

*Посвящается академику профессору
Я. Страдыню в связи с 70-летием*

О. Нейландс

**ФЕНИЛИОДОНИЕВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛОВ
И СН-КИСЛОТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, ИХ СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ
В ХИМИИ ГЕТЕРОЦИКЛОВ**

(ОБЗОР)

Рассмотрены реакции иодозилбензола с СН-кислотными соединениями, в том числе β-дикарбонильными и N-гетероциклическими соединениями в присутствии щелочи, приводящие к арилиодониевым илидам (бетаинам), которые используются в синтезе новых производных гетероциклов. В реакцию вступают как β-дикарбонильные соединения, так и анионы различных гетероциклических соединений (пиррола, индола, пирозолидиндиона, гидроксипиранов, гидроксипиридонов, оксо- и диоксопиримидинов) и β-кето-сульфонов, β-дисульфонов, циклопентадиенов, малононитрила.

Ключевые слова: бетаины, β-дикарбонильные соединения, илиды, индол, иодозилбензол, малононитрил, пирозолидиндион, пиррол, сульфоны, урацил, циклопентадиены.

Иодозиларены реагируют с β-дикарбонильными соединениями в присутствии оснований и дают арилиодониевые бетаины (илиды). Настоящий обзор посвящен описанию первых экспериментов, проведенных в нашей лаборатории в 1956–1965 гг., обсуждению механизмов взаимодействия анионного С-нуклеофила с иодозилбензолом и дискуссии о границах применения реакции арилидонирования в химии гетероциклических соединений. Имеются отдельные обзоры по химии арилиодониевых бетаинов β-дикарбонильных соединений [1–6].

**Первые реакции иодозилбензола с β-дикарбонильными
соединениями**

Впервые реакция иодозилбензола с циклическим β-дикетоном 5,5-диметилциклогексан-1,3-дионом (димедоном) (**1**) в различных растворителях была осуществлена в 1956 г. [7]. Реакция иодозилбензола с анионом димедона шла медленнее (1 сут), чем реакция с димедоном в водной суспензии (1 ч). Образовался гидрат бетаина 2-фенилиодонидимедона (**2**) в виде бесцветных крупных кристаллов. Безводное вещество идентично продукту, образовавшемуся при реакции димедона с (дифториод)бензолом в растворе хлороформа. Полученное соединение является совершенно новым классом производных фенилиодониевых солей и производных β-дикетонов. Мы назвали этот класс соединений иодонами, в частности,

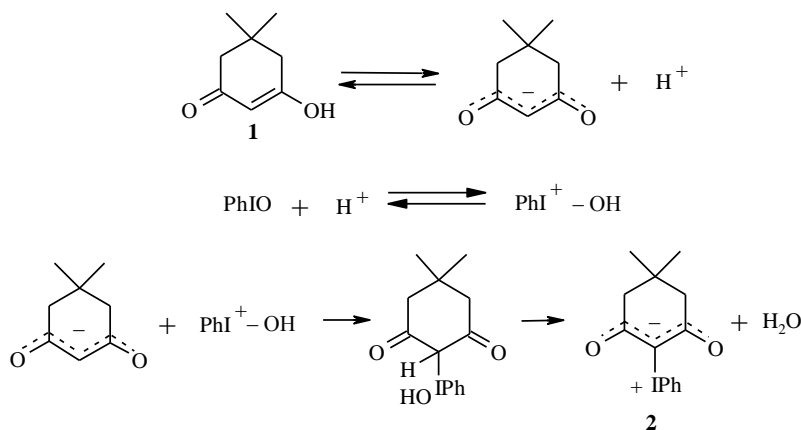
соединение **2** было названо фенилдимедонилодоном. Но этим названием не пользуются, и в настоящее время встречаются такие названия как бетаин 2-фенилиодониодимедона, 2-фенилиодониодимедонид, 4,4-диметил-2,6-диоксо-1-фенилиодониоциклогексан-1-ид. Реакция фенилиодонирования была обнаружена также при взаимодействии иодозилбензола с 5-фенилциклогексан-1,3-дионом [8].

О механизме взаимодействия иодозилбензола с анионом β -дикарбонильного соединения. Новый принцип синтеза фенилиодониевых соединений

Иодозилбензол – слабое основание и слабый электрофильный реагент, слабый окислитель. При протонировании его электрофильные свойства возрастают.

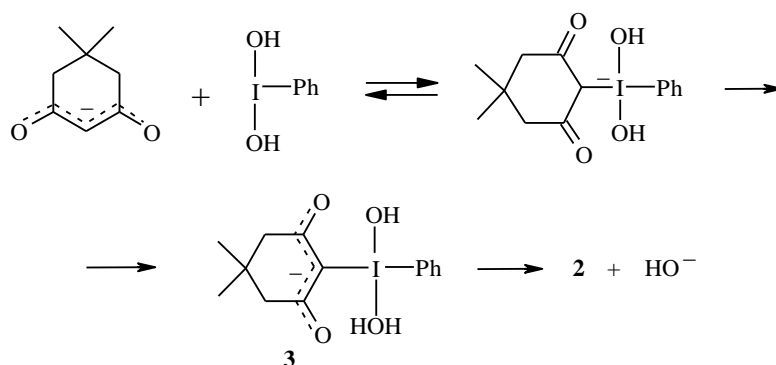
Димедон **1** является енолизованным циклическим β -дикетоном и слабой OH-кислотой, в водном растворе pK 5.3. Димедон в водном растворе слабо диссоциирован и взаимодействует с иодозилбензолом как слабая кислота, активируя его электрофильные свойства. Такой протонированный иодозилбензол может реагировать с нуклеофильным 2-углеродным атомом енольной формы или аниона и образовывать связь C–I. После быстрой ионизации связей C–H и I–OH образуется фенилиодониевый бетаин **2**, как это показано на схеме 1.

Схема 1



В щелочной среде активация иодозилбензола не имеет места из-за отсутствия кислоты. Иодозилбензол как слабый I-электрофил реагирует с C-нуклеофилом, расширяя координационную сферу атома иода. Иодозилбензол весьма трудно растворяется в воде из-за своего олигомерного характера. Предполагается, что иодозилбензол при растворении в воде образует гидратированную форму $\text{PhI}(\text{OH})_2$. Взаимодействие иодозилбензола с анионом димедона может привести к аддукту, который быстрой ионизацией связей C–H и I–OH превращается в промежуточный продукт **3** (схема 2). Продукт **3** содержит связь I–OH, способную к ионизации. В результате ионизации получается фенилиодониевый бетаин **2** и гидроксидион. Это означает, что pH водного раствора при реакции иодозилбензола и натриевой соли димедона повышается. Этот весьма своеобразный факт экспериментально доказан.

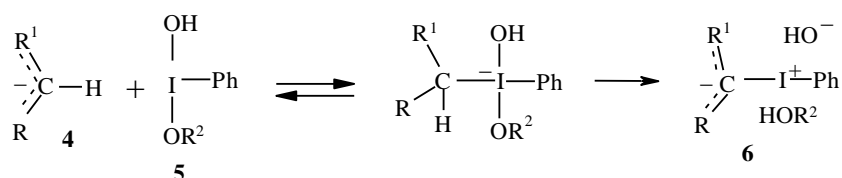
Схема 2



Мы установили [9], что для синтеза фенилиодониевого бетаина димедона **2** вместо иодозилбензола можно пользоваться (диацетоксиид)-бензолом PhI(OOCCCH₃)₂. Это значительно упрощает препаративное получение бетаина **2**. Таким же путем можно синтезировать фенилиодониевые бетаины других производных циклогексан-1,3-дионов. Но при проведении реакции (диацетоксиид)бензола с β-дикарбонильными соединениями с открытой цепью (диэтилмалонат, этилацетоацетат, ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан) соответствующие фенилиодониевые бетаины не были получены. Образовался иодбензол и продукты ацетоксилирования β-дикарбонильных соединений [10]. Мы предполагали, что кислотность β-дикарбонильных соединений с открытой цепью является слишком низкой по сравнению с кислотностью уксусной кислоты и соответствующие фенилиодониевые бетаины оказываются нестабильными в присутствии уксусной кислоты. Поэтому реакции β-дикарбонильных соединений с открытой цепью проводили в присутствии щелочи: к раствору β-дикарбонильного соединения и KOH в метаноле добавлялся (диацетоксиид)бензол при температуре -5 – +5 °С. Соответствующий фенилиодониевый бетаин выкристаллизовывался или высаживался водой [11].

В 1961 г. мы предложили новый принцип получения арилиодониевых производных (бетаинов) [11]. Анионный СН-нуклеофил **4**, содержащий в молекуле электроноакцепторные группы или другие элементы строения, обеспечивающие делокализацию заряда, реагирует с иодозилбензолом **5**, который генерируется из (диацетоксиид)бензола в растворе гидроксида калия в метаноле (схема 3). Иодозилбензол в растворе метанола может быть гидратированным (**5**, R² = H) или существовать в виде метанольного аддукта (**5**, R² = Me).

Схема 3



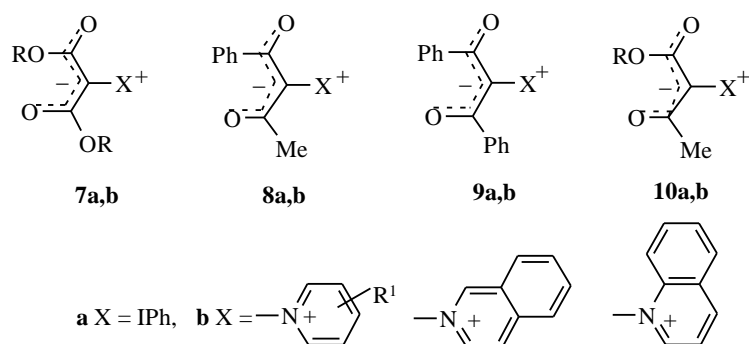
Новый принцип арилиодонирования применим не только к β -дикарбонильным, но и к гетероциклическим соединениям, способным к образованию аниона (пиррол, индол, пиразолидиндионы, оксо- и диоксопиримидины). Подходящими компонентами могут быть также β -кетосульфоны и β -дисульфоны, циклопентадиены, малононитрил. Феноляты при взаимодействии с иодозилбензолом образуют продукты окисления и иодбензол. Но стабилизированные электроноакцепторными заместителями феноляты при взаимодействии с иодозилбензолом способны превращаться в стабильные фенилиодониевые бетаины [12, 13].

Синтез фенилиодониевых бетаинов β -дикарбонильных соединений с открытой цепью и превращение их в гетероциклические бетаины

Впервые синтез фенилиодониевых бетаинов диэтилмалоната и диметилмалоната (диалкоксикарбонилфенилиодониометанидов) (**7**) был разработан в 1961–1963 гг. и подробно описан в публикации 1965 г. [14]. К раствору KOH (3 экв.) в метаноле или этаноле при -5°C добавляют диалкилмалонат и (диацетоксиод)бензол. Через 1 ч перемешивания бетаины **7a** кристаллизуются. В реакции имеет место переэтерификация, в метанольном растворе получается фенилиодониевый бетаин диметилмалоната, а в этанольном – фенилиодониевый бетаин диэтилмалоната независимо от строения исходного диалкилмалоната.

Желтые фенилиодониевые бетаины бензоилацетона **8a** [15] и дибензоилметана **9a** [15], и бесцветные фенилиодониевые бетаины ацетоацетатов **10a** ($R = \text{Me}, \text{Et}$) [16] были синтезированы аналогично. При реакции этилацетоацетата в метаноле получается бетаин **10a** ($R = \text{Me}$), а в этаноле – бетаин **10a** ($R = \text{Et}$).

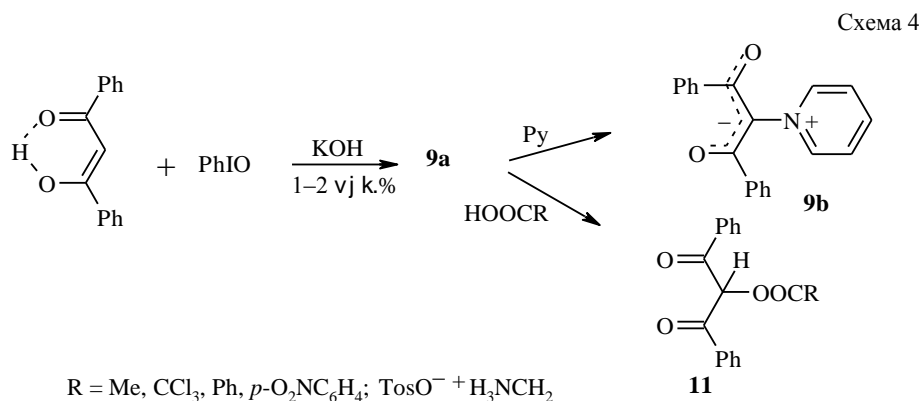
Описанные фенилиодониевые бетаины являются соединениями весьма нестабильными, и хранить их можно при пониженной температуре непродолжительное время. Они легко взаимодействуют при нагревании с пиридином, замещенными пиридинами, изохинолином, хинолином, и превращаются в желтые и оранжевые азиниевые бетаины **7b–10b** [6, 14–16].



Наш метод фенилиодонирования иодозилбензолом β -дикарбонильных соединений с открытой цепью в присутствии КОН, начиная с 1970 г., использовался другими исследовательскими группами. Й. Хайаси [17] синтезировал фенилиодониевый бетаин дибензоилметана (**9**) и исследовал продукты его термического разложения. К. Шанк и сотрудники [18] синтезировали фенилиодониевые бетаины метилацетоацетата, ацетилацетона и дибензоилметана, используя наш метод с небольшими изменениями, а именно, реакционная смесь после разбавления водой экстрагировалась хлористым метилом. Фенилиодониевые бетаины выделялись из экстракта. Выходы продуктов были ниже, чем в наших экспериментах, за исключением фенилиодониевого бетаина ацетилацетона. Нам не удалось выделить это соединение в чистом виде, по-видимому, из-за его лучшей растворимости в воде. Полученные бетаины были использованы К. Шанком для синтеза трикарбонильных соединений при взаимодействии с озоном. Д. Ллойд и сотрудники [19] синтезировали нашим методом фенилиодониевые бетаины диалкилмалонатов, дибензоилметана и бензоилацетона и использовали их для реакций каталитического расщепления в присутствии трифениларсина, сульфидов и циклогексена. Примеры других синтезов и реакций можно найти в обзоре [6].

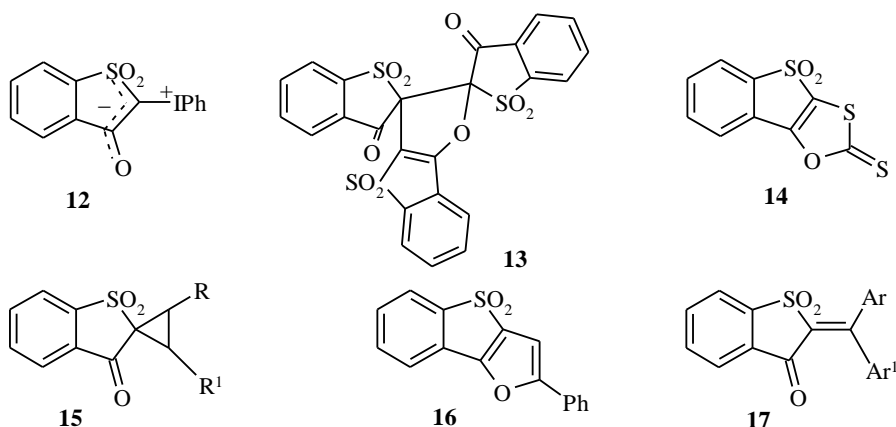
Дальнейшее использование фенилиодониевых бетаинов в синтезах связано с их выделением и очисткой. В виду малой стабильности фенилиодониевых бетаинов β -дикарбонильных соединений с открытой цепью, актуальным вопросом является поиск путей осуществления дальнейших реакций без выделения их в чистом виде. Для решения этой задачи мы использовали своеобразие реакции соли β -дикарбонильного соединения с иодозилбензолом. В этой реакции образуется гидроксид-ион. Это показано на схемах 2 и 3. Если мы используем отдельно приготовленный иодозилбензол, то в реакционную смесь с β -дикарбонильным соединением достаточно добавить каталитические количества щелочи. Приготовить иодозилбензол из метанольного раствора (диацетокси)иодбензола и водного раствора щелочи нетрудно. Труднее отфильтровать и отмыть от примеси щелочи мелкий осадок иодозилбензола. В упомянутой выше реакции можно и не добавлять каталитические количества щелочи, а просто при приготовлении иодозилбензола, не отмывать его полностью от сорбированной щелочи. Кстати, тщательная отмывка требует очень много времени.

Проводя реакцию с дибензоилметаном [20], к его метанольному раствору при охлаждении добавляют свежеприготовленный иодозилбензол. Можно к раствору добавлять 1–2 мол.% щелочи, но это необязательно. Иодозилбензол растворяется, и иногда начинает кристаллизоваться фенилиодониевый бетаин. К реакционной смеси добавляют карбоновые кислоты или пиридин. В первом случае в результате протонирования бетаина и нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы с высоким выходом получают ацилоксизамещенные дибензоилметаны **11**. При взаимодействии с пиридином образуется пиридиниевый бетаин **9b** (схема 4).



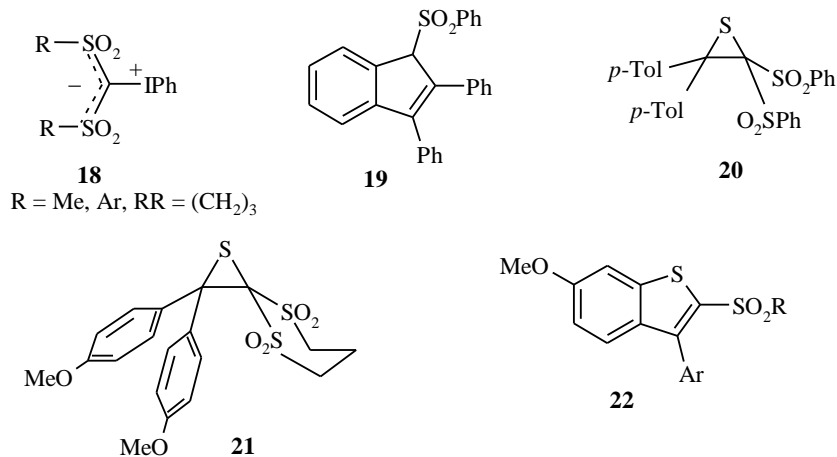
Реакции β-оксосульфонов и β-дисульфонов

β-Оксосульфоны являются близкими аналогами β-дикетонатов. Например, 3-оксо-2Н-бензо[*b*]тиофен-1,1-диоксид является аналогом индан-1,3-диона. При взаимодействии с иодозилбензолом, генерированным из (бис-трифторацетокси)бензола и бикарбоната натрия в водноэтанольной среде, это вещество превращается в фенилиодониевый бетаин **12**.



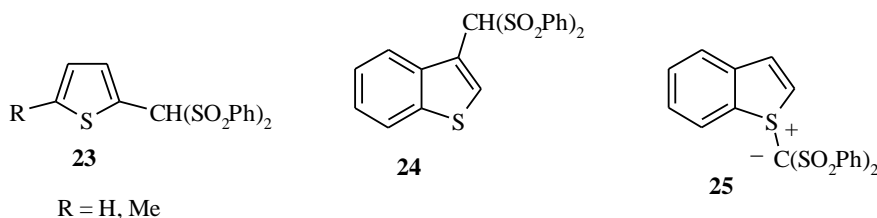
Эти исследования были начаты и проведены в лаборатории К. Шанка [21–23]. Бетаин **12** обладает высокой реакционной способностью. Ниже приведены некоторые нетривиальные реакции бетаина **12**, характеризующие возможности его использования в химии гетероциклических соединений. В растворах бетаин **12** быстро превращается в необычный тример **13** после отщепления иодбензола. При реакции с сероуглеродом образуется конденсированная система **14**, включающая фрагменты бензотиофендиоксида и тиоксолтиона. Термическая реакция бетаина **12** с алкенами в присутствии ацетилацетоната меди приводит к весьма интересным спиросоединениям **15**. Но аналогичная реакция с фенилацетиленом дает другой продукт – конденсированную систему **16**, включающую фрагменты бензотиофендиоксида и фурана. Каталитическая термическая реакция бетаина **12** с тиобензофенонами приводит к диарилметилпроизводным **17**.

Реакции β -дисульфонов с иодозилбензолом были изучены группой А. Варвоглис. β -Дисульфоны реагируют с (диацетоксиид)бензолом в присутствии KOH в метанольном растворе при $-10\text{ }^\circ\text{C}$ и превращаются в фенилиодониобис[арил(алкил)сульфонил]метаниды **18** [24, 25].

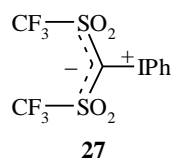
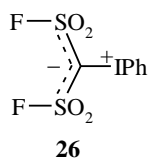


Эти фенилиодониевые бетаины (илиды) весьма реакционноспособны. При взаимодействии с алкенами в условиях фотолиза или каталитического термолиза происходит циклоприсоединение и образуются производные циклопропана. Аналогичная реакция с дифенилацетиленом приводит к производным индена типа **19**. Термическая реакция бетаинов **18** в присутствии ацетилацетоната меди с тиобензофенонами происходит как циклоприсоединение по двойной связи C=S, и в зависимости от строения исходных соединений получают производные тирана **20**, **21** или продукты дальнейших превращений, например, бензотиофены **22**.

Предполагают, что при фотолизе или каталитическом термолизе бетаинов **18** возникают карбены, которые вступают в реакции циклоприсоединения, атакуют атомы с неподеленными парами электронов или внедряются по связи C–H. При фотолизе фенилиодониевого бетаина бисфенилсульфонилметана (**18**, R = Ph) в присутствии тиофенов или бензотиофена происходит внедрение карбена по связи C–H с образованием тиофенов **23** и **24** или атака атома серы. В этом случае получается соединение **25**, которое представляет собой бетаин (илид). Аналогичный бетаин образуется также из дибензотиофена [26].



Автор работы [27] считает, что карбен может образоваться также при действии на бетаин **18** (R = Ph) сильных восстановителей. Своеобразные фенилиодониевые бетаины (илиды) **26** и **27** получены из бисфторсульфонилметана и бистрифторметилсульфонилметана [28].



Реакции малононитрила

А. Варвоглис с сотрудниками изучил взаимодействие малононитрила с иодозилсоединениями. Было найдено, что фенилиодониодицианометанид **28** образуется из малононитрила и (диацетоксиод)бензола в присутствии небольшого количества метилата натрия при низкой температуре. Но соединение настолько нестабильно, что выделить его из реакционной смеси не удалось. Существование этого бетаина в растворе было подтверждено дальнейшими реакциями с N-, S-, As-нуклеофилами. Были получены новые дицианометаниды **29** [29] (схема 5).

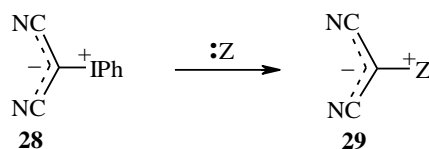
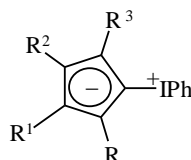


Схема 5

Z = пиридины, хинолины, изохинолины, дибензилсульфид, тиантрены, Ph₃As

Реакции замещенных циклопентадиенов с иодозилбензолом

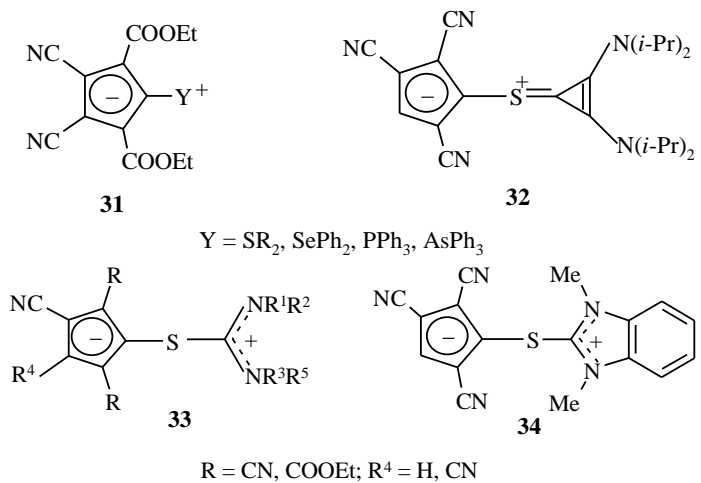
Незамещенный циклопентадиен при взаимодействии с иодозилбензолом в присутствии КОН подвергается окислению с образованием иодбензола и темных неидентифицированных продуктов [11]. Циклопентадиены, замещенные электронакцепторными группами, при реакции с иодозилбензолом не окисляются.



30a-d

30 a R = R¹ = R² = CN, R³ = H; **b** R = R¹ = R³ = CN, R² = H; **c** R = R¹ = R³ = CHO, R² = H; **d** R = R³ = COOEt, R¹ = R² = CN

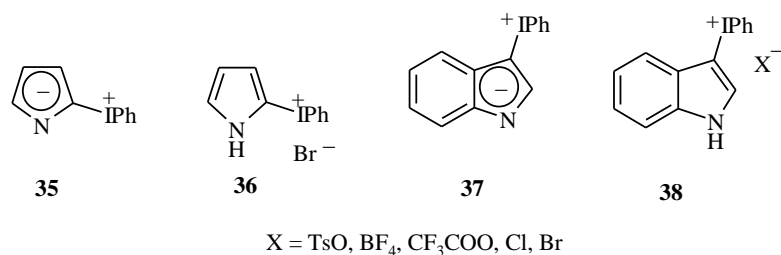
К. Фридрих и В. Аманн [30–32, 34] показали, что калиевые соли замещенных циклопентадиенов реагируют с (диацетоксиод)бензолом и в результате получают фенилиодониоциклопентадиениды **30**. Для соединения **30d** определена кристаллическая и молекулярная структуры [33]. Эти соединения весьма стабильны при хранении, но легко вступают в реакции с нуклеофилами (сульфидами, селенидами, фосфинами, арсинами, тиомочевинами). В этих реакциях отщепляется иодбензол и образуются новые циклопентадиениды (бетаины). Из фенилиодониевого бетаина **30d** получен ряд новых бетаинов **31**.



При реакции бетаина **30b** с бисдиизопропиламиноциклопропентионом образуется интересный бетаин **32** [35]. Легко идут реакции бетаинов **30** с тиомочевинами, в том числе циклическими. Продуктами взаимодействия являются бетаины **33**, содержащие в молекуле циклопентадиеновый анион и катион изотиурония, связанные σ -связью [29, 34, 36, 37]. С точки зрения химии гетероциклических соединений интересны производные циклических тиомочевин, например, бетаин **34** [37].

Синтезы и свойства фенилиодониевых бетаинов пятичленных азотистых гетероциклов

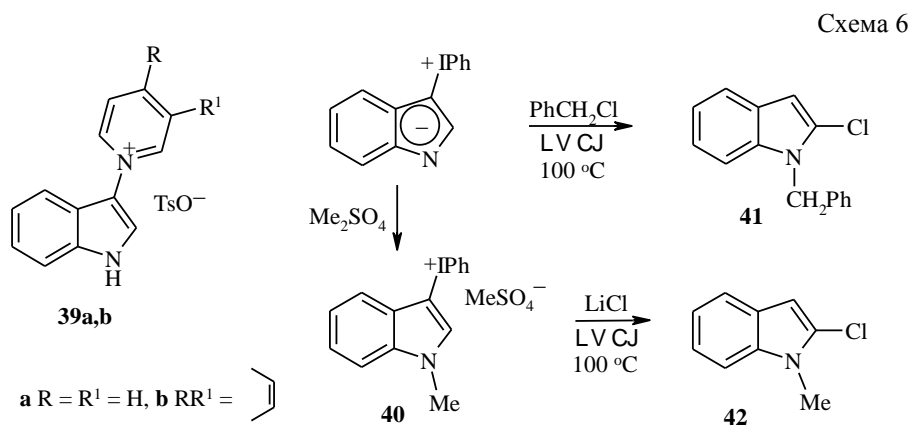
Пирролы, индолы и пиразолы являются слабыми NH-кислотами и способны к образованию C-нуклеофильного аниона в присутствии KOH. Эти гетероциклы могут быть подходящими компонентами в реакциях с иодозилбензолом. Нам удалось осуществить реакцию фенилиодонирования пиррола иодозилбензолом в присутствии KOH [11]. Из реакционной смеси в метаноле при $-5 - 10$ °C кристаллизовался желтый бетаин 2-фенилиодониопиррола (**35**). Этот бетаин оказался крайне нестабильным, при 75 °C разлагался со взрывом. Бетаин реагирует с кислотами и превращается в бесцветные соли **36**. Упомянутые соли в кристаллическом состоянии мало стабильны, при комнатной температуре разлагаются очень быстро, поэтому для них не удалось получить данные элементного анализа и спектров. Тем не менее фенилиодониевые производные пиррола и особенно пирролов, замещенных электроноакцепторными группами, могут представлять большой интерес для химии пирролов.



Фенилиодонирование индола легко происходит при взаимодействии с иодозилбензолом в присутствии КОН в растворе метанола при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Иодозилбензол генерируется из (диацетоксиид)бензола в реакционной среде. Желтый бетаин 3-фенилиодонииндол (37) кристаллизуется из реакционной смеси с выходом 70% [11, 38]. Бетаин нестабилен при комнатной температуре, взрывоподобно разлагается при $99\text{--}100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Более стабильны при хранении в холодильнике бесцветные соли 38, которые получают из бетаина 37 и кислот. При нагревании соли также разлагаются взрывоподобно. Мы исследовали некоторые химические превращения тозилата 38 ($X = \text{TsO}$) и показали возможность нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы. Это открывает новый путь к получению 3-замещенных индолов. Например, реакция тозилата 38 с пиридином или изохинолином дает N-(индол-3-ил)пиридинийтозилаты 39a и N-(индол-3-ил)изохинолинийтозилаты 39b [38].

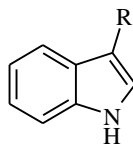
Превращения бетаина 37 и его солей 38 были изучены в лаборатории А. Н. Коста [39–42]. Исследованные термические реакции солей 38 с хлоридами и бромидами приводят к замещению фенилиодониевой группы на атом галогена. Интересно, что в зависимости от исходной соли и условий реакции получаются как 3-замещенные, так и 2-замещенные галогениндолы. Например, при реакции трифторацетата 38 в растворе ДМСО при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии галогенидов LiBr, NH_4Br , LiCl образуются только 75–80% 3-галогениндолов, но в присутствии NH_4Cl , Bu_4NCl или LiCl + 15-краун-5 наблюдалось также образование до 25% 2-хлориндола.

Алкилирующие реагенты атакуют атом азота бетаина 37, и последующее расщепление N-алкилиндол-3-илфенилиодониевых солей 40 приводит к 2-хлорзамещенным индолам 41 и 42 (схема 6).



Группа Р. Мориарти [43] показала, что трифторацетат 38 реагирует с литийорганическими соединениями в ТГФ при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, причем с хорошим выходом получают 3-замещенные индолы 43.

Ф. Чугтай [42] упомянул о реакции солей 38 с фенилмагниибромидом. Из смеси продуктов был выделен 3-фенилиндол (43с). Взаимодействие солей 38 с сероводородом в ДМСО при $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к 3-меркаптоиндолу (43е).



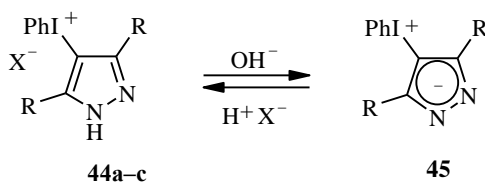
43a-e

a R = Me, b R = *n*-Bu, c R = Ph, d R = CH₂=CHCH₂, e R = SH

Были определены молекулярная и кристаллическая структуры трифторацетата **38** [44]. Молекула имеет обычную для иодониевых соединений Т-образную конфигурацию.

Пиразол и 3,5-дизамещенные пиразолы реагируют с иодозилбензолом в присутствии щелочи слишком медленно, поэтому реакцию необходимо проводить более активным фенилиодирующим реагентом (диацетоксиид)бензолом в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты [44]. Очень легко и с высоким выходом получают пиразол-4-илфенилиодонийтозилаты **44** (X = OTs). В присутствии щелочи тозилаты превращаются во внутренние соли – бетаины **45** (схема 7). Тозилаты **44** являются слабыми NH-кислотами, в 50% водном этаноле pK_a 10.0 (**44a**), 11.0 (**44b**) и 9.3 (**44c**).

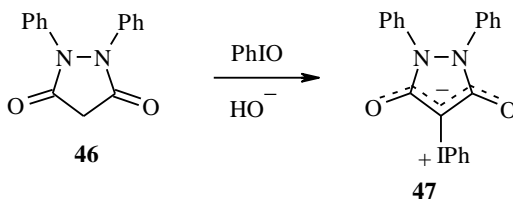
Схема 7



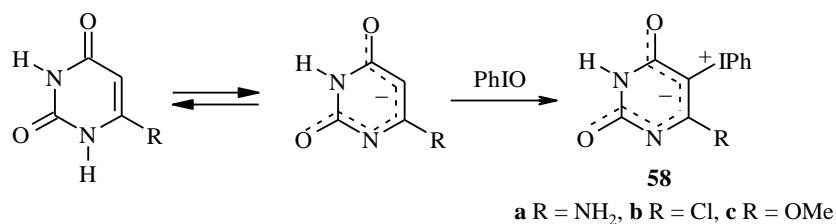
44 a R = H, b R = Me, c R = Ph

Соли пиразолилфенилиодония **44** и бетаины **45** удивительно стабильны. Их можно хранить при комнатной температуре без разложения неограниченное время. Осуществить реакции нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы в соединениях **44** или **45** весьма трудно, до сих пор это специально не изучено.

Схема 8



1,2-Дифенилпиразолидин-3,5-дион (**46**) легко реагирует с иодозилбензолом, генерированным из (диацетоксиид)бензола KOH в растворе метанола. Продуктом реакции является 4-фенилиодониевый бетаин 1,2-дифенилпиразолидин-3,5-диона (**47**) [46] (схема 8). Этот бетаин при взаимодействии с пиридином и замещенными пиридинами, изохинолином, 4,4¹-бипиридилом в этанольном растворе в присутствии *n*-толуолсульфоновой

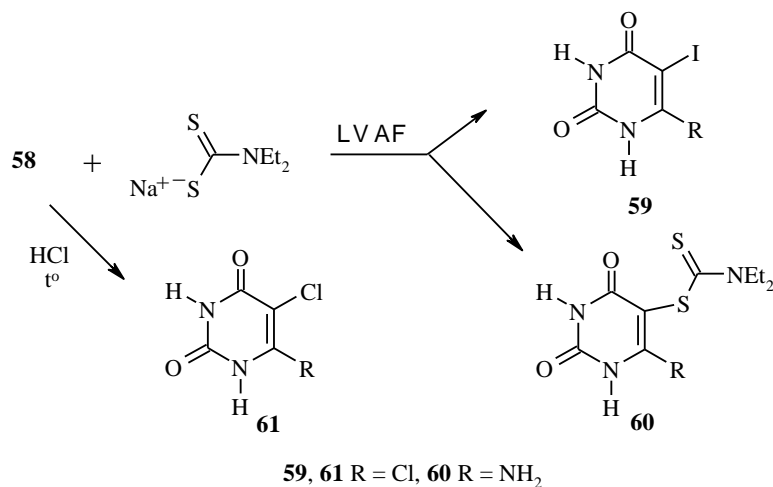


Строение бетаинов **57** и **58** подтверждается ИК спектрами. Поглощение карбонильных групп урацилов наблюдается при 1660–1760 см⁻¹ (несколько максимумов). Для бетаинов наблюдается поглощение при 1560–1660 см⁻¹. Пониженные волновые числа свидетельствуют об образовании анионной системы урацила. Бетаины **58** трудно растворимы в воде и органических растворителях, но растворяются в разбавленных растворах сильных кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃, H₃PO₄, HBF₄) и образуют соли.

Реакционная способность бетаинов **58** с нуклеофилами оказалась различной в зависимости от заместителя R. В качестве реагента был выбран сильный S-нуклеофил диэтилдитиокарбамат натрия. Известно, что фенилиодониевый бетаин барбитуровой кислоты реагирует с диэтилдитиокарбаматом натрия в растворе ДМФА и получается 5-диэтиламинотиокарбонилтиобарбитуровая кислота как продукт нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы [50].

По нашим данным, фенилиодониевый бетаин 6-хлорурацила **58b** при взаимодействии с диэтилдитиокарбаматом натрия в среде ДМФА реагировал в другом направлении, образовался 5-иод-6-хлорурацил (**59**). Напротив фенилиодониевый бетаин 6-аминоурацила **58a** в аналогичных условиях превращался в 6-амино-5-диэтиламинотиокарбонилтиоурацил (**60**) [49] (схема 11).

В растворах кислот при нагревании может иметь место нуклеофильное замещение фенилиодониевой группы на анион кислоты, например из фенилиодониевого бетаина 6-хлорурацила автором был получен 5,6-дихлорурацил **61** (схема 11).



Заключение

Взаимодействие иодозилбензола с анионными С-нуклеофилами начинается формированием связи С–I и обычно заканчивается образованием фенилиодониевого бетаина (илида). Мешающими факторами являются реакция окисления и недостаточная С-нуклеофильность аниона. Эта реакция арилиодонирования была открыта 47 лет назад в Риге, в Латвийском государственном университете и развита на химическом факультете Рижского политехнического института. Новый метод получения фенилиодониевых соединений был опубликован в 1961 г. и заключался в следующем. Анионный СН-нуклеофил, содержащий в молекуле электроноакцепторные группы или другие элементы строения, участвующие в делокализации заряда, при взаимодействии с иодозилбензолом превращается в фенилиодониевый бетаин. Последующие исследования, проведенные как в нашей, так и в других группах, показали, что этот принцип применим не только к β -дикарбонильным соединениям, но и к β -кетосульфонам, β -дисульфонам, замещенным циклопентадиенам и целому ряду гетероциклических соединений (пирролу, индолу, пиразолидиндионам, гидроксипиридоном, оксо- и диоксопиримидинам). Фенилиодонирование анионных СН-нуклеофилов в настоящее время широко применяется благодаря высокой реакционной способности большинства из получаемых фенилиодониевых бетаинов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. G. F. Koser, in *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. D*, Eds. S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, 1983, Ch. 18, 722.
2. A. Varvoglis, *The Organic Chemistry of Polycordinate Iodine*, VCH Publishers, New York, 1992, 414.
3. A. Varvoglis, *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*, Acad. Press, London, 1997, 223.
4. A. Varvoglis, S. Spyroudis, *Synlett*, 221 (1998).
5. O. Neilands, in *Modern Problems of Organic Chemistry*, Issue 13. Eds. A. A. Pothekin, R. R. Kostikov, M. S. Baird, Univ. Press, St. Petersburg, 2001, 145.
6. O. Neilands, *Latv. Ķīm. Žurn.*, 27 (2002).
7. Э. Гудриниеце, О. Нейланд, Г. Ванаг, *ЖОХ*, **27**, 2737 (1957).
8. О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, *ДАН*, **131**, 847 (1960).
9. О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, *ЖОХ*, **30**, 510 (1960).
10. О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, *ДАН*, **131**, 1351 (1960).
11. О. Я. Нейланд, Г. Я. Ванаг, *ДАН*, **141**, 872 (1961).
12. A. R. Fox, K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 295 (1957).
13. S. W. Page, E. P. Mazzola, A. D. Mighell, V. L. Himes, C. R. Hubbard, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5858 (1979).
14. О. Нейланд, Б. Кареле, *ЖОрХ*, **1**, 1854 (1965).
15. О. Нейланд, *ЖОрХ*, **1**, 1858 (1965).
16. О. Я. Нейланд, Б. Я. Кареле, *ЖОрХ*, **2**, 488 (1966).
17. Y. Hayasi, T. Okada, M. Kawanisi, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **43**, 2506 (1970).
18. K. Schank, C. Lick, *Synthesis*, 392 (1983).
19. J. N. C. Hood, D. Lloyd, W. A. MacDonald, T. M. Shepherd, *Tetrahedron*, **38**, 3355 (1982).
20. Д. Э. Прикуле, О. Я. Нейланд, *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.*, 743 (1972).
21. C. Lick, Dissertation, Univ. des Saarlandes, Saarbrücken, 1983.
22. L. Hadjirapoglou, K. Schank, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 6673 (1989).

23. L. P. Hadjirapoglou, K. Schank, *Tetrahedron*, **53**, 9365 (1997).
24. L. Hatjirapoglou, A. Varvoglis, N. W. Alcock, G. A. Pike, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2839 (1988).
25. L. Hatjirapoglou, A. Varvoglis, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 379 (1989).
26. L. Hatjirapoglou, A. Varvoglis, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1599 (1988).
27. F. Akiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 2016 (1991).
28. И. И. Малетина, С. В. Иксанова, В. В. Орда, Ю. Л. Ягупольский, *ЖОрХ*, **28**, 987 (1992).
29. E. Hatzigrigoriou, M. Bakola-Christianopoulou, A. Varvoglis, *J. Chem. Res. (S)*, 374 (1987).
30. K. Friedrich, W. Amann, *Tetrahedron Lett.*, 3689 (1973).
31. K. Friedrich, W. Amann, *Tetrahedron Lett.*, 2885 (1977).
32. K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, *Chem. Ber.*, **111**, 2099 (1978).
33. U. Drück, W. Littke, *Acta Crystallogr.*, **B34**, 3092 (1978).
34. K. Friedrich, W. Amann, H. Fritz, *Chem. Ber.*, **112**, 1267 (1979).
35. K. Nakasuji, K. Nishino, I. Murata, H. Ogoshi, Z. Yoshida, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **16**, 866 (1977).
36. P. Gronski, K. Hartke, *Tetrahedron Lett.*, 4139 (1976).
37. P. Gronski, K. Hartke, *Chem. Ber.*, **111**, 272 (1978).
38. Б. Я. Кареле, Л. Е. Трейгуге, С. В. Калнин, И. П. Гринберга, О. Я. Нейланд, *ХГС*, 214 (1974).
39. М. С. Ермоленко, В. А. Будылин, А. Н. Кост, *ХГС*, 933 (1978).
40. В. А. Будылин, М. С. Ермоленко, Ф. А. Чугтай, П. А. Шарбатян, А. Н. Кост, *ХГС*, 1503 (1981).
41. В. А. Будылин, М. С. Ермоленко, Ф. А. Чугтай, А. Н. Кост, *ХГС*, 1494 (1981).
42. Ф. А. Чугтай, Автореф. дис. канд. хим. наук, Москва, 1981.
43. R. M. Moriarty, Y. M. Ku, M. Sultana, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 3071 (1987).
44. В. Н. Петров, С. В. Линдеман, Ю. Т. Стручков, Ф. А. Чугтай, В. А. Будылин, Ю. Г. Бундель, *ДАН*, **269**, 614 (1983).
45. Б. Я. Кареле, С. В. Калнин, И. П. Гринберга, О. Я. Нейланд, *ХГС*, 245 (1973).
46. Б. Я. Адамсоне, О. Я. Нейланд, Р. Б. Кампаре, *ЖОрХ*, **18**, 890 (1982).
47. Th. Карре, G. Korbuly, E. Pongratz, *Z. Naturforsch.*, **B38**, 398 (1983).
48. Б. Я. Кареле, С. В. Калнин, И. П. Гринберга, О. Я. Нейланд, *ХГС*, 553 (1973).
49. O. Ya. Neilands, I. Sudmale, V. Schnell, K. Georgieva, Th. Karpe, *J. Heterocycl. Chem.*, **35**, 157 (1998).
50. О. Я. Нейланд, В. Ю. Ходорковский, В. Ж. Тилика, *ХГС*, 1667 (1992).

Рижский технический университет,
Рига LV-1048, Латвия

Поступило в редакцию 21.08.2003