

Józef Drabowicz^{a,b}Tomasz Girek^aMarzena Makles^a^aInstytut Chemii i Ochrony Środowiska, Katedra Chemii Organicznej

Akademia im. Jana Długosza, 42-200 Częstochowa, Al. Armii Krajowej 13/15, t.girek@ajd.czyst.pl

^bCentrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN

Zakład Chemii Heteroorganicznej, 90-363 Łódź, ul. Sienkiewicza 112, draj@bilbo.cbmm.lodz.pl

Reakcje arylowania przy użyciu połączeń ołowio- i bizmutoorganicznych

Streszczenie: W artykule omówiono podstawowe metody syntezy trój- i pięciowartościowych połączeń ołowio- i bizmutoorganicznych oraz ich wykorzystanie w reakcjach arylowania wybranych grup acyklicznych i cyklicznych połączeń węglowych i struktur heteroatomowych.

Słowa kluczowe: C-arylowanie; N-arylowanie; reakcja sprzęgania; triarylo- ołowio- i bizmutoorganiczne połączenia; triarylobizmutowe połączenia; pentaarylobizmutowe połączenia; kataliza; katalizatory metaloorganiczne.

1. Wstęp

Tworzenie wiązania sp^2-sp^3 poprzez bezpośrednią reakcję arylowania za pomocą połączeń ołowio- i bizmutoorganicznych odpowiednio funkcjonalizowanych substratów posiadających elektrofilowy atom węgla o hybrydyzacji sp^3 nie było przez wiele lat użyteczną metodologią w syntezie struktur organicznych o rozbudowanej architekturze molekularnej. W ostatnich latach połączenia te znalazły jednak zastosowania syntetyczne. Ich wykorzystanie do tych celów zostało omówione w artykułach przeglądowych z serii „Tetrahedron Reports” [2].

W obecnym przeglądzie przedstawiono zastosowanie układów ołowioorganicznych do C- i N-arylowania oraz układów bizmutoorganicznych do C-, N- i O-arylowania. Dla reakcji N-arylowania obydwie grupy połączeń metaloorganicznych mogą być wykorzystane w obecności katalitycznych ilości soli miedziowych. Podobnie reakcje arylowania z połączeniami bizmutoorganicznymi wymagają katalizy solami miedzi. Niewielki fragment tego

opracowania omawia również katalizowane palladem reakcje arylowania przy użyciu odczynników arylołowowych.

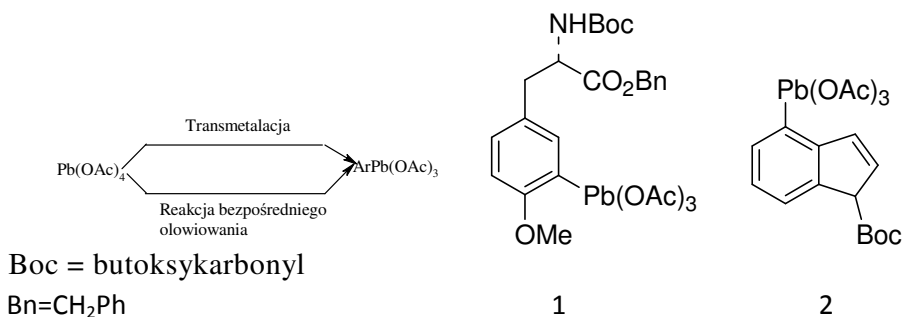
Reakcje te przebiegają według mechanizmu, który został określony jako sprzężanie ligandów. Jego szczegóły nie będą dyskutowane w tym przeglądzie, można je znaleźć w doskonałym opracowaniu monograficznym poświęconym tej reakcji [3].

2. Chemia połączeń ołowioorganicznych

Jakakolwiek dyskusja nad chemią odczynników ołowioorganicznych musi uwzględnić doniosły wkład grupy Pinhey'a [5], został on omówiony szczegółowo w wielu artykułach [4–7] i stanowi ciągle inspirację dla nowych pomysłów. Zainteresowanie chemików organicznych, szczególnie prowadzących badania nad syntezą totalną, wynika z wysokich wydajności obserwowanych dla wielu reakcji, w których wykorzystuje się te odczynniki [8].

2.1. Tworzenie połączeń ołowioorganicznych

W celu syntezy połączeń ołowioorganicznych można wykorzystać dwa główne podejścia: transmetalację i bezpośrednie ołowiowanie (rys. 1):



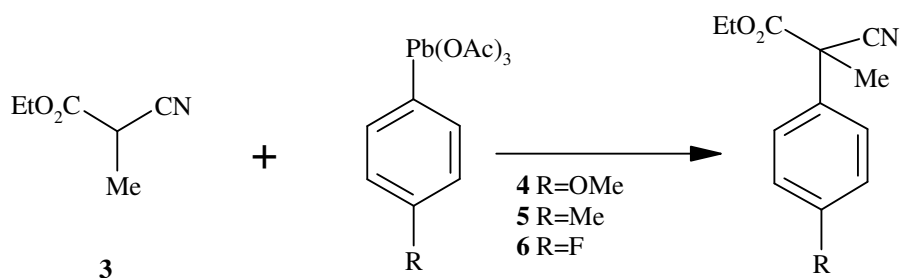
Rysunek 1.

Metodologia transmetalacji jest najbardziej ogólna i pozwala na większe zmiany podstawników pierścieni aromatycznych. Ta metodyka jest także najbardziej użyteczna w syntezie substratów o rozbudowanej architekturze molekularnej używanych w syntezach totalnych. Tyrozynopochodna **1** [9] i indol **2** [10] są przykładami produktów pośrednich przy wykorzystaniu tej metodologii.

Do syntez połączeń ołwioorganicznych opartych na reakcjach transmetalacji najczęściej wykorzystuje się związki cyny [10] lub boru [11] w obecności katalitycznych ilości soli rtęci (II); rzadziej stosuje się diarylortęć [12]. Bezpośrednie ołwiowanie (rys. 1) prowadzi do otrzymania licznych arylotrikarboksylanów ołwioowych [13]; metoda ta jest jednak ograniczona do bogatych w elektrony związków aromatycznych.

2.2. C-Arylowanie przy użyciu połączeń ołwioorganicznych

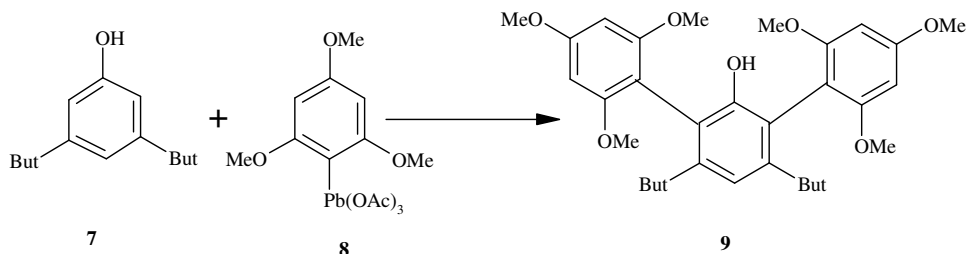
Stwierdzono, że α -cyjanoocetan etylowy nie reaguje z aryloołwiotrioctanami w warunkach standardowych, natomiast α -podstawione pochodne **3** reagują bardzo łatwo (rys. 2) [14].



Rysunek 2.

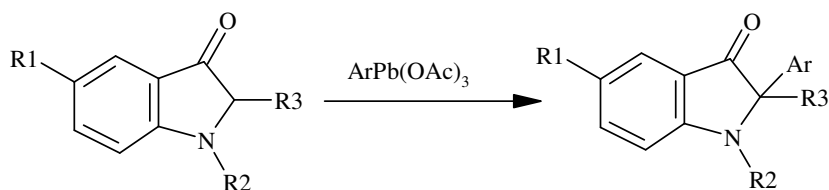
Wydajności reakcji są od zadowalających do dobrych. W oparciu o tę reakcję otrzymano związki **4–6** z wydajnościami do 72%. Gdy rozpuszczalnik został zmieniony z chloroformu na dimetylosulfotlenek (DMSO) wydajność wzrosła do 78%. Prawdopodobnie DMSO jest zdolny do koordynacyjnych oddziaływań z octanem ołowiu, zachowuje się więc jak ligand dla ołowiu w tej reakcji podobnie jak pirydyna w standardowych warunkach [14].

W celu wykazania zakresu arylowania odczynnikami ołwioorganicznymi, Barton i współpracownicy przeprowadzili reakcję 3,5- di-*t*-butylofenolu **7** z 2,4,6-trimetoksyfenolołowiotrioctanem **8** (rys. 3) [15].



Rysunek 3.

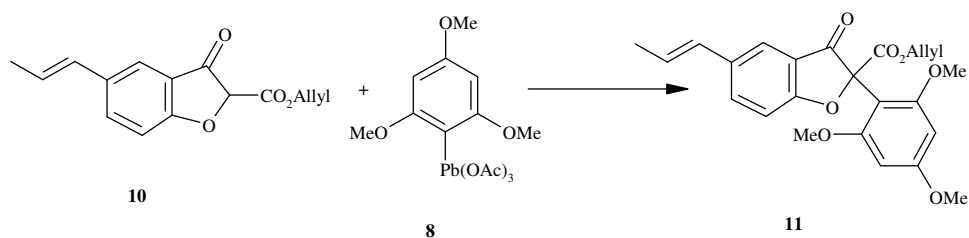
Wybrane połączenia heterocykliczne zostały użyte również jako substraty ołowioorganicznych reakcji arylowania. Na przykład różnorodne dihydroindole ulegają reakcji arylowania z bogatymi w elektrony arylowanymi pochodnymi ołowioorganicznymi [16]. Reakcję można prowadzić bez zabezpieczenia grupy aminowej indolu (rys. 4).



$R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CO_2Me$; $Ar = p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, 98%
 $R_1 = R_2 = H$; $R_3 = CO_2Me$; $Ar = 2,4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, 68%
 $R_1 = OMe$; $R_2 = COMe$; $R_3 = H$; $Ar = 2,4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, 81%
 $R_1 = H$; $R_2 = SO_2Ph$; $R_3 = H$; $Ar = 2,4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$, 60%

Rysunek 4.

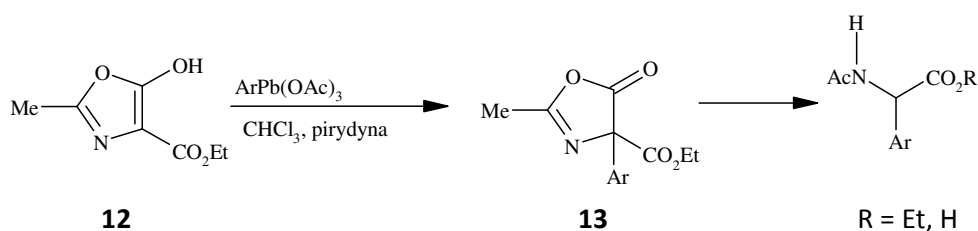
Podobnie można arylować β -ketoestry benzofuranów, np. związek **10** ulega arylowaniu za pomocą pochodnej **8** w standardowych warunkach (rys. 5) [17].



Rysunek 5.

Arylowanie 5-oksazolonu **12** z arylołowiotrioctanami i następną hydrolizą oraz dekarboksylacją daje aryloglicyny z dobrymi wydajnościami (81-93%) (rys. 6), zarówno dla pochodnych estrowych, jak i wolnych kwasów [18].

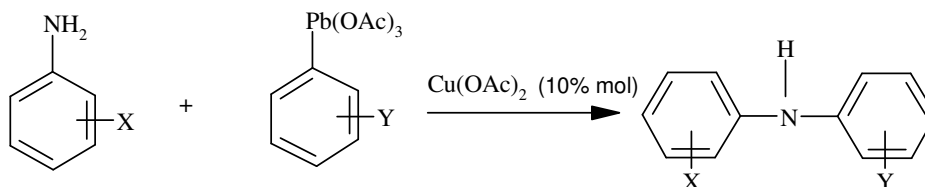
Warto dodać, że opracowano warunki usuwania nadmiaru odczynników ołowioorganicznych poprzez działanie kwasem mrówkowym [19] oraz izolacji połączeń optycznie czynnych w warunkach enzymatycznego rozdziału heterocyklicznego ketoestru **13**.



Rysunek 6.

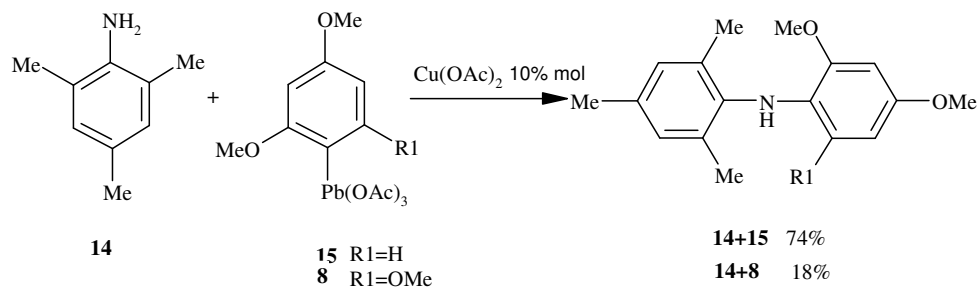
2.3. N-Arylowanie przy użyciu połączeń ołowioorganicznych

W serii prac Barton i jego współpracownicy wykazali, że pochodne aniliny mogą być N-arylowane trioctanami arylołowioowymi w obecności katalizatorów miedziowych (rys. 7) [20–23].



Rysunek 7.

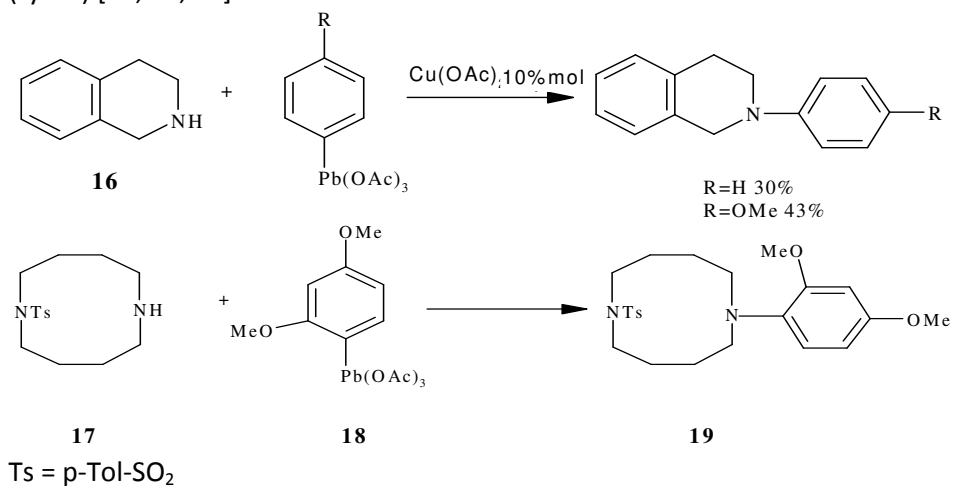
Reakcje przebiegają w CH_2Cl_2 w obecności octanu miedzi (II) (10% mol). *p*-Nitroanilina nie ulega arylowaniu według tej procedury [23], natomiast można w ten sposób arylować aniliny funkcjonalizowane podstawnikami o dużych wymaganiach sterycznych, np mezytyloaminę **14**. Dwa przykłady zostały przedstawione na rysunku 8.



Rysunek 8.

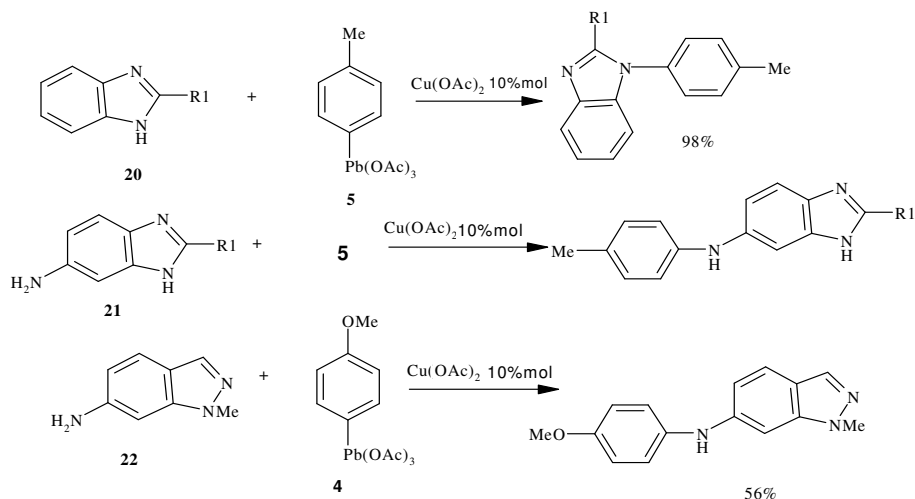
Z pochodną 2,4-dimetoksyfenylową **15** wydajność reakcji wynosiła 74%, natomiast w reakcji z trioctanem 2,4,6-trimetoksyfenyloolowiowym **8** oczekiwany produkt otrzymano tylko z 18% wydajnością.

Wybrane aminy cykliczne ulegają N-arylowane z niskimi wydajnościami, (rys. 9) [21, 22, 24].



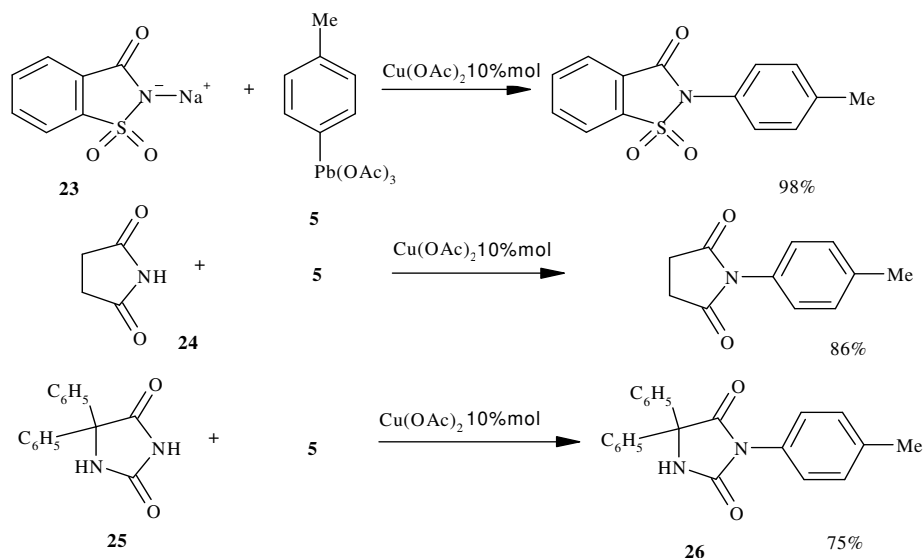
Rysunek 9.

Azole są również dobrymi substratami w procedurze arylowania (rys. 10) [25, 26]. Benzimidazol **20** ulega arylowaniu z 98% wydajnością w reakcji z ołwiopochodną **5**. Heteroaromatyczne pochodne **21** i **22** arylowano z bardzo dobrą wydajnością na anilinowym atomie azotu [27, 29]. W kluczowym eksperymencie zaobserwowano chemoselektywność dla pochodnej aminobenzimidazolu **21** (R¹ = H). Tylko anilinowy atom azotu ulega arylowaniu dając produkt z 50% wydajnością [26]. Arylowanie aminobenzopirazolu **22** trioctanem p-metoksyfenyloolowiowym **4** przebiega z 56% wydajnością [28].



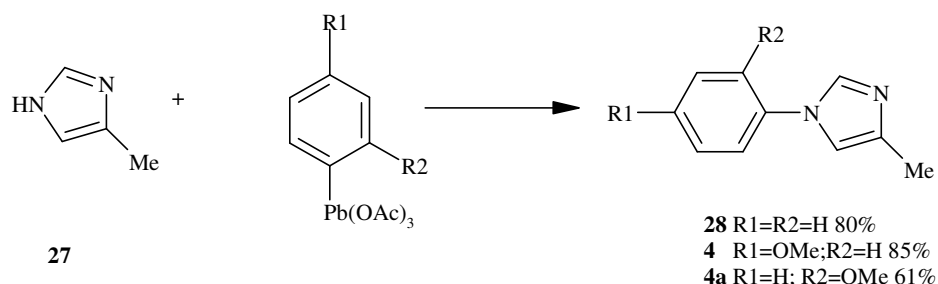
Rysunek 10.

Duża grupa amidów reaguje z odczynnikami ołowioorganicznymi w obecności katalizatorów miedziowych (II). Wśród nich są zarówno proste amidy, jak i bardziej rozbudowane struktury, takie jak sulfonamidy **23**, imid **24** i hydantoina **25** (rys. 11). Wydajności są od dobrych do doskonałych. W reakcjach z prostymi aminami, wymagającymi drastyczniejszych warunków, obserwuje się niekiedy produkty diarylowania. Zauważono, że wstępne tworzenie soli sodowych znacznie poprawia wydajność reakcji [29, 30].



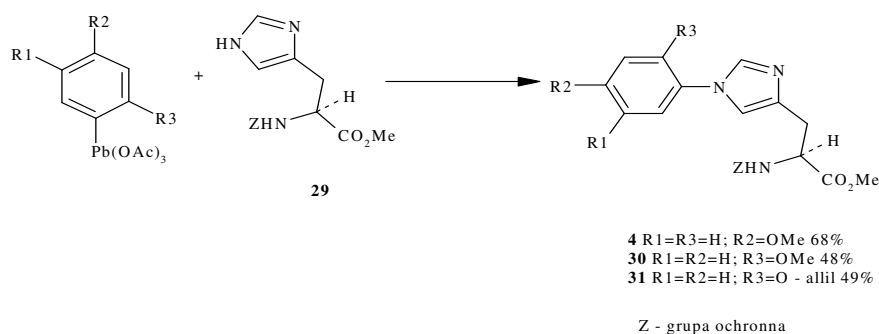
Rysunek 11.

Regiokontrolę niektórych reakcji N-arylowania ilustruje rysunek 12 [32], opisujący reakcję arylowania 4-metyloimidazolu [32].



Rysunek 12.

Histydyna **29** odpowiednio zabezpieczona grupami ochronnymi została wybrana jako substrat w celu oceny poziomu regiokontroli i protekcji chiralnego centrum w katalizowanym miedzią N-arylowaniu imidazolowego atomu azotu.



Rysunek 13.

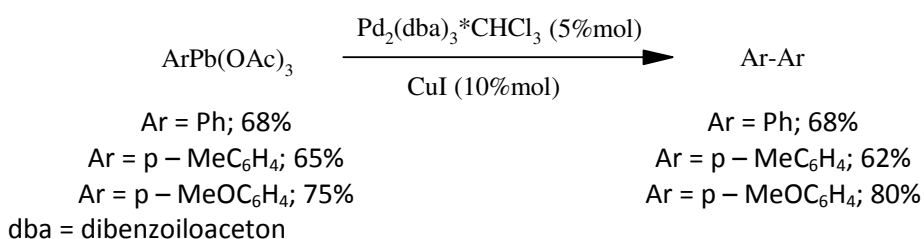
Histydyna **29** reaguje ze związkiem ołowioorganicznym **4**, dając jako pożądany produkt N – **1** izomer z 68% wydajnością. Pochodne z podstawnikiem alkoksylowym w pierścieniu aromatycznym **30** i **31** otrzymano analogicznie w reakcji histydyny **29** z połączeniami ołowioorganicznymi z wydajnościami wynoszącymi odpowiednio 48% i 49% (rys. 13). Badania NMR produktów reakcji wykazały, że tworzą się one bez śladów racemizacji.

2.4. Katalizowane palladem reakcje sprzęgania połączeń ołowioorganicznych

Reakcje katalizowane palladem stanowią grupę przemian o największym potencjale syntetycznym, a zatem podjęto badania nad wykorzystaniem

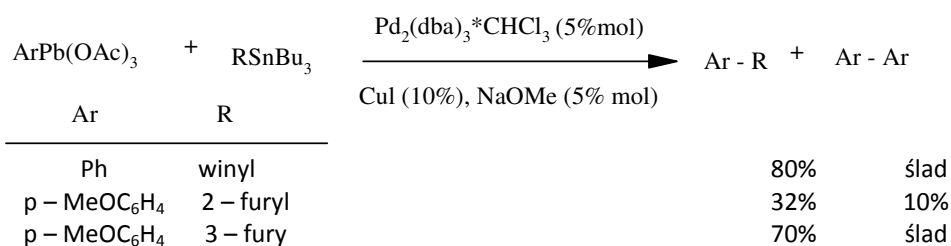
połączeń ołowioorganicznych jako substratów w reakcjach katalizowanych palladem i jego związkami.

Reakcję sprzęgania połączeń ołowioorganicznych katalizowaną połączeniami palladu lub miedzi przebadali po raz pierwszy Kang i jego współpracownicy (rys. 14) [33]. Uzyskane wydajności oczekiwanych produktów były dobre z obydwoma katalizatorami, ale zależały od rodzaju rozpuszczalnika i ilości użytego katalizatora. Obydwa reakcje przebiegały już w temperaturze pokojowej.



Rysunek 14.

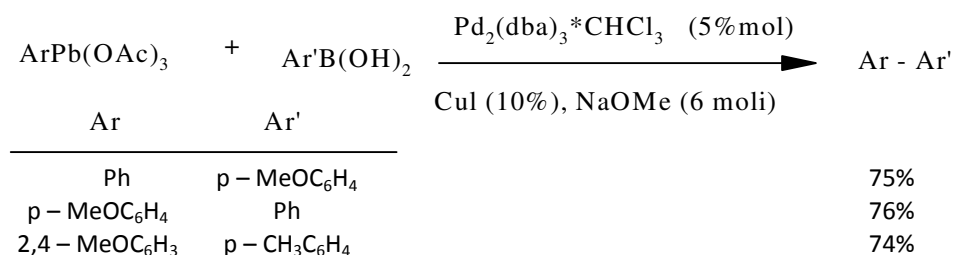
Reakcje typu Stille (reakcje sprzęgania pochodnych organocynowych i halogenków aromatycznych) obserwuje się także dla pochodnych ołowioorganicznych. Reakcje te wymagają udziału jodku palladu lub miedzi (I) jako kokatalizatorów [34]. Powszechnie akceptowany jest pogląd, że miedź (I) spowalnia konkurencyjną reakcję homosprzęgania. Dodatkowo 5 równoważników metanolanu sodowego było niezbędne, aby reakcja dostarczała oczekiwane produkty z dobrymi wydajnościami. W tych warunkach trioctan fenylolowioowy reagował z winylotributylocyną z 80% wydajnością i z utworzeniem śladowych ilości produktu homosprzęgania (rys. 15).



Rysunek 15.

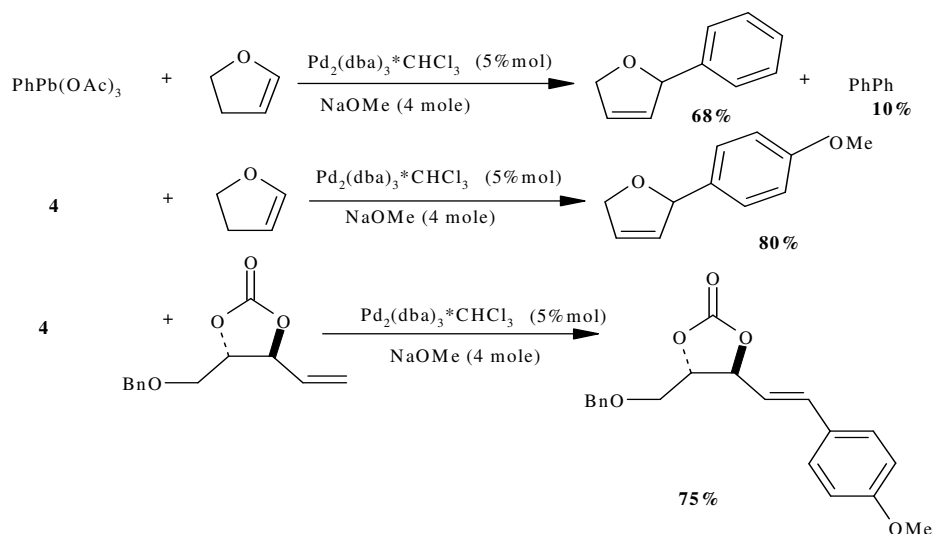
Reakcja typu Suzuki jest także możliwa z połączeniami ołowioorganicznymi [35]. Również w tym przypadku potrzebny jest dwuskładnikowy katalizator oraz

6 równoważników zasady, aby oczekiwane produkty heterosprzęgania powstały z wydajnością bliską 70%. Ogólność metody wykazano prowadząc reakcje połączeń triacetoksyaryloołówowych z kwasem p-metoksyfenoloborowym (rys. 16).



Rysunek 16.

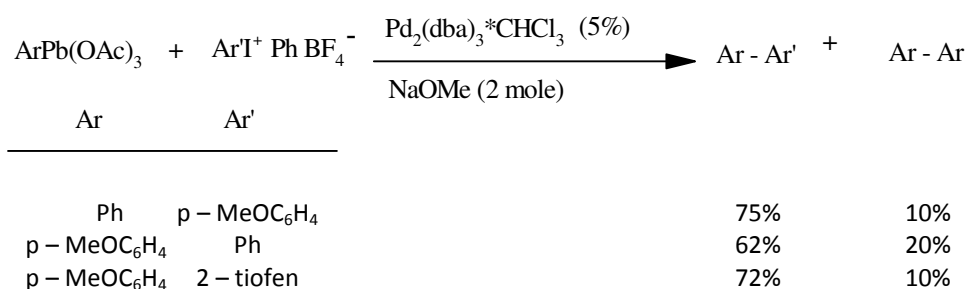
Reakcja sprzęgania odczynników ołowioorganicznych z układami olefinowymi katalizowana związkami palladu (reakcja typu Hecka) została również ostatnio wykorzystana do syntezy interesujących układów heterocyklicznych funkcjonalizowanych podstawnikami aryłowymi (rys.17).



Rysunek 17.

Opisano również reakcje sprzęgania krzyżowego pomiędzy solami jodowymi i odczynnikami ołowioorganicznymi w obecności katalizatorów palladowych (rys. 18) [37]. W przypadku dwóch równoważników zasady udało

się uniknąć konkurencyjnego homosprzęgania, a wydajności oczekiwanych produktów były umiarkowane.



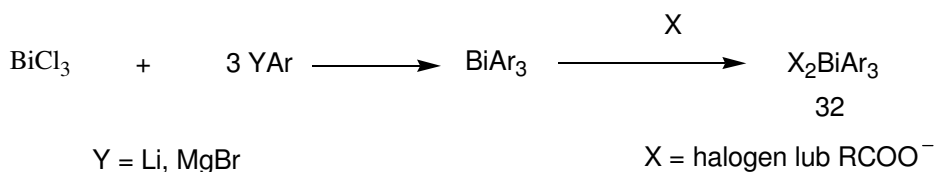
Rysunek 18.

3. Chemia połączeń bizmutoorganicznych

Chemia połączeń bizmutoorganicznych obejmuje dwie grupy pochodnych o dwu różnych stopniach utlenienia metalu (III) i (V). Selektywność w reakcjach arylowania zależy od stopnia utlenienia metalu. Reakcje połączeń bizmutoorganicznych były przedmiotem kilku przeglądów [1, 2, 38–40]. Poniżej omówiono kolejno reakcje arylowania na centrach węglowych, tlenowych lub azotowych i przedyskutowano ich selektywność.

3.1. Tworzenie organicznych połączeń bizmutu

Synteza odczynników bizmutoorganicznych z trój- i pięciowartościowymi atomami bizmutu jest bardzo prosta. Najbardziej ogólne podejście do syntezy odczynników triarylobizmutowych **32** oparte jest na reakcji trichlorku bizmutu z pochodnymi arylolitowymi lub arylomagnezowymi (rys. 19).



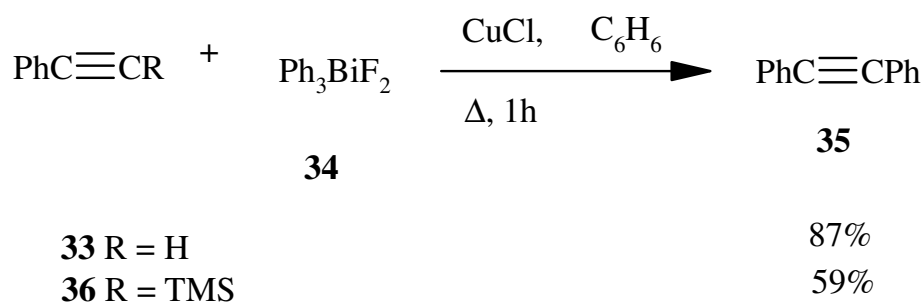
Rysunek 19.

Związki triarylobizmutowe ulegają utlenieniu do związków pięciowartościowego atomu bizmutu. Istnieją różne sposoby realizacji tego

etapu [40]. Niektóre nowe metody wykorzystują nadtlenoboran sodu w kwasie octowym [41] lub dioctan jodobenzenu [42], by otrzymać dioctany triarylobizmutowe. Te dwie ogólne procedury mają istotne ograniczenia. Po pierwsze, użycie połączeń metaloorganicznych ogranicza liczbę grup funkcyjnych, które mogą być obecne w cząsteczce. Po drugie, odczynniki bizmutoorganiczne posiadają trzy identyczne grupy aryłowe i tylko jedna z nich jest wykorzystywana w reakcji arylowania. Taka strata materiału podwyższa znacznie koszty syntezy. Ze względu na unikalną reaktywność związków bizmutoorganicznych, należy wziąć pod uwagę te obydwa ograniczenia.

3.2. Reakcje C-arylowania

Arylowanie fenyloacetylenu **33** działaniem difluorotrifenylobizmutu **34** daje z wysoką wydajnością difenyloacetylen **35** (rys. 20) [43].

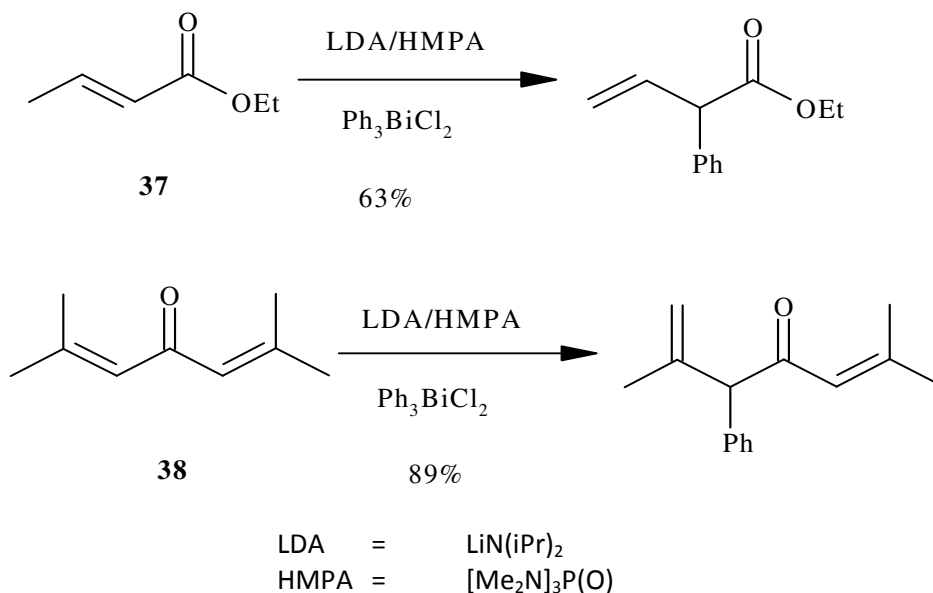


Rysunek 20.

Produkt ten tworzy się również przy użyciu trimetylosililowej **36** jako substratu.

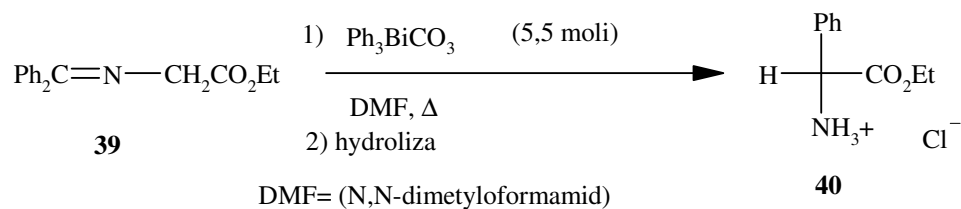
Reakcja α, β -nienasyconych ketonów z układem LDA/HMPA i dichlorkiem trifenylobizmutu prowadzi do regioselektywnego fenylowania z dekonjugacją wyjściowego układu sprzężonego (rys. 21) [44].

Krotonian etylu **37** tworzy w tych warunkach produkt z 63% wydajnością, natomiast feromon **38** przeprowadzono w monoarylopochoďną z 89% wydajnością. Produkty bisarylowania powstają z wydajnością poniżej 5%.



Rysunek 21.

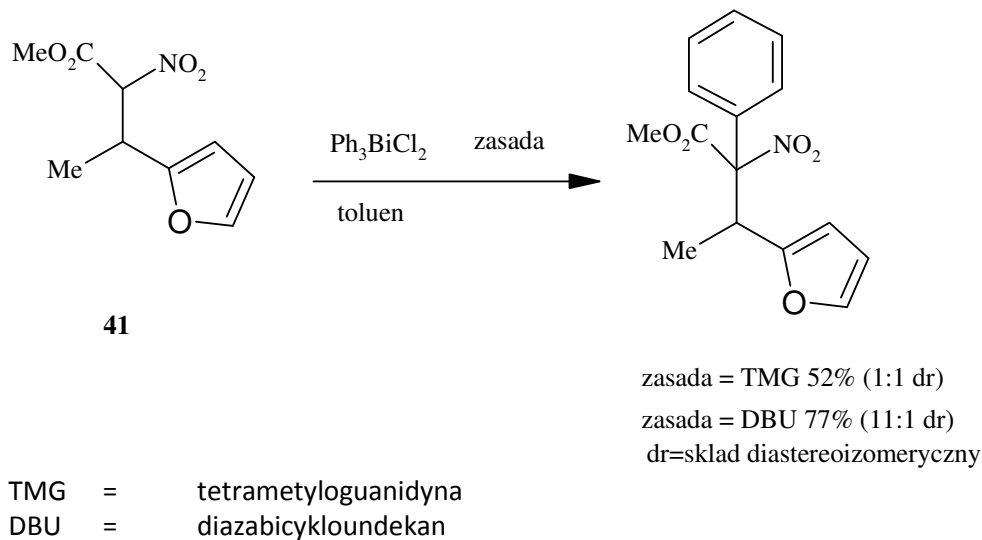
Monoarylowanie pochodnej glicyny **39** przebiega przy użyciu 5,5 moli węgla trifenylbizmutu. Następną hydrolizę pozwoliła uzyskać racemiczną fenylalaninę **40** z 60% całkowitą wydajnością (rys. 22) [45].



Rysunek 22.

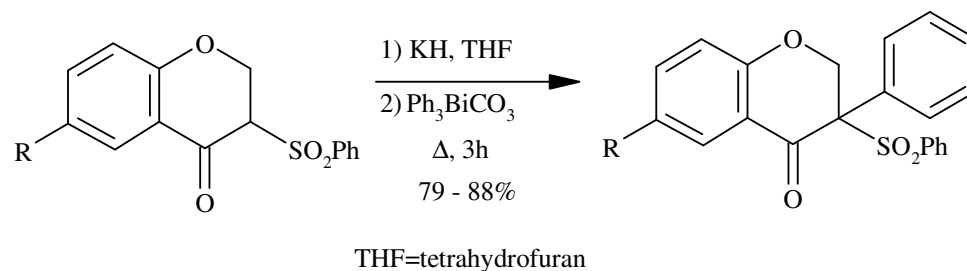
Selektywność powyższego monoarylowania jest interesująca, ponieważ utworzony produkt **40** ma bardziej kwasowy proton niż substrat **39**.

Montgomery i współpracownicy opisali reakcje nitropochodnej **41** z Ph_3BiCl_2 (rys. 23) [46].



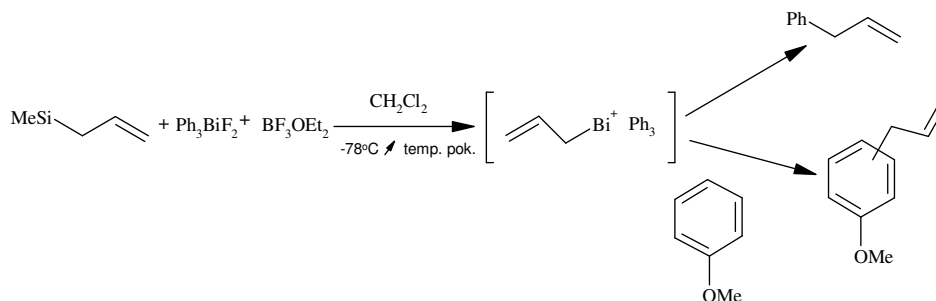
Rysunek 23.

Przy użyciu jako zasady TMG lub DBU powstaje mieszanina diastereoizomerów w stosunku odpowiednio 1:1 lub 11:1. Opracowano również syntezę wspólnego produktu przejściowego przy otrzymywaniu izoflawononów i izoflawanów stosując węglan trifenylbizmutu (rys. 24) [47].



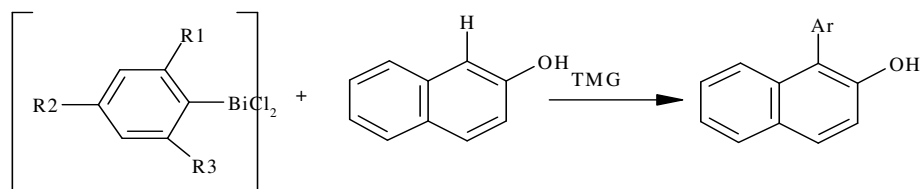
Rysunek 24.

Allilosilany można użyć do bezpośredniego allilowania pierścienia arenowego (rys. 25) [48]. Połączenia allilobizmutowe generowane in situ w reakcji difluorotrifenylobizmutu z allilotrimetylosilanem wykorzystano do bezpośredniego allilowania pierścieni aromatycznych (rys. 25) [48].



Rysunek 25.

Finet i jego współpracownicy zbadali wpływ efektów sterycznych w reakcjach odczynników arylobizmutowych z naftolem (rys. 26) [49].



R1=R2=R3=H C₆H₆, temp. pok., 4,5h; 90%
 R1=R2=R3=Me temp. pok., 17h, potem 10h i 50⁰ C nad N₂; 61%
 TMG=tetrametyloguanidyna

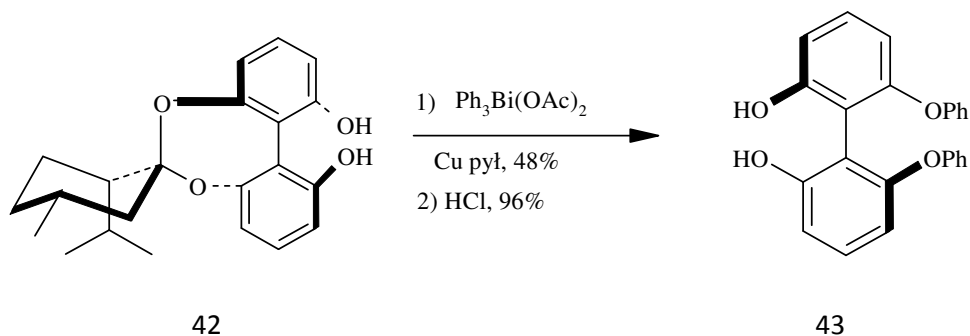
Rysunek 26.

Jak oczekiwano, wydajności obniżają się zarówno w bezpośrednim C-arylowaniu, jak i O- i N-arylacji, gdy zawada steryczna jest duża. Na przykład reakcja Ph₃BiCl₂ z 2-naftolem daje oczekiwany produkt z 90% wydajnością po 4,5 godzinach w temperaturze pokojowej, podczas gdy trimezytolodichlorobizmut tworzy oczekiwany produkt z 61% wydajnością po dziesięciogodzinnej reakcji w temperaturze 50°C [50].

3.3. Reakcje O-arylowania

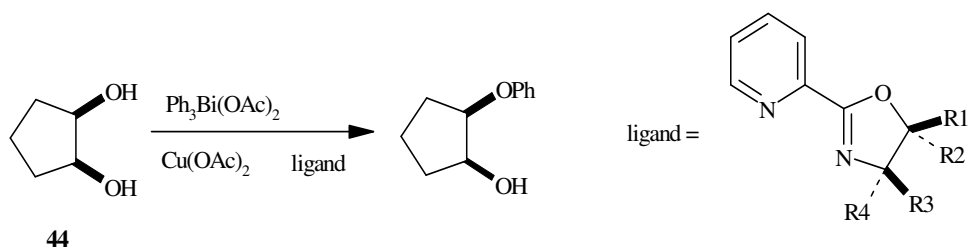
Harada i współpracownicy opisali stereoselektywne arylowanie 2,2', 6,6'-bifenylnetrolu częściowo zablokowanego enancjomerycznie czystym mentonem. Difenylowanie tak otrzymanego ketalu **42** z 4 równoważnikami diocjanu trifenyllobizmutu i 1,3 równoważnikiem pyłu miedziowego prowadzi do pośredniego ketalu z 48% wydajnością (rys. 27) [51]. Po jego hydrolizie

usuwającej chiralny pomocnik uzyskano optycznie aktywny związek **43** z 96% nadmiarem enancjomerycznym.



Rysunek 27.

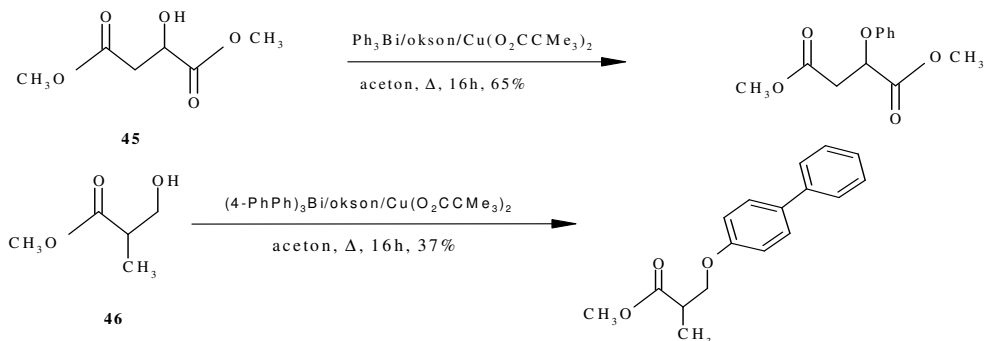
Interesującym przykładem enancjoselektywnego O-fenylowania z wykorzystaniem połączeń bizmutoorganicznych jest reakcja opisana na rysunku 28 [52].



Rysunek 28.

Najwyższy nadmiar enancjomeryczny wyniósł 50% dla reakcji mezodiolu **44** z ligandem otrzymanym z waliny ($R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$; $R_4 = \text{izopropyl}$).

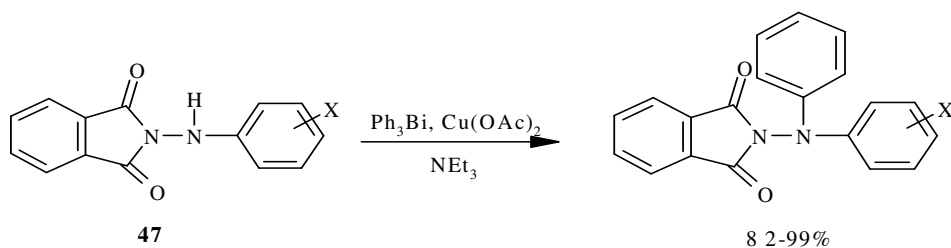
Odczynniki bizmutoorganiczne o pięciowartościowym atomie metalu otrzymane poprzez utlenienie oksonem pochodnych trójwartościowych wykorzystano do bezpośredniego transferu grupy arylovej (rys. 29) [53].



Rysunek 29.

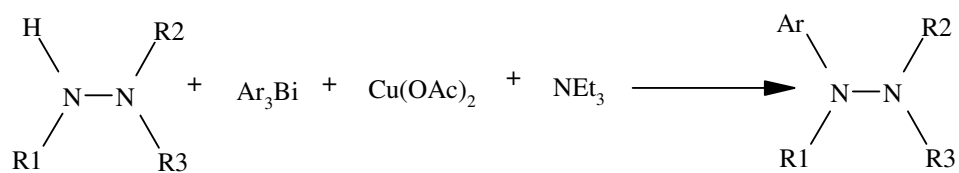
3.4. Reakcje N-arylowania przy użyciu triarylobizmutów

N-Arylamoftalimidy **47** ulegają arylowaniu przy użyciu dwóch moli trifenylobizmutu i stechiometrycznych ilości octanu miedzi (II) i trietyloaminy (rys. 30) [54].



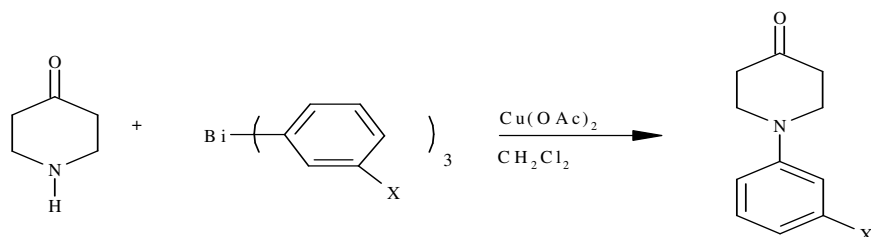
Rysunek 30.

Triarylobizmuty arylują zabezpieczoną trzema grupami ochronnymi hydrazynę z doskonałymi wydajnościami (rys. 31) [55].



Rysunek 31.

Arylowanie 4-piperydonu za pomocą serii meta podstawionych triarylobizmutów przebiega z wydajnościami od umiarkowanych do dobrych (rys. 32) [56].



X = CF₃ 67%

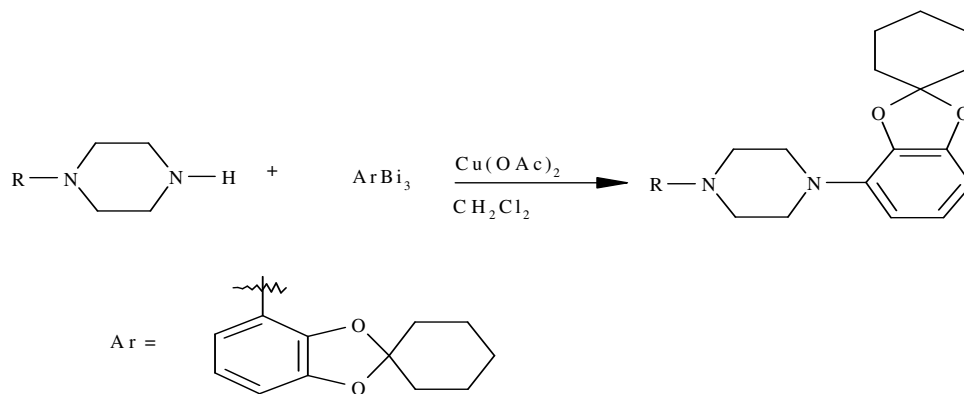
X = F 41%

X = Cl 45%

X = OMe 41%

Rysunek 32.

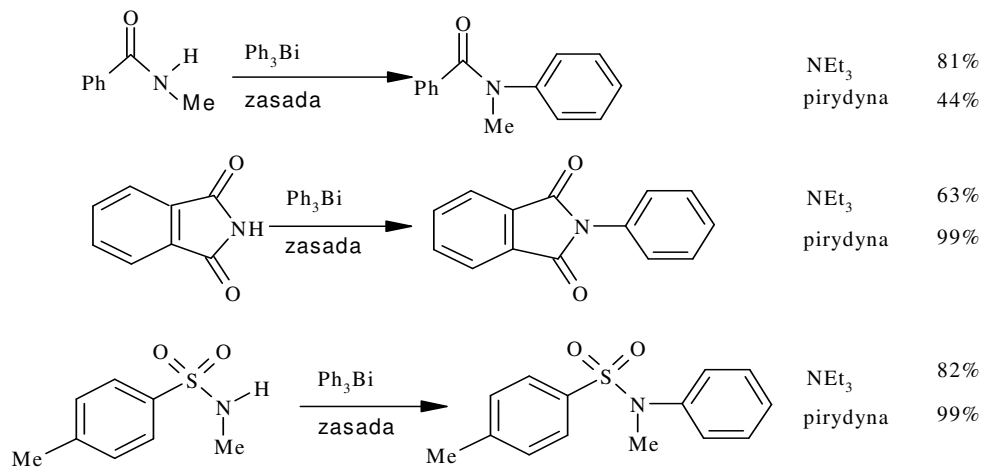
Stosując tę metodę przeprowadzono również arylowanie innych piperydonów [57]. Podobnie przebiega N-arylowanie podstawionych piperazyn [58] (rys. 33).



R = CH₃ 25%, C₆H₁₁ 24%, C₆H₅ 36%

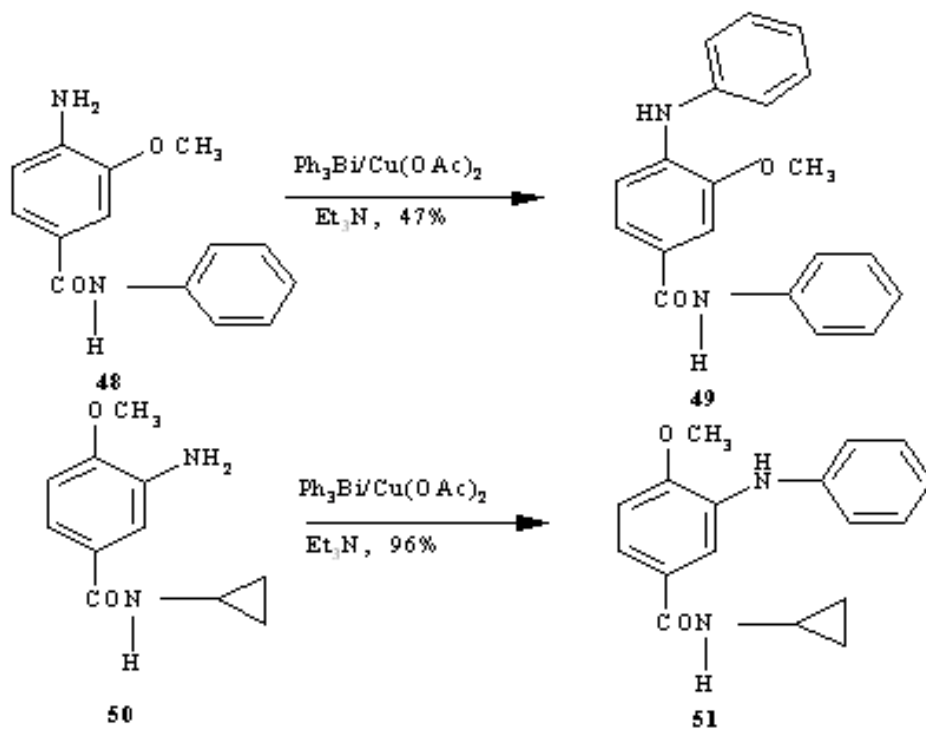
Rysunek 33.

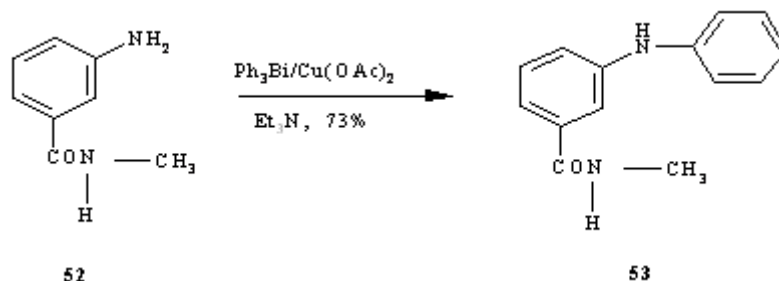
Chan opisał arylowanie amidów, imidów, moczników, karbaminianów, sulfonamidów i aniliny w reakcjach z trifenylobizmutem i octanem miedzi (II) jako katalizatorem (rys. 34) [59].



Rysunek 34.

Ostatnio opisano również selektywne N-arylowanie aminobenzanilidów (rys. 35) [60].



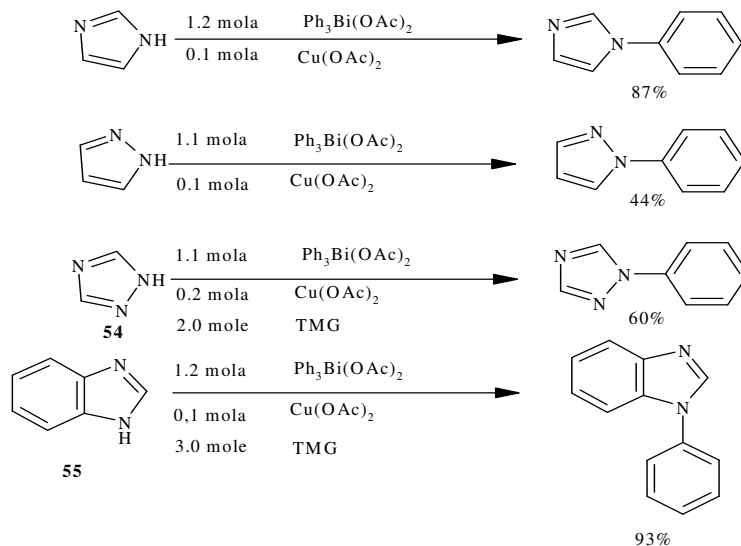


Rysunek 35.

Reakcje aminobenzanilidu **48**, cyklopropyloamidu **50** i metyloamidu **52** z trifenylobizmutem przebiegają z wydajnościami 47, 96 i 73%.

3.5. Reakcje N-arylowania związkami pięciwartościowego bizmutu

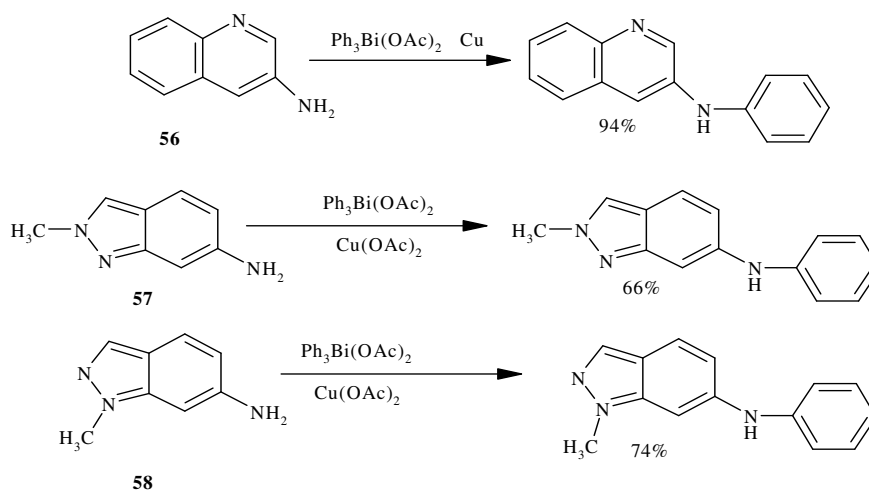
Imidazol i inne heteroareny N-arylowano z umiarkowanymi do doskonałych wydajnościami w reakcjach z dioctanem trifenylobizmutu i katalitycznymi ilościami octanu miedzi (II) (rys. 36) [61].



Rysunek 36.

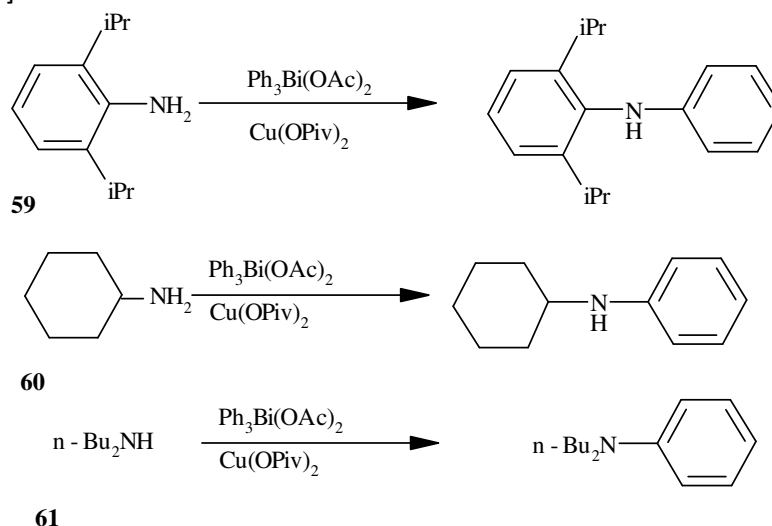
Bardziej złożone układy heteroaromatyczne były również przedmiotem badań. Reakcja sprzęgania aminochinoliny **56** z dioctanem trifenylobizmutu w obecności metalicznej miedzi prowadzi z doskonałą wydajnością do

N-fenylowej pochodnej (rys. 37) [62]. Natomiast arylowanie aminobenzodiazoli **57** i **58** wykonano z użyciem dioctanu trifenylobizmutu i katalitycznych ilości octanu miedzi [63].



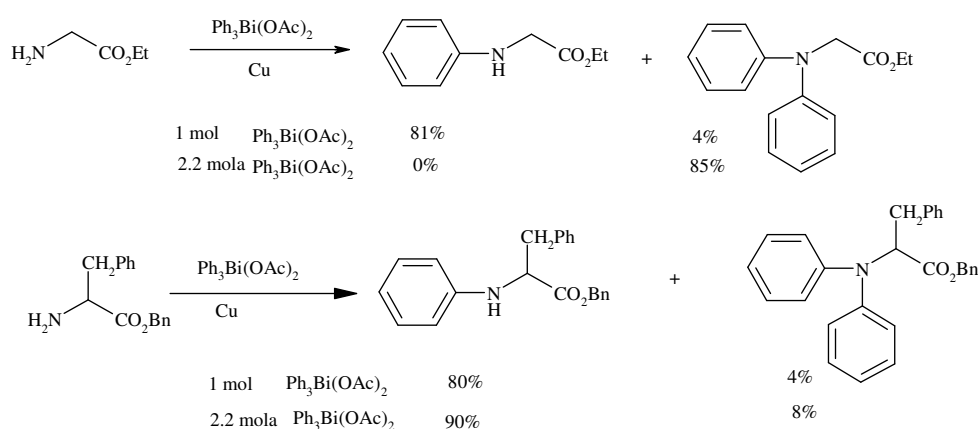
Rysunek 37.

W podobnym arylowaniu otrzymano nowy, interesujący układ cyklopropyloindolu (CPI) [64]. Należy zauważyć, że zmiana katalizatora z dioctanu do piwalinianu miedzi (II) zwiększyła wydajność i skróciła całkowity czas reakcji fenylowania wybranych amin alifatycznych i aromatycznych (rys. 38) [65].



Rysunek 38.

Ilościowe fenylowanie 2,6 diizopropylolaniny **59** dioctanem trifenylobizmutu wobec katalitycznej ilości piwalonianu miedzi przebiega w przeciągu 5 minut. Podobnie pierwszorzędowa cykloheksyloamina **60** ulega ilościowemu arylowaniu przy wykorzystaniu katalizatora miedziowego i wodorotlenku sodu. Dla reakcji prowadzonej bez wodorotlenku sodu wydajność wynosiła tylko 66%. Fenylowanie drugorzędowej aminy **61** przebiega ilościowo. Pochodne aminokwasów mogą ulegać N-arylowaniu jako wolne aminoestry albo jako sole aminoestrów (rys. 39), jednak reakcje soli aminoestrów przebiegają z niskimi wydajnościami [66].



Rysunek 39.

Podsumowanie

W artykule przedstawiono chemię połączeń ołowio- i bizmutoorganicznych. Omawiając chemię połączeń ołwioorganicznych scharakteryzowano tworzenie tych związków oraz podano przykłady reakcji C- i N- arylowania przebiegających przy ich użyciu. Ponadto opisano katalizowane palladem reakcje sprzęgania połączeń ołwioorganicznych. Omawiając chemię połączeń bizmutoorganicznych przedstawiono ich tworzenie, a w dalszym ciągu scharakteryzowano prowadzone przy ich użyciu reakcje C-, O- i N-arylowania.

Literatura

1. Elliott G.I.; Konopelski J.P. *Tetrahedron* 2001, **57**, 5683–5705.
2. Abramovitch, R.A.; Barton, D. H. R.; Finet, J. P. *Tetrahedron* 1988, **44**, 3039–3071.
3. Finet, J.P. *Ligand Coupling Reactions with Heteroatomic Compounds*, Pergamon Press: Oxford, 1998.
4. Ridley, D.A. Tribute to Professor J. T. Pinhey. *Aust. J. Chem.* 1999, **52**, 997.
5. Pinhey, J.T. *Pure Appl. Chem.* 1996, **68**, 819–824.
6. Pinhey, J.T. Lead. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G., Eds.; Pergamon Press: Oxford, 1995; **11**, pp 461–485.
7. Morgan, J.; Pinhey, J.T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1993, 1673–1676.
8. (a) Corey, E.J.; Guzman-Perez, A. *Angew. Chem.. Int. Ed. Engl.* 1998, **37**, 388–401. (b) Fuji, K. *Chem..Rev.* 1993, **93**, 2037–2066. (c) Martin, S. F. *Tetrahedron* 1980, **36**, 419–460.
9. Donnelly, D.M.X.; Fitzpatrick, B.M.; Finet, J.P. *J. Chem.. Soc., Perkin Trans. 1* 1994, 1791–1795.
10. Kozyrod, R.P.; Morgan, J.; Pinhey, J.T. *Aust. J. Chem.* 1985, **38**, 1147–1153.
11. Morgan, J.; Pinhey, J.T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1990. 715–720.
12. Kozyrod, R.P.; Pinhey, J.T. *Aust. J. Chem.* 1985, **38**, 1155–1161.
13. (a) Kozyrod, R.P.; Pinhey, J.T. *Org. Synth.* 1984, **62**, 24–30. (b) Bell, H. C.; Kalman, J. R.; Pinhey, J.T.; Sternhell, S. *Aust. J. Chem.* 1979, **32**, 1521–1530.
14. Kozyrod, R.P.; Morgan, J.; Pinhey, J.T. *Aust. J. Chem.* 1991, **44**, 369–376
15. Barton, D.H.R.; Donnelly, D.M.X.; Finet, J.P.; Guiry, J.P.; Reibenspies, J.H. *J. Chem. Soc., Chem Commun* 1990. 1110–1111.
16. Mèrou, J.Y.; Chicheraeu, L.; Finet, J.P. *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 3857–3870.
17. Donnelly, D.M.X.; Finet, J.P.; Kielty, J.M. *Tetrahedron Lett.* 1991, **32**, 3835–3836.
18. Morgan, J.; Pinhey, J.T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1997. 613–619.
19. Koen, M.J.; Morgan, J.; Pinhey, J.T.; Sherry *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1997. 487–491.
20. Barton, D.H.R.; Donnelly, D.M.X.; Finet, J.P.; Guiry, J.P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* 1991. 2095–2102.
21. Barton, D.H.R.; Donnelly, D.M.X.; Finet, J.P.; Guiry, J.P. *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 1377–1380.
22. Barton, D.H.R.; Yadva-Bhatnagar, N.; Finet, J.P.; Khamsi, J. *Tetrahedron Lett.* 1987, **28**, 3111–3114.
23. Schneider, R.; Hosseini, M.W.; Planeix, J. M. *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 4721–4724.
24. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 659–662.
25. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *J. Org. Chem.* 1995, **60**, 5678–5682.
26. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *Heterocycles* 1991, **32**, 1003–1012.
27. Morel, S.; Boyer, G.; Couillet, F.; Galy, J.-P. *Synth. Commun.* 1996, **26**, 2443–2447.

28. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *Tetrahedron Lett.* 1992, **33**, 6875–6878.
29. López-Alvarado, P.; Avendaño, C.; Menéndez, J.C. *J. Org. Chem.* 1996, **61**, 5865–5870.
30. Elliott, G.I.; Konopelski, J.P. *Org. Lett.* 2000, **2**, 3055–3057.
31. Collman, J.P.; Hong, M. *Org. Lett.* 2000, **2**, 1233–3057.
32. Kang, S.K.; Shivkumar, U.; Ahn, C.; Choi, S. C.; Kim, J. S. *Synth. Commun.* 1997, **27**, 1893–1897.
33. Kang, S.K.; Ryu, H. C.; Kim, J. S. *Chem Commun.* 1998, 1317–1318.
43. Kang, S.K.; Ryu, H. C.; Kim, J. S. *Synlett* 1998, 771–773.
35. Kang, S.K.; Choi, S. C.; Ryu, H. C.; Yamaguchi, T. *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 5748–5749.
36. Kang, S.K.; Choi, S. C.; Baik, T. E. *Synth. Commun.* 1999, **29**, 2493–2499.
37. Barton, D.H.R.; Finet, J. P. *Pure Appl. Chem.* 1987, **59**, 937–946.
38. Finet, J.P. *Chem. Rev.* 1989, **89**, 1487–1501.
39. Suzuki, H.; Ikegami, T.; Matano, Y. *Synthesis* 1997, 249–267.
40. Friedman, L. D.; Doak, G. O. *Chem. Rev.* 1982, **82**, 15–57.
41. Combes, S.; Finet, J.P. *Synth. Commun.* 1996, **26**, 4569–4575.
42. Combes, S.; Finet, J.P. *Tetrahedron* 1998, **54**, 4313–4318.
43. Lermontov, S.A.; Rakov, I.G.; Zefirov, N.S.; Stang, P.J. *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 4051–4054.
44. Arnauld, T.; Barton, D.H.R.; Normant, J.-F.; Doris, E. *J. Org. Chem.* 1999, **64**, 6915–6917.
46. O'Donnell, M.J.; Bennett, W.D.; Jacobsen, W.N.; Ma, Y.; Huffman, J. C. *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 3909–3912.
46. Fornicola, R.S.; Oblinger, E.; Montgomery, J. *J. Org. Chem.* 1998, **63**, 3528–3529.
47. Santhosh, K.C.; Balasubramanian, K.K. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* 1992, 224–225.
48. Matano, Y.; Yoshimune, M.; Suzuki, H. *Tetrahedron Lett.* 1995, **36**, 7475–7578.
49. Fedorov, A.; Combes, S.; Finet, J. P. *Tetrahedron* 1999, **55**, 1341–1352.
50. Vilardo, J.S.; Thorn, M.G.; Fanwick, P.E.; Rothwell, I.P. *Chem Commun.* 1998, 2425–2426.
51. Harada, T.; Ueda, S.; Yoshida, T.; Inoue, A.; Takeuchi, M.; Ogawa, N.; Oku, A.; Shiro, M. *J. Org. Chem.* 1994, **59**, 7575–7576.
52. Brunner, H.; Chuard, T. *Monatsh. Chem.* 1994, **125**, 1293–1300.
53. Sheppard, G.S. *Synlett* 1999, 1207–1210.
54. Aoki, Y.; Saito, T.; Sakamoto, T.; Kikugawa, Y. *Synth. Commun.* 2000, **31**, 131–140.
55. Loog, O.; Maeorg, U.; Ragnarsson, U. *Synthesis* 2000, 1591–1597.
56. Banfi, A.; Bartoletti, E.; Bignotti, M.; Turconi, M. *Synthesis* 1994, 775–776.
57. Naito, R.; Takeuchi, M.; Morihira, K.; Hayakawa, M.; Ikeda, K.; Shibamura, T.; Isomura, Y. *Chem. Pharm. Bull.* 1998, **46**, 1274–1285.
58. Vassileva, E.; Shopova, M.; Fugier, C.; Henry-Basch, E. *Synth. Commun.* 1997, **27**, 1669–1679.
59. Chan, D.M.T. *Tetrahedron Lett.* 1996, **37**, 9013–9016.
60. Sorenson, R.J.J. *J. Org. Chem.* 2000, **65**, 7747–7749.
61. Fedorov, A.; Finet, J.P. *Tetrahedron* 1999, **40**, 2747–2748.
62. Fan, P.; Ablordepey, S.Y. *J. Heterocyclic Chem.* 1997, **34**, 1789–1794.

63. Boyer, G.; Galy, J.P.; Barbe, J. *Heterocycles* 1995, **41**, 487–496.
64. Fukuda, Y.; Furuta, H.; Kusama, Y.; Bisu, H.; Oomori, Y.; Terashima, S. *Heterocycles* 1998, **49**, 53–58.
65. Arnauld, T.; Barton, D.H.R.; Doris, E. *Tetrahedron* 1997, **53**, 4167–4144.
66. Barton, D.H.R.; Finet, J. P.; Khamsi, J. *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 937–940.
-

Józef Drabowicz
Tomasz Girek
Marzena Makles

Arylation with organolead and organobismuth reagents

Abstract: Basic procedures commonly used for the preparation of tri- and pentavalent organolead and organobismuth derivatives are presented. Their use for the arylation of the selected acyclic, cyclic and heteroorganic structures is also discussed.

Keywords: C-arylation; N-arylation; coupling reaction; triaryllead compounds; triarylbismuth compounds; pentaaryllead compounds; pentaarylbismuth compounds; catalysis; organometallic catalysts.