениллитием реакционную смесь разлагать молекулярным иодом, то образуется иодпроизводное *m*-терфенила **98**.

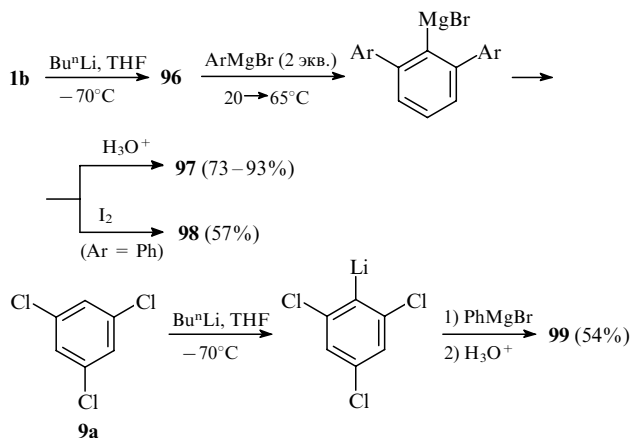


Ar = Ph (73%), 4-PhC₆H₄ (65%), 2-MeOC₆H₄ (93%), 4-MeOC₆H₄ (80%).

Аналогичным образом из 1,3,5-трихлор- (**9a**) и 1,2,4,5-тетрахлорбензолов (**10b**) под действием PhLi получены соединения **99** и **82b** соответственно.³¹⁷

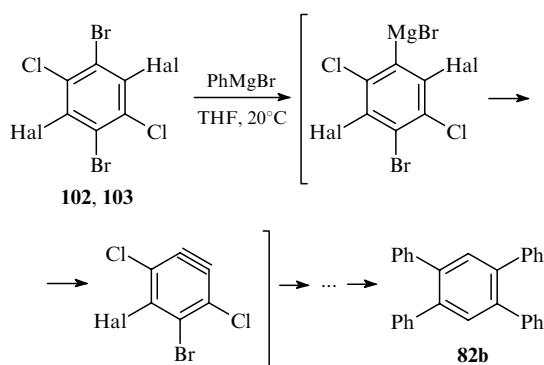


Эффективный способ синтеза *m*-терфенилов состоит в литиировании полихлорбензолов **1b** или **9a** *n*-бутиллитием с последующей обработкой ArMgBr. Происходящие при этом превращения по механизму аналогичны обсуждаемым выше.³¹⁷



2-Литио-1,3-дихлорбензол (96) образует производные бифенила и *m*-терфенила в результате взаимодействия с образующимся *in situ* 3-хлордегидробензолом.³¹⁸ Выход 2,2',6,6'-тетрахлор-*m*-терфенила (100) достигает 44%, если превратить литиевое производное в магнийорганическое соединение 101, реакции которого протекают более гладко (схема 4).³¹⁷

Через стадию образования производного дегидробензола протекают и реакции 1,2,4,5-тетрабромдихлор- (102) и 1,4-дибромтетрахлорбензолов (103) с избытком PhMgBr, приводящие к 1,2,4,5-тетрафенилбензолу (82b).³¹⁹



Hal = Br (102, 65%); Cl (103, 36%).

* * *

Как видно из представленного выше материала, полихлорарены могут выступать в качестве многофункциональных синтонов для получения органических и элементоорганических соединений различных классов. К настоящему времени достаточно подробно изучены реакции ароматического

нуклеофильного замещения и металлирования ПХА и в значительно меньшей степени — реакции кросс-сочетания, катализируемые комплексами переходных металлов. В то же время серьезные успехи, достигнутые в последние годы в области металлокомплексного катализа, позволяют прогнозировать возможность разработки эффективных методов превращений ПХА в ценные ароматические соединения с использованием высокоэффективных металлокомплексных катализаторов нового поколения. Некоторые из новых каталитических систем успешно испытаны в процессах кросс-сочетания дихлорбензолов и высокохлорированных аренов.

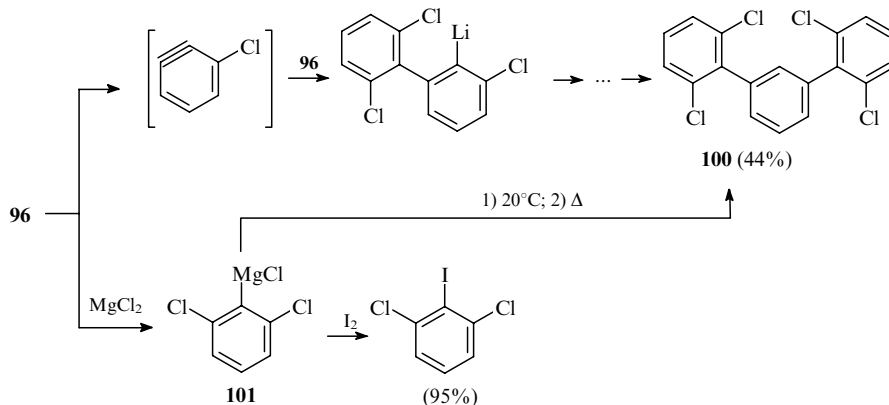
Изучение реакционной способности ПХА имеет важное прикладное значение. Полученные результаты могут внести существенный вклад в решение проблемы химической утилизации токсичных хлорорганических соединений — пестицидов, отработанных трансформаторных масел (см., например,^{320–322}), диоксинов и др., — в том числе путем их переработки в новые продукты и материалы с практически полезными свойствами.

Обзор подготовлен при финансовой поддержке фонда INTAS (грант № 04-82-7271), которому авторы выражают свою признательность.

Литература

1. J.B.Hoke, G.A.Gramiccioni, E.N.Balko. *Appl. Catal.*, **B**, **1**, 285 (1992)
2. F.Murena, E.Schioppa. *Appl. Catal.*, **B**, **27**, 257 (2000)
3. Y.Ukisu, S.Imura, R.Uchida. *Chemosphere*, **33**, 1523 (1996)
4. S.Zinovyev, A.Perosa, S.Yufit, P.Tundo. *J. Catal.*, **211**, 347 (2002)
5. В.В.Лукин, Е.С.Локтева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1609 (1996)
6. Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов, Ю.А.Трегер. *Успехи химии*, **65**, 667 (1996)
7. F.Alonso, I.P.Beletskaya, M.Yus. *Chem. Rev.*, **102**, 4009 (2002)
8. A.R.Pinder. *Synthesis*, 425 (1980)
9. Э.С.Левин, З.И.Фодиман. *Журн. физ. химии*, **28**, 601 (1954)
10. M.S.Mubarak, D.G.Peters. *J. Electroanal. Chem.*, **435**, 47 (1997)
11. *Polychloroaromatic Compounds*. (Ed. H.Susichitzky). Plenum, New York, 1974
12. M.Ballester. In *Advances in Physical Organic Chemistry*. Vol. 25. (Ed. D.Bethel). Academic Press, New York, 1989. P. 267
13. Р.Д.Чамберс, С.Р.Джеймс. В кн. *Общая органическая химия. Т. 1*. (Под ред. Н.К.Кочеткова). Химия, Москва, 1981. С. 622
14. F.Maiolo, L.Testaferri, M.Tiecco, M.Tingoli. *J. Org. Chem.*, **46**, 3070 (1981)
15. P.Cogolli, F.Maiolo, L.Testaferri, M.Tingoli, M.Tiecco. *J. Org. Chem.*, **44**, 2642 (1979)
16. M.Tiecco, M.Tingoli, L.Testaferri, D.Chianelli, F.Maiolo. *Synthesis*, 478 (1982)
17. L.Testaferri, M.Tingoli, M.Tiecco. *J. Org. Chem.*, **45**, 4376 (1980)
18. M.Evers. *Chem. Scr.*, **26**, 585 (1986)
19. C.W.Dirk, S.D.Cox, D.E.Wellman, F.Wudl. *J. Org. Chem.*, **50**, 2395 (1985)

Схема 4



20. R.Lapouyade, J.-P.Morand. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 223 (1987)
21. Z.Chen, L.R.Sutton, D.Moran, A.Hirsch, W.Thiel, P.von R.Schleyer. *J. Org. Chem.*, **68**, 8808 (2003)
22. R.Adams, A.Ferretti. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4927 (1959)
23. L.Testaferri, M.Tiecco, M.Tingoli, D.Chianelli, M.Montanucci. *Synthesis*, 751 (1983)
24. T.Nabeshima, N.Furukawa, T.Ishizawa, K.Morihashi, O.Kikuchi. *Heterocycles*, **31**, 1575 (1990)
25. A.M.Richter, V.Engels, N.Beye, E.Fanghaenel. *Z. Chem.*, **29**, 444 (1989)
26. J.Larsen, K.Bechgaard. *J. Org. Chem.*, **52**, 3285 (1987)
27. Å.Bergman, C.A.Wachtmeister. *Chemosphere*, **7**, 949 (1978)
28. J.R.Campbell. *J. Org. Chem.*, **29**, 1830 (1964)
29. A.Ueno, S.Kanno, N.Yamanaka. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2001.172.254; *Chem. Abstr.*, **135**, 45984 (2001)
30. J.H.Uhlenbroek. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **80**, 1057 (1961)
31. S.D.Pastor, E.T.Hessell. *J. Org. Chem.*, **50**, 4812 (1985)
32. D.D.MacNicol, P.R.Mallison, A.Murphy, G.J.Sym. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4131 (1982)
33. J.H.R.Tucker, M.Gingras, H.Brand, J.-M.Lehn. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1303 (1997)
34. R.Lang, R.Mayer, D.Decker, T.Kniess. *Z. Chem.*, **30**, 404 (1990)
35. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Л.Г.Клочкова, А.С.Нахманович. *Журн. орг. химии*, **12**, 1515 (1976)
36. Л.Ф.Шагун, Е.С.Дериглазова, Т.В.Кашик, Э.Н.Дерягина, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **14**, 187 (1978)
37. В.З.Анненкова, Л.М.Антоник, Т.И.Вакульская, М.Г.Воронков. *Журн. орг. химии*, **21**, 2219 (1985)
38. М.Г.Воронков, Э.Н.Дерягина, Э.Н.Сухомазова. *Журн. орг. химии*, **18**, 1736 (1982)
39. В.А.Сергеев, В.И.Неделькин, А.В.Астанков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1908 (1987)
40. E.Klingsberg. *Tetrahedron*, **28**, 963 (1972)
41. I.Arai, T.Yamaguchi, Y.Koida. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2000.07.649 (2000); *Chem. Abstr.*, **132**, 64054 (2000)
42. C.Combellas, S.Dellerue, G.Mathey, A.Thiebault. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 539 (1997)
43. M.Tiecco, L.Testaferri, M.Tingoli, D.Chianelli, M.Montanucci. *J. Org. Chem.*, **48**, 4289 (1983)
44. T.Kemmitt, W.Levason. *Organometallics*, **8**, 1303 (1989)
45. J.Nakayama, M.Kashiwagi, R.Yomoda, M.Hoshino. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1424 (1987); *Chem. Abstr.*, **108**, 150191 (1998)
46. T.L.Kachhee, V.Gupta, D.C.Gautam, R.R.Gupta. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **178**, 2671 (2003)
47. H.Fiege, F.Hagedorn. Пат. 711754 Европа; *Chem. Abstr.*, **125**, 86296 (1996)
48. P.Cogolli, L.Testaferri, M.Tingoli, M.Tiecco. *J. Org. Chem.*, **44**, 2636 (1979)
49. В.Ю.Орлов, А.Д.Котов, Р.С.Бегунов, Г.С.Миронов. В кн. *Азотистые гетероциклы и алкалоиды. Т. I. (Тез. докл. междунар. конференции «Химия и биологическая активность азотистых гетероциклов и алкалоидов»)*. Москва, 2001. С. 452; *Chem. Abstr.*, **141**, 410846 (2004)
50. Т.С.Сафонова, М.П.Немерюк, М.М.Лиховидова, А.Л.Седов, Н.А.Гринева, М.А.Керемов, Н.П.Соловьева, О.С.Анисимова, А.С.Соколова. *Хим.-фарм. журн.*, (6), 21 (2003)
51. Y.Yoshida, D.Barrett, H.Azami, C.Morinaga, S.Matsumoto, Y.Matsumoto, H.Takasugi. *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 2647 (1999)
52. J.K.Suzuki, A.Zirnis, A.A.Manian. *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1227 (1979)
53. S.Oya, S.R.Choi, H.Coenen, H.F.Kung. *J. Med. Chem.*, **45**, 4716 (2002)
54. H.Takenaka, M.Kirihata. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2003.321.440; *Chem. Abstr.*, **139**, 364820 (2003)
55. T.Ikemoto, T.Ito, A.Nishiguchi, K.Tomimatsu. *Tetrahedron*, **60**, 10851 (2004)
56. Y.H.Zhu, P.Lu, H.Lou, X.M.Zheng. *Chinese Chem. Lett.*, **14**, 235 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 149372 (2003)
57. M.Tanemura, I.Matsunaga, M.Saitou. Пат. 181526 Европа; *Chem. Abstr.*, **105**, 78667 (1986)
58. I.Nasuno, S.Tomita, M.Shibata, H.Yamamoto. WO PCT 97/08163; *Chem. Abstr.*, **126**, 238301 (1997)
59. S.Archer, L.Pica-Mattoccia, D.Cioli, A.Seyed-Mozaffari, A.H.Zayed. *J. Med. Chem.*, **31**, 254 (1988)
60. Z.A.Bayir, S.Merey, E.Hamuryudan. *Monatsh. Chem.*, **134**, 1027 (2003)
61. D.Wöhrl, M.Eskes, K.Shigehara, A.Yamada. *Synthesis*, 194 (1993)
62. V.Valenta, J.Holubek, M.Protiva. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **52**, 1062 (1987)
63. S.M.Cramp. WO PCT 97/30026; *Chem. Abstr.*, **127**, 205348 (1997)
64. J.T.Manka, V.C.McKenzie, P.Kaszynski. *J. Org. Chem.*, **69**, 1967 (2004)
65. T.Hiyama, H.Kano, S.Nii. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2001.302.616; *Chem. Abstr.*, **135**, 344275 (2001)
66. T.Aoki, T.Konoike. WO PCT 99/54296; *Chem. Abstr.*, **131**, 286521 (1999)
67. D.J.Brunelle. *J. Org. Chem.*, **49**, 1309 (1984)
68. D.Landini, F.Montanari, F.Rolla. *J. Org. Chem.*, **48**, 604 (1983)
69. J.E.Shaw. Пат. 5618981 США; *Chem. Abstr.*, **126**, 330492 (1997)
70. M.Sakamoto, S.Tomita, Y.Takashima, H.Koga. WO PCT 01/40176; *Chem. Abstr.*, **135**, 19546 (2001)
71. U.N.Rao, J.Maguire, E.Biehl. *ARKIVOC*, (i), 88 (2004)
72. K.Sukata, T.Akagawa. *J. Org. Chem.*, **54**, 1476 (1989)
73. J.-E.Ancel, G.Perrin-Janet, P.Leroy. WO PCT 00/69805; *Chem. Abstr.*, **133**, 362614 (2000)
74. Y.Liu, J.Schwartz. *Tetrahedron*, **51**, 4471 (1995)
75. F.Binns, H.Suschtizky. *J. Chem. Soc., C*, 1913 (1971)
76. L.J.Crane, M.Anastassiadou, J.-L.Stigliani, G.Baziard-Mouysset, M.Payard. *Tetrahedron*, **60**, 5325 (2004)
77. S.-J.Yan, J.Lin, L.-J.Yang, R.Huang, Z.Zhang. *Yunnan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **25**, 525 (2003); *Chem. Abstr.*, **141**, 156909 (2004)
78. H.Hrenn, W.Schwack, W.Seilmeier, H.Wieser. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1911 (2003)
79. А.А.Лебедев, Л.И.Миронова, М.Г.Плешаков, А.К.Матвеева, И.А.Тимохина. *Хим.-фарм. журн.*, 1205 (1985)
80. A.Magnano, S.Sparapani, R.Lucciarini, M.Michela, C.Amantini, G.Santoni, I.Antonini. *Bioorg. Med. Chem.*, **12**, 5941 (2004)
81. D.B.Capps. Пат. 138302 Европа; *Chem. Abstr.*, **103**, 196074 (1985)
82. J.Romanowski, Z.Eckstein. *Pol. J. Chem.*, **58**, 263 (1984)
83. H.Asakawa, M.Matano. *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 1287 (1979)
84. K.Warning, G.Folz. Пат. 3431827 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 224685 (1986)
85. B.Gong, F.Hong, C.Kohm, L.Bonham, P.Klein. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **14**, 1455 (2004)
86. Y.-M.Legrand, M.Gray, G.Cooke, V.M.Rotello. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15789 (2003)
87. N.Choy, K.C.Russell, J.C.Alvarez, A.Fider. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1515 (2000)
88. A.Pawlik, A.Ouart, S.Kirstein, H.-W.Abraham, S.Daehne. *Eur. J. Org. Chem.*, 3065 (2003)
89. S.Özden, H.Karatas, S.Yildiz, H.Göker. *Arch. Pharm.*, **337**, 556 (2004)
90. T.Ibata, M.Shang, T.Demura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 2717 (1995)
91. T.Ibata, Y.Isogami, J.Toyoda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 42 (1991)
92. W.Ried, G.Sell. *Chem. Ber.*, **113**, 2311 (1980)
93. G.M.Dubowchik, J.A.Michne, D.Zuev, V.Schwartz, P.M.Scola, C.A.James, E.H.Ruediger, S.S.Pin, K.D.Burris, L.A.Balanda, Q.Gao, D.Wu, L.Fung, T.Fiedler, K.E.Browman, M.T.Taber, J.Zhang. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **13**, 3997 (2003)
94. J.Fukunaga, T.Ookuma, R.Mita. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 1995.725.834; *Chem. Abstr.*, **122**, 265019 (1995)
95. T.Ibata, X.-Z.Zou, T.Demura. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **68**, 3227 (1995)
96. H.-P.Zhou, H.-S.Dong, Y.Hao, M.Huang. *Hanneng Cailiao*, **12**, 107 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 55938 (2005)
97. A.Heaton, M.G.Hill, F.G.Drakesmith. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1275 (1985)
98. G.W.Lawrence, H.G.Adolphz. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 1615 (1980)
99. C.Yan, H.Zhang, X.Zhu, C.Zhu, G.Jing. Пат. 1374291 KHP; *Chem. Abstr.*, **140**, 287161 (2004)
100. C.Yan, X.Li, X.Zhu, C.Zhu, Y.Wang, H.Zhang. *Xiandai Nongyao*, **2** (5), 5 (2003); *Chem. Abstr.*, **140**, 270575 (2004)

101. C.Yan. *Xiandai Nongyao*, **2** (1), 13 (2003); *Chem. Abstr.*, **140**, 271168 (2004)
102. B.Gallenkamp, O.Schallner, E.Klauke. Пат. 3447211 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **105**, 152687 (1986)
103. X.Kong, S.Wang, G.Wang, W.Chai, W.Yao, T.Xu. Пат. 1333205 КНР; *Chem. Abstr.*, **138**, 221344 (2003)
104. H.Wu, C.Yang, Y.Huang, C.Xie, Y.Li, S.Guan. Пат. 1468838 КНР; *Chem. Abstr.*, **142**, 355035 (2005)
105. D.Catarzi, V.Colotta, F.Varano, F.R.Calabri, G.Filacchioni, A.Galli, C.Costagli, V.Carla. *J. Med. Chem.*, **47**, 262 (2004)
106. T.Haga, T.Komyoji, T.Nakajima, T.Oshima, K.Suzuki. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 61.72.755; *Chem. Abstr.*, **105**, 114927 (1986)
107. В.Н.Бойко, И.В.Гогоман, Г.М.Щупак, Л.М.Ягупольский. *Журн. орг. химии*, **23**, 2586 (1987)
108. Г.А.Селиванова, Л.М.Покровский, В.Д.Штейнгарц. *Журн. орг. химии*, **38**, 1066 (2002)
109. T.Shimosada, K.Shimomiya, K.Ueda, H.Ono, S.Furuhashi. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 63.130.567; *Chem. Abstr.*, **109**, 212817 (1988)
110. A.Greiner. *Synthesis*, 312 (1989)
111. M.L.D.Palacios, R.F.P.Comdom. *Synth. Commun.*, **33**, 1771 (2003)
112. H.-S.Mei, T.-R.Yan, Y.-W.Wu. *Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi*, **31**, 485 (2000); *Chem. Abstr.*, **134**, 326231 (2001)
113. S.E.Kitchen, Y.Wang, A.L.Baumstark, W.D.Wilson, D.W.Boykin. *J. Med. Chem.*, **28**, 940 (1985)
114. A.A.Joshi, S.S.Narkhede, C.L.Viswanathan. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **15**, 73 (2005)
115. T.Papenfuhs, R.Pfirman, S.Krause, D.Neumann-Grimm. Пат. 19532054 Германия; *Chem. Abstr.*, **126**, 238655 (1997)
116. S.Krause, D.Neumann-Grimm, T.Papenfuhs. Пат. 19624583 Германия; *Chem. Abstr.*, **128**, 102381 (1998)
117. T.Kamiya, H.Takehara, Y.Inamoto, A.Taniguchi, M.Masumoto. WO PCT 97/24335; *Chem. Abstr.*, **127**, 121747 (1997)
118. H.Matsuda. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2002.105.060; *Chem. Abstr.*, **136**, 294846 (2002)
119. S.M.Bech. WO PCT 98/51685; *Chem. Abstr.*, **130**, 25071 (1999)
120. Ф.З.Галин, Р.Г.Рахимов, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 548 (1998)
121. L.X.Marill, R.F.P.Comdom, U.J.Haza, M.M.Hernandez. *Rev. CENIC, Cienc. Quim.*, **30**, 81 (1999); *Chem. Abstr.*, **133**, 176990 (2000)
122. E.Brenner, R.Schneider, Y.Fort. *Tetrahedron*, **55**, 12829 (1999)
123. J.O.Smith, M.A.Petruska, J.J.Longlet. WO PCT 2004/054961; *Chem. Abstr.*, **141**, 90877 (2004)
124. J.P.Wolfe, H.Tomori, J.P.Sadighi, J.Yin, S.L.Buchwald. *J. Org. Chem.*, **65**, 1158 (2000)
125. А.С.Бурукин. *Дисс. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва*, 2006
126. А.С.Бурукин, А.А.Васильев, С.Г.Злотин. В кн. *II Молодежная конференция ИОХ РАН. (Тез. докл.)*. Москва, 2006. С. 91
127. H.Geissler, S.Haber, S.Scherer, A.Meudt. Пат. 1083163 Европа; *Chem. Abstr.*, **134**, 222510 (2001)
128. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.A.Borisenko, F.Denat, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **44**, 1433 (2003)
129. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.G.Bessmertnykh, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4983 (2001)
130. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.G.Bessmertnykh, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 4987 (2001)
131. I.P.Beletskaya, A.G.Bessmertnykh, A.D.Averin, F.Denat, R.Guilard. *Eur. J. Org. Chem.*, 281 (2005)
132. I.P.Beletskaya, A.D.Averin, A.G.Bessmertnykh, F.Denat, R.Guilard. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1193 (2002)
133. Г.А.Артакина, А.Г.Сергеев, М.М.Штерн, И.П.Белецкая. *Журн. орг. химии*, **42**, 1695 (2006)
134. L.Testaferri, M.Tiecco, M.Tingoli, D.Chianelli, M.Montanucci. *Tetrahedron*, **39**, 193 (1983)
135. Y.Yoshida, Y.Hamada, K.Magaribuchi, H.Takeuchi. WO PCT 99/29699; *Chem. Abstr.*, **131**, 18836 (1999)
136. J.A.Chong, F.Abdesaken, C.C.Wu. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 10.195.017; *Chem. Abstr.*, **129**, 161413 (1998)
137. J.A.Chong, F.Abdesaken, C.C.Wu. Пат. 831083 Европа; *Chem. Abstr.*, **128**, 230138 (1998)
138. J.A.Chong, F.Abdesaken, L.A.Spangler, S.R.Joshi, C.C.Wu. Пат. 941982 Европа; *Chem. Abstr.*, **131**, 214080 (1999)
139. T.Much, H.Weintritt, R.Lantzsch, W.Huebschw. WO PCT 01/83417; *Chem. Abstr.*, **135**, 344281 (2001)
140. K.Yamaguchi, Y.Yoshikawa, Y.Tanabe, K.Sugimoto, A.Yamaguchi. Пат. 3429903 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 33845 (1986)
141. M.H.Mach, J.F.Bunnett. *J. Org. Chem.*, **45**, 4660 (1980)
142. J.H.Brady, B.J.Wakefield. *Synthesis*, 33 (1984)
143. A.L.Rocklin. *J. Org. Chem.*, **21**, 1478 (1956)
144. F.D.Smith. Пат. 2449088 США; *Chem. Abstr.*, **43**, 813 (1949)
145. J.H.Brady, N.Tahir, B.J.Wakefield. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2425 (1984)
146. T.Humppi. *Synthesis*, 919 (1985)
147. S.Gobbi, A.Pampa, A.Bisi, F.Belluti, P.Valenti, A.Caputo, A.Zampiron, M.Carrara. *J. Med. Chem.*, **45**, 4931 (2002)
148. C.Corrall, J.Lissavetzky, A.M.Valdeolillos. *J. Heterocycl. Chem.*, **22**, 1349 (1985)
149. J.Lu. Пат. 1267663 КНР; *Chem. Abstr.*, **134**, 252145 (2001)
150. G.B.Eregowda, H.N.Kolpana, R.Hegde, K.N.Thimmaiah. *Indian J. Chem., Sect. B*, **39**, 243 (2000)
151. J.Liu, Y.Wang, Y.Zhang, S.Chen. *Sichuan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **38**, 885 (2001); *Chem. Abstr.*, **138**, 55694 (2003)
152. R.E.Bozga, S.P.Cilianu-Bibianu, F.I.Cunescu, L.Precup. Пат. 88042 Румыния; *Chem. Abstr.*, **105**, 114726 (1986)
153. R.E.Bozga, S.Cilianu-Bibian, C.E.Sirbu, G.Filip. Пат. 86377 Румыния; *Chem. Abstr.*, **105**, 114727 (1986)
154. T.Yoshimoto, K.Igarashi, K.Oda, M.Ura, N.Safo. Пат. 2926829 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **93**, 7835 (1980)
155. Т.М.Шамсутдинов, З.М.Полуэктова, Т.А.Калистратова, А.В.Старков. *Журн. прикл. химии*, **59**, 862 (1986)
156. E.A.Aly. Пат. 4548640 США; *Chem. Abstr.*, **104**, 168110 (1986)
157. M.Osu, H.Okabe, O.Maruyama. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 61.27.950; *Chem. Abstr.*, **105**, 78643 (1980)
158. J.T.Gupton, G.Hertel, G.De Crescenzo, C.Colon, D.Baran, D.Dukeshere, S.Novick, D.Liotta, J.P.Idoux. *Can. J. Chem.*, **63**, 3037 (1985)
159. T.L.Siddall, M.V.M.Edmonds, K.L.Krumel, J.M.Schomaker, M.W.Zettler, S.L.Shinkle, J.D.Webster. WO PCT 98/42677; *Chem. Abstr.*, **129**, 290132 (1998)
160. T.L.Siddall, K.L.Krumel, M.V.M.Edmonds, J.M.Schomaker, M.W.Zettler. Пат. 6211403 США; *Chem. Abstr.*, **134**, 266305 (2001)
161. J.Bakos, B.Neil, L.Kollar, S.Toroies, G.Eifert, F.Bihari, L.Sarosi, G.P.Durko, I.Kuronya. Пат. 3539927 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **105**, 74396 (1986)
162. K.-H.Linker, W.Haas, O.Schallner, K.Findeisen, R.Andree, M.W.Drewes. Пат. 19620992 Германия; *Chem. Abstr.*, **128**, 34579 (1998)
163. R.Neidlein, R.Leidholdt. *Chem. Ber.*, **119**, 844 (1986)
164. G.Soula. *J. Org. Chem.*, **50**, 3717 (1985)
165. C.Oniscu, V.Bancila, S.Toader, A.Vlase, A.Dumitrescu, J.C.Ionescu, M.Bancila, C.Musca, G.Fagarasan. Пат. 114785 Румыния; *Chem. Abstr.*, **134**, 162818 (2001)
166. K.Kunikata, K.Nakamura. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 60.188.349; *Chem. Abstr.*, **104**, 88268 (1986)
167. M.Watanabe, M.Nihyama, Y.Koie. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8837 (1999)
168. T.A.Di, W.Hoelzl, D.Reinehr, R.Zink. WO PCT 01/83418; *Chem. Abstr.*, **135**, 344278 (2001)
169. U.Burckhardt, T.A.Di, W.Hoelzl, D.Reinehr, R.Zink, H.Sauter, U.Gronde. Пат. 857711 Европа; *Chem. Abstr.*, **129**, 161410 (1998)
170. I.Okabayashi, N.Iwata. *Chem. Pharm. Bull.*, **28**, 2831 (1980)
171. Z.-W.Guo, G.M.Salamonczyk, K.Han, K.Machiya, C.J.Sih. *J. Org. Chem.*, **62**, 6700 (1997)
172. C.J.Sih, I.Malnar. *Biocatal. Biotransform.*, **18**, 301 (2000)
173. I.Malnar, C.J.Sih. *Tetrahedron Lett.*, **41**, 1907 (2000)
174. G.G.Yakobson, V.M.Vlasov. *Synthesis*, 652 (1976)
175. *Реакционная способность полифторароматических соединений.* (Под ред. Г.Г.Якобсона). Наука, Новосибирск, 1983
176. R.D.Chambers. *Fluorine in Organic Chemistry*. Blackwell Publ., Oxford, 2004
177. E.T.McBee, V.V.Lindgren, W.B.Liggett. *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 378 (1947); *Chem. Abstr.*, **41**, 3435 (1947)
178. S.Kumai, T.Seki, M.Sasabe, H.Matsuo. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 60.246.326; *Chem. Abstr.*, **104**, 148470 (1986)

179. A.Pleschke, A.Marhold, M.Schneider, A.Kolomeitsev, G.-V.Röschenthaler. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1031 (2004)
180. Н.Н.Ворожцов, В.Е.Платонов, Г.Г.Якобсон. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1524 (1963)
181. Г.Г.Якобсон, В.Е.Платонов, Н.Н.Ворожцов. *Журн. общ. химии*, **35**, 1158 (1965)
182. J.Hitzke. *J. Fluorine Chem.*, **16**, 103 (1980)
183. J.Hitzke. *J. Fluorine Chem.*, **18**, 101 (1981)
184. Г.Г.Якобсон, В.Д.Штейнгарц, Н.Н.Ворожцов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1551 (1964)
185. R.S.Matthews. *J. Fluorine Chem.*, **50**, 381 (1990)
186. R.S.Matthews. *J. Fluorine Chem.*, **48**, 7 (1990)
187. J.Russel, L.Gilbert, J.-P.Maestro. WO PCT 97/24318; *Chem. Abstr.*, **127**, 108776 (1997)
188. A.Marhold, M.Loehr, H.Wamhoff. Пат. 693466 Европа; *Chem. Abstr.*, **124**, 288972 (1996)
189. A.Sivaprasad, P.S.Rao, K.Radhakrishnan, B.Narsaiah, V.Revannuru, A.V.R.Rao. Пат. 180493 Индия; *Chem. Abstr.*, **140**, 357049 (2004)
190. B.Wang, J.Wang. Пат. 1357530 КНР; *Chem. Abstr.*, **139**, 100923 (2003)
191. W.Xie. Пат. 1515539 КНР; *Chem. Abstr.*, **143**, 7493 (2006)
192. W.Xie. Пат. 1515542 КНР; *Chem. Abstr.*, **143**, 7489 (2006)
193. K.Kunikata. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 60.188.348; *Chem. Abstr.*, **104**, 88269 (1986)
194. H.-M.Becher. Пат. 3435889 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 168101 (1986)
195. J.M.Birchall, R.N.Haszeldine, M.E.Jones. *J. Chem. Soc., C*, 1341 (1971)
196. K.-i.Ueda, T.Hashiguchi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 688 (1967)
197. E.Klauk, U.Peterson, K.Grohe. Пат. 3420796 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **104**, 168196 (1986)
198. J.Lin, L.-J.Yang, S.-J.Yan, J.-F.Li, F.-C.Liu. *Hecheng Huaxue*, **12**, 117 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 155632 (2005)
199. J.Lin, D.-C.Mao, R.Xu, S.-J.Yan, L.-J.Yang, J.-F.Li, F.-C.Liu. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **20**, 429 (2004); *Chem. Abstr.*, **142**, 219027 (2005)
200. J.Lin, R.Xu, D.Mao, S.Yan, L.Yang, F.-C.Liu. Пат. 1465563 КНР; *Chem. Abstr.*, **142**, 336134 (2005)
201. M.Kuwahara, Y.Okumura. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 2003.335.743; *Chem. Abstr.*, **139**, 364695 (2003)
202. A.Takaoka, O.Yokokohji, Y.Yamaguchi, T.Isono, M.Motoyoshi, N.Ishikawa. *Nippon Kagaku Kaishi*, 2155 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 152649 (1986)
203. S.Antons, A.Marhold, B.Beitzke. Пат. 673912 Европа; *Chem. Abstr.*, **124**, 29419 (1996)
204. S.Kumai, M.Sasbe, H.Matsuo. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 60.228.436; *Chem. Abstr.*, **104**, 148468 (1986)
205. S.J.Brown, J.H.Clark. *J. Fluorine Chem.*, **30**, 251 (1985)
206. J.H.Clark, D.Wails, C.W.Jones, H.Smith, N.Boechat, L.U.Mayer, J.S.Mendonca. *J. Chem. Res., (S)*, 478 (1994)
207. А.И.Шипилов, Н.Г.Федосеев. *Журн. прикл. химии*, **73**, 522 (2000)
208. А.И.Шипилов, А.Б.Быкова, Л.И.Елохова, С.М.Игумнов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 464 (2003)
209. А.И.Шипилов, Н.Н.Карюкалова, С.М.Игумнов. *Журн. орг. химии*, **38**, 240 (2002)
210. V.V.Aksenov, V.M.Vlasov, I.M.Moryakina, P.P.Rodionov, V.P.Fadeeva, V.S.Chertok, G.G.Yakobson. *J. Fluorine Chem.*, **28**, 73 (1985)
211. T.Schach, T.Papenfuhs. Пат. 635481 Европа; *Chem. Abstr.*, **122**, 187106 (1995)
212. T.Schach, T.Papenfuhs, R.Phirmann. Пат. 4324368 Германия; *Chem. Abstr.*, **122**, 187138 (1995)
213. T.Schach, T.Papenfuhs. Пат. 635482 Европа; *Chem. Abstr.*, **122**, 187109 (1995)
214. B.Wang, J.Wang. Пат. 1357524 КНР; *Chem. Abstr.*, **139**, 149411 (2003)
215. Y.Liu, Y.Wei. *Nanjing Ligong Daxue Xuebao*, **27**, 188 (2003); *Chem. Abstr.*, **139**, 197202 (2003)
216. C.Zhang, X.Chen, M.Wang, H.Liu. *Jingxi Huagong Zhongjianti*, **33**, 22 (2003); *Chem. Abstr.*, **141**, 331837 (2004)
217. C.Zheng, H.Zhao, J.Xu. Пат. 1468843 КНР; *Chem. Abstr.*, **142**, 316577 (2005)
218. M.Henrich, A.Marhold, A.Kolomeitsev, G.Roesenthaler. Пат. 1266904 Европа; *Chem. Abstr.*, **138**, 39405 (2003)
219. J.J.Maul, D.Y.Tang. Пат. 180057 Европа; *Chem. Abstr.*, **105**, 97143 (1986)
220. J.Luo, C.Lü, C.Cai, W.Qü. *J. Fluorine Chem.*, **125**, 701 (2004)
221. S.Fujii, K.Inukai. *Nippon Kagaku Kaishi*, 643 (1978); *Chem. Abstr.*, **89**, 42721 (1978)
222. T.Tanabe. *Gunma Daigaku Kyoyobu Kiyo*, **19**, 119 (1985); *Chem. Abstr.*, **105**, 190612 (1986)
223. S.Cherkez, J.Herzig, H.Yellin. *J. Med. Chem.*, **29**, 947 (1986)
224. P.Trinka, G.Berecz, J.Reiter. *J. Prakt. Chem./Chem.-Ztg.*, **338**, 679 (1996)
225. K.Sudo, M.Kudo, K.Yabutani. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; Jpn. P. 03.14.554; *Chem. Abstr.*, **114**, 206813 (1991)
226. M.Gurjar, D.S.Reddy, A.Murugiah, S.Murugiah. *Synthesis*, 1659 (2000)
227. E.A.Kraynack, J.E.Dalgard, F.C.A.Gaeta. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 7679 (1998)
228. N.Selvakumar, A.M.Azhagan, D.Srinivas, G.G.Krishna. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 9175 (2002)
229. R.-X.Feng, J.Song, L.Chen, Z.J.Mali, G.-P.Sun. *Trans. Tianjin Univ.*, **8**, 40 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 239646 (2003)
230. R.A.Kirchhoff. Пат. 4638078 США; *Chem. Abstr.*, **106**, 138879 (1987)
231. Т.В.Шокол, Ю.М.Воловенко, Ф.С.Бабичев. *Химия гетероцикл. соединений*, 1696 (1990)
232. C.Combellas, H.Marzouk, C.Suba, A.Thiebault. *Synthesis*, 788 (1993)
233. R.A.Alonso, R.A.Rossi. *J. Org. Chem.*, **45**, 4760 (1980)
234. M.Nakada, C.Miura, H.Nishiyama, F.Higashi, T.Mori, M.Hirota, T.Ishii. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 3122 (1989)
235. D.G.Gillespie, B.J.Walker, D.Stevens, C.A.McAuliffe. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1697 (1983)
236. E.F.Corsico, R.A.Rossi. *Synlett*, 227 (2000)
237. E.F.Corsico, R.A.Rossi. *Synlett*, 230 (2000)
238. C.C.Yammal, J.C.Podesta, R.A.Rossi. *J. Org. Chem.*, **57**, 5720 (1992)
239. M.T.Lockhart, A.B.Chopa, R.A.Rossi. *J. Organomet. Chem.*, **582**, 229 (1999)
240. T.Kashimura, K.Kudo, S.Mori, N.Sugita. *Chem. Lett.*, **15**, 299 (1986)
241. T.Kashimura, K.Kudo, S.Mori, N.Sugita. *Chem. Lett.*, **15**, 483 (1986)
242. T.Kashimura, K.Kudo, S.Mori, N.Sugita. *Chem. Lett.*, **15**, 851 (1986)
243. K.Kudo, T.Shibata, T.Kashimura, S.Mori, N.Sugita. *Chem. Lett.*, **16**, 577 (1987)
244. Y.Ben-David, M.Portnoy, D.Milstein. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8742 (1989)
245. P.Brungs, T.Karcher, K.Kuchlein, H.Millauer, M.Wildt. Пат. 780371 Европа; *Chem. Abstr.*, **127**, 121564 (1997)
246. D.Golinske, J.Voss, G.Adiwidjaja. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **65**, 862 (2000)
247. J.P.Wolfe, R.A.Singer, B.H.Yang, S.L.Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9550 (1999)
248. A.F.Littke, C.Dai, G.C.Fu. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4020 (2000)
249. A.F.Littke, G.C.Fu. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 4176 (2002)
250. N.Kataoka, Q.Shelby, J.P.Stambuli, J.F.Hartwig. *J. Org. Chem.*, **67**, 5553 (2002)
251. A.Zapf, R.Jackstell, F.Rataboul, T.Riermeier, A.Monsees, C.Fuhrmann, N.Shaikh, U.Dingerdissen, M.Beller. *Chem. Commun.*, 38 (2004)
252. T.E.Barder, S.D.Walker, J.R.Martinelli, S.L.Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 4685 (2005)
253. J.E.Milne, S.L.Buchwald. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 13028 (2004)
254. T.J.Colacot, H.A.Shea. *Org. Lett.*, **6**, 3731 (2004)
255. B.Liu, K.K.Moffett, R.W.Joseph, B.D.Dorsey. *Tetrahedron Lett.*, **46**, 1779 (2005)
256. A.Tewari, M.Hein, A.Zapf, M.Beller. *Tetrahedron*, **61**, 9705 (2005)
257. И.П.Белецкая, А.В.Цветков, Г.В.Латышев, Н.В.Лукашев. *Журн. орг. химии*, **39**, 1729 (2003)
258. C.W.K.Gstöttmayr, V.P.W.Böhm, E.Herdtschke, M.Grosche, W.A.Herrmann. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **41**, 1363 (2002)

259. O.Navarro, H.Kaur, P.Mahjoor, S.P.Nolan. *J. Org. Chem.*, **69**, 3173 (2004)
260. H.Lebel, M.K.Janes, A.B.Charette, S.P.Nolan. *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 5046 (2004)
261. K.Arentsen, S.Caddick, F.G.N.Cloke, A.P.Herring, P.B.Hitchcock. *Tetrahedron Lett.*, **45**, 3511 (2004)
262. A.-E.Wang, J.Zhong, J.-H.Xie, K.Li, Q.-L.Zhou. *Adv. Synth. Catal.*, **346**, 595 (2004)
263. C.Song, Y.Ma, Q.Chai, C.Ma, W.Jiang, M.B.Andrus. *Tetrahedron*, **61**, 7438 (2005)
264. K.Arentsen, S.Caddick, F.G.N.Cloke. *Tetrahedron*, **61**, 9710 (2005)
265. O.Navarro, N.Marion, N.M.Scott, J.González, D.Amoroso, A.Bell, S.P.Nolan. *Tetrahedron*, **61**, 9716 (2005)
266. W.Huang, J.Guo, Y.Xiao, M.Zhu, G.Zou, J.Tang. *Tetrahedron*, **61**, 9783 (2005)
267. B.Tao, D.W.Boykin. *Tetrahedron Lett.*, **43**, 4955 (2002)
268. L.Ackermann, R.Born. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **44**, 2444 (2005)
269. G.Miao, P.Ye, L.Yu, C.M.Baldino. *J. Org. Chem.*, **70**, 2332 (2005)
270. J.-H.Li, W.-J.Liu, Y.-X.Xie. *J. Org. Chem.*, **70**, 5409 (2005)
271. A.Corma, H.Garcia, A.Leyva. *Tetrahedron*, **61**, 9848 (2005)
272. A.K.Gupta, C.Y.Rim, C.H.Oh. *Synlett*, 2227 (2004)
273. K.Tamao, K.Sumitani, Y.Kiso, M.Zembayashi, A.Fujioka, S.-i.Kodama, I.Nakajima, A.Minato, M.Kumada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1958 (1976)
274. M.Rehahn, A.-D.Schlüter, W.J.Feast. *Synthesis*, 386 (1988)
275. M.Kumada, K.Tamao, K.Sumitani. *Org. Synth.*, **58**, 127 (1978)
276. T.Katayama, M.Umeno. *Chem. Lett.*, **20**, 2073 (1991)
277. G.S.Reddy, W.Tam. *Organometallics*, **3**, 630 (1984)
278. T.Katayama, Y.Uchibori, M.Umeno. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*; *Jpn. P.* 04.356.431; *Chem. Abstr.*, **118**, 212648 (1993)
279. K.C.Eapen, S.S.Dua, C.Tamborski. *J. Org. Chem.*, **49**, 478 (1984)
280. G.Kottirsch, G.Szeimies. *Chem. Ber.*, **123**, 1495 (1990)
281. N.Yjshilai, H.Mashima, E.Nakamura. *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 17978 (2005)
282. J.Blum, O.Berlin, D.Milstein, Y.Ben-David, B.C.Wassermann, S.Schutle, H.Schumann. *Synthesis*, 571 (2000)
283. А.С.Бурукин, А.А.Васильев, А.О.Чижов, С.Г.Злотин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 947 (2005)
284. A.F.Indolese. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 3513 (1997)
285. K.Inada, N.Miyaura. *Tetrahedron*, **56**, 8657 (2000)
286. M.B.Thathagar, J.Beckers, G.Rothenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11858 (2002)
287. M.J.Monteith. WO PCT 98/16486; *Chem. Abstr.*, **128**, 294592 (1998)
288. А.С.Бурукин, А.А.Васильев, Н.Л.Меркулова, А.О.Чижов, Э.А.Мистрюков, С.Г.Злотин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1414 (2007)
289. А.С.Бурукин, А.А.Васильев, Н.Л.Меркулова, М.И.Стручкова, С.Г.Злотин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 114 (2006)
290. C.Yi, R.Hua. *J. Org. Chem.*, **71**, 2535 (2006)
291. M.R.Eberhard, Z.Wang, C.M.Jensen. *Chem. Commun.*, 818 (2002)
292. M.Sonoda, A.Inaba, K.Itahashi, Y.Tobe. *Org. Lett.*, **3**, 2419 (2001)
293. T.Yoshimura, A.Inaba, M.Sonoda, K.Tahara, Y.Tobe, R.V.Williams. *Org. Lett.*, **8**, 2933 (2006)
294. H.E.Ramsden, A.E.Balint, W.R.Whitford, J.J.Walburn, R.Cserr. *J. Org. Chem.*, **22**, 1202 (1957)
295. T.Amano, T.Ota, K.Yoshikawa, T.Sano, Y.Ohuchi, F.Sato, M.Shiono, Y.Fujita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1656 (1986)
296. D.E.Pearson, D.Cowan, J.D.Beckler. *J. Org. Chem.*, **24**, 504 (1959)
297. D.E.Pearson, D.Cowan. *Org. Synth.*, **44**, 78 (1964)
298. A.F.Hegarty, P.O.Neill. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 901 (1987)
299. I.M.Bell, S.N.Gallicchio, M.Abrams, L.S.Beese, D.C.Beshore, H.Bhimnathwala, M.J.Bogusky, C.A.Buser, J.C.Culberson, J.Davide, M.Ellis-Hutchings, C.Fernandes, J.B.Gibbs, S.L.Graham, K.A.Hamilton, G.D.Hartman, D.C.Heimbrook, C.F.Homnick, H.E.Huber, J.R.Huff, K.Kassahun, K.S.Koblan, N.E.Kohl, R.B.Lobell, J.J.Lynch Jr., R.Robinson, A.D.Rodrigues, J.S.Taylor, E.S.Walsh, T.M.Williams, C.B.Zartman. *J. Med. Chem.*, **45**, 2388 (2002)
300. P.Bourgeois, R.Calas. *J. Organomet. Chem.*, **84**, 165 (1975)
301. J.Dunogues, D.N.Gabe, M.Laguette, N.Duffaut, R.Calas. *Organometallics*, **1**, 1525 (1982)
302. H.Suzuki, O.Yagui, T.Hanafusa. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 2260 (1974)
303. А.Ф.Рыбаков, А.В.Гарбар, Э.С.Петров. *Докл. АН СССР*, **291**, 1386 (1986)
304. H.Fillon, C.Gosmini, J.-Y.Nédélec, J.Périchon. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 3843 (2001)
305. N.J.Hales, H.Heaney, J.H.Hollinshead, S.M.Lai, P.Singh. *Tetrahedron*, **51**, 7777 (1995)
306. M.D.Rauch, F.E.Tibbetts, H.B.Gordon. *J. Organomet. Chem.*, **5**, 493 (1966)
307. I.Haiduc, H.Gilman. *Rev. Roum. Chim.*, **16**, 907 (1971)
308. J.R.Baran Jr., C.Hendrickson, D.A.Laude Jr., R.J.Lagow. *J. Org. Chem.*, **57**, 3759 (1992)
309. C.Tamborski, E.J.Soloski, C.E.Dills. *Chem. Ind. (London)*, 2067 (1965)
310. R.P.Polniaszek, S.E.Belmont, R.Alvarez. *J. Org. Chem.*, **55**, 215 (1990)
311. L.Fajari, J.Carilla, L.Julia, J.Riera, A.Parraga, M.Coll, X.Solans. *J. Organomet. Chem.*, **474**, 89 (1994)
312. P.J.Alonso, J.Fornies, M.A.Garcia-Monforte, A.Martin, V.Menjon. *Chem. Commun.*, 728 (2002)
313. А.С.Бурукин, А.А.Васильев, М.И.Стручкова, В.В.Качала, С.Г.Злотин. *Изв. АН. Сер. хим.*, 941 (2005)
314. J.M.Vernon, M.Ahmed, L.J.Kricka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 837 (1978)
315. G.W.Gribble, R.W.Allen, C.S.LeHoullier, J.T.Eaton, N.R.Easton Jr., R.I.Slayton, M.P.Sibi. *J. Org. Chem.*, **46**, 1025 (1981)
316. M.Oki, T.Tanuma, Y.Tanaka, G.Yamamoto. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 4309 (1988)
317. A.Saednya, H.Hart. *Synthesis*, 1455 (1996)
318. T.H.Kress, M.R.Leanna. *Synthesis*, 803 (1988)
319. K.Narada, H.Hart, C.-J.F.Du. *J. Org. Chem.*, **50**, 5524 (1985)
320. Т.И.Горбунова, А.Я.Запечалов, В.Е.Кириченко, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **73**, 610 (2000)
321. О.Н.Забелина, Т.И.Горбунова, М.Г.Первова, В.Е.Кириченко, А.Я.Запечалов, В.И.Салоутин, О.Н.Чупахин. *Журн. прикл. химии*, **77**, 1533 (2004)
322. О.Н.Забелина, В.Е.Кириченко, М.Г.Первова, Ю.Г.Ялтук, В.И.Салоутин. *Журн. прикл. химии*, **79**, 801 (2006)

CHEMICAL FUNCTIONALISATION OF POLYCHLOROARENES

A.A.Vasil'ev, A.S.Burukin, S.G.Zlotin

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(499)135-5328*

Methods for replacement of chlorine atoms in polychloroarenes on treatment with various reagents are discussed. Considerable attention is given to catalytic methods and elucidation of the structure–reactivity relationships for polychloroarenes.

Bibliography — 322 references.

Received 23rd April 2007