

УДК 547.539.4

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА —
ПРОИЗВОДНЫЕ ИОДОЗОБЕНЗОЛАМеркушев Е. Б.

В обзоре освещены последние достижения в химии алифатических и ароматических иодозосоединений, иодозогалогенидов, иодозокарбоксилатов и производных μ -оксо-*bis*-ацилокси(арил)иода. Отдельная глава посвящена полимерам с трехвалентным иодом.

Библиография — 300 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1444
II. Иодозосоединения	1445
III. Иодозогалогениды	1450
IV. Иодозокарбоксилаты	1453
V. Производные μ -оксо- <i>bis</i> -ацилокси(арил)иода	1467
VI. Спектральные данные	1468
VII. Реакции иодонирования и I-илидирования	1469
VIII. Полимеры с трехвалентным иодом	1471
IX. Заключение	1473

I. ВВЕДЕНИЕ

В 1886 г. Вильгеродт [1, 2], пропустив хлор через раствор иодобензола в хлороформе, получил не ожидаемый продукт замещения, а продукт присоединения PhICl_2 , называемый по одной из современных номенклатур фенилиодозохлоридом. За истекшее время синтезированы самые разнообразные органические соединения, содержащие иод в трех- или пятивалентном состоянии, и изучены их химические свойства.

В 50—60-е годы были проведены широкие исследования в области иодониевых солей Берингером в США, Несмияновым, Ванагом и Нейландом в СССР. С 70-х гг. усилиями ученых различных стран успешно развивается химия арилиодозокарбоксилатов.

Несмотря на то, что количество публикаций по химии органических соединений поливалентного иода относительно невелико, все они охвачены в хронологическом порядке довольно большим количеством периодически появлявшихся обзоров. Исследования до 1914 г. освещены в монографии Вильгеродта [3], публикации до 1942 г. отражены в уже упоминавшемся обзоре [2], а работы до 1965 г.— в обзоре [4]. Данные по всем органическим соединениям поливалентного иода, известным до 1955 г., приведены в виде таблиц в публикации [5]. К настоящему времени эта область химии развилаась настолько широко, что осветить современное состояние в одной журнальной публикации не представляется возможным. Имеется краткий обзор по иодониевым солям [6], одна из глав монографии [7] посвящена органическим соединениям поливалентного иода, в основном иодониевым солям. Химия арилиодозокарбоксилатов отображена в недавно вышедшем обзоре [8], их применение в качестве окислителей описано в монографии [9]. Использованию соединений поливалентного иода (главным образом органических) в органическом синтезе посвящен обзор [10]. Интересные данные по химии иодониевых солей можно найти в работах [11, 12], а сведения по химии арилиодозокарбоксилатов — в книгах [13, 14].

Большинство органических соединений поливалентного иода относятся к одной из трех больших групп: иодониевым солям $\text{R}_2\text{I}^+\text{X}^-$, иодониевым илидам $\text{R}-\text{I}-\mathcal{E}$ ($\mathcal{E}=\text{C}$ или N), производным иодозобензола

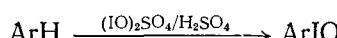
PIY₂ (Y₂=O или Y=Cl, F, RCO₂)¹. Данный обзор посвящен последней группе соединений. Взаимосвязь между различными органическими соединениями поливалентного иода на примере фенилпроизводных изображена на схеме 1.

II. ИОДОЗОСОЕДИНЕНИЯ

1. Получение

Обычно относительно стабильны только иодозопроизводные ароматических и гетероароматических соединений и, в меньшей степени, винилиодозосоединения [2]. Среди производных, содержащих атом иода, связанный с атомом углерода в состоянии *sp*³-гибридизации, устойчивы лишь перфторалкилиодозопроизводные.

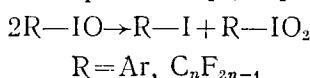
Иодогруппу можно ввести в некоторые арены с электроноакцепторными заместителями, используя реакцию последних с иодозилсульфатом [16, 17]:



Из методик, основанных на гидролизе фенилиодозохлорида или фенилиодозоацетата [18, 19], предпочтение следует отдать последней, поскольку она менее трудоемка, а исходное соединение стабильно при хранении. Иодобензол можно приготовить реакцией фенилиодозохлорида с оксалатом, карбонатом или нитратом серебра в ацетонитриле [20].

Для получения перфторалкилиодозопроизводных предложен ряд специфических методик, например, озонолиз перфториодалканов [21], гидролиз трифторацетатов иодозоперфторалканов [22] или взаимодействие перфторалкилиодофторидов с двуокисью кремния [21].

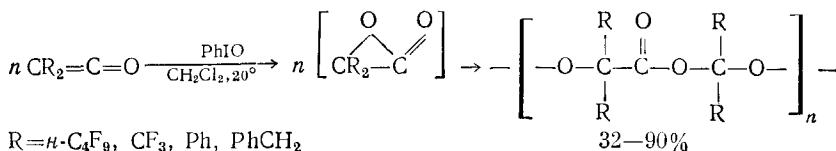
Иодозосоединения всех классов малостабильны; при хранении они подвергаются диспропорционированию [4, 21]:



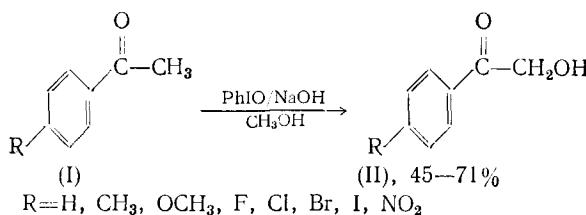
2. Свойства

Иодозосоединения использовались в основном как окислители. Немногочисленные сведения о ранних работах можно найти в обзорах [2, 4]. Ряд новых реакций окисления иодобензолом описан в работах [23—25].

В 80-х гг. были начаты плодотворные исследования по окислению соединений самых различных классов иодобензолом в щелочной среде. Кетены дают нестабильные α -лактоны, которые полимеризуются в момент образования [26]:

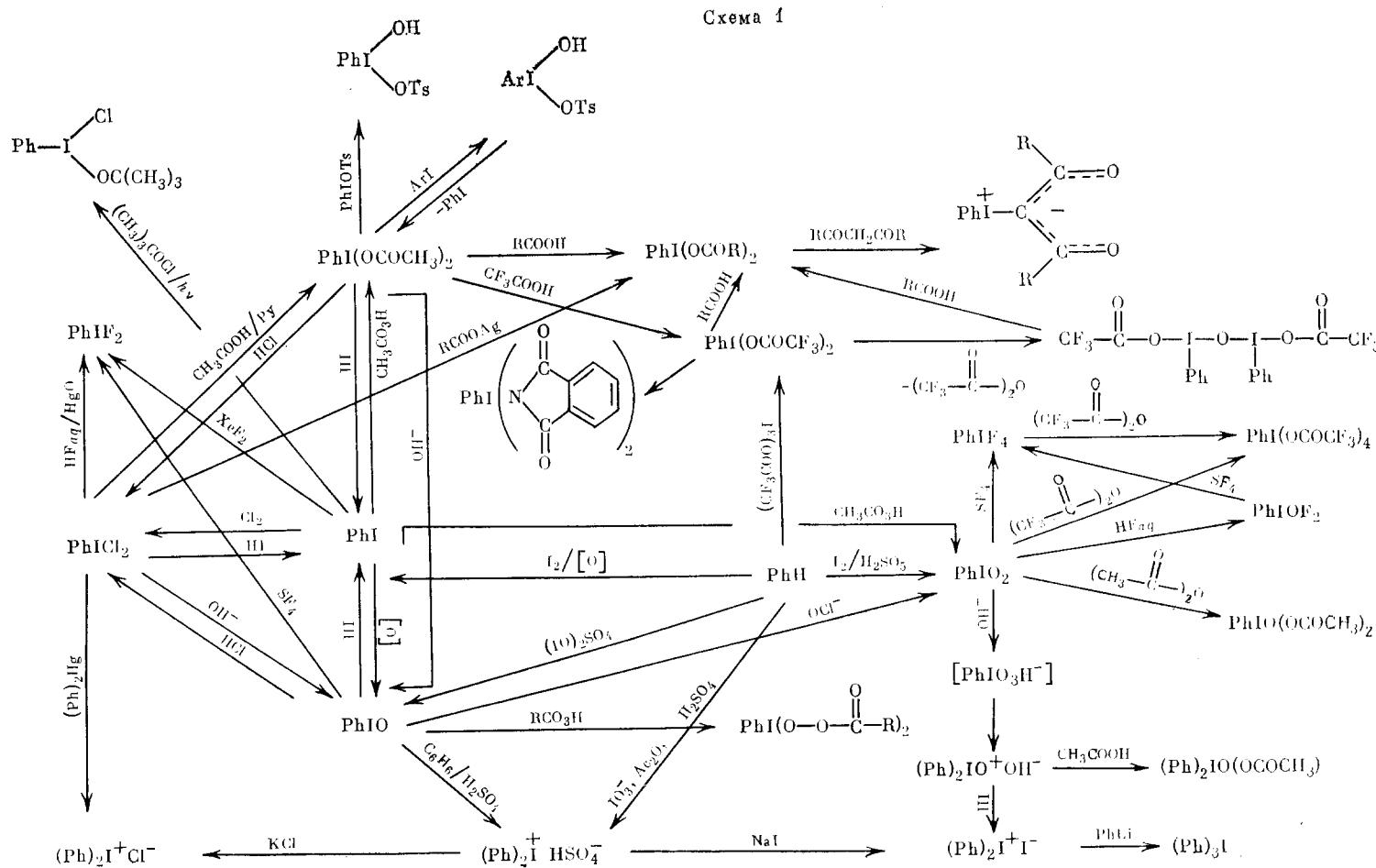


Ацетофеноны (I) окисляются в ω -оксиацетофеноны (II) [27]:



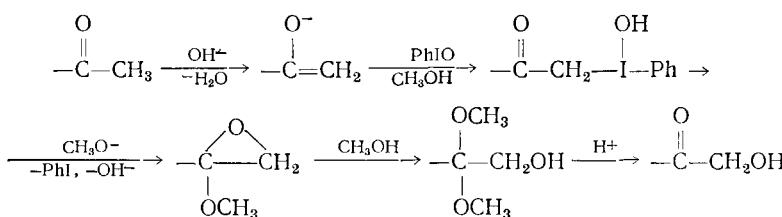
¹ В работе [15] сообщено о существовании иодобензола в полимерной форме $(\text{PhIO})_n$.

Схема 1

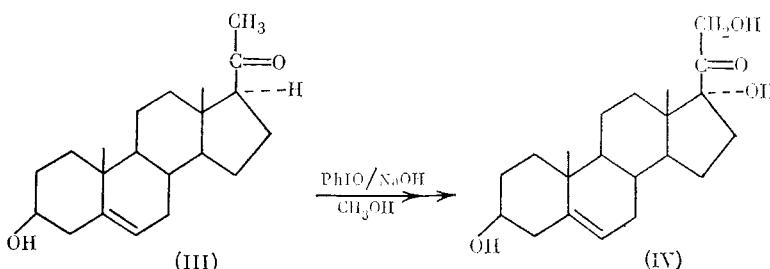


2,6-Диацетилпиридин окисляется фенилиодозоацетатом (ФИА) в щелочной среде до 2,6-ди(оксиацетил)пиридина с выходом 63% [27].

Ацетильная группа может превращаться в оксиацетильную по следующей схеме [28, 29]:

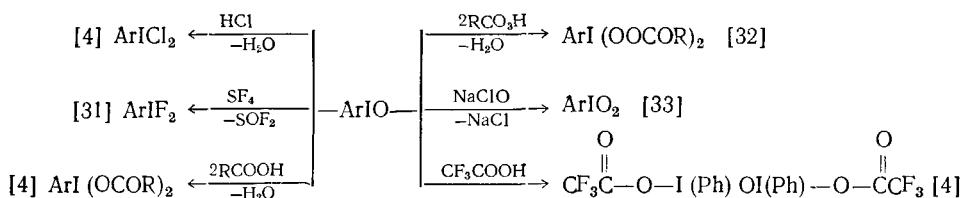


Найденная реакция позволила трансформировать с высоким выходом стероидное производное (III) в производное (IV) [29, 30]:



Иодобензол превращает тетрацианэтапен в соответствующий эпоксид с выходом 74% [26].

От иодозоаренов легко перейти к органическим соединениям поливалентного иода разнообразных классов [4, 31—33]:



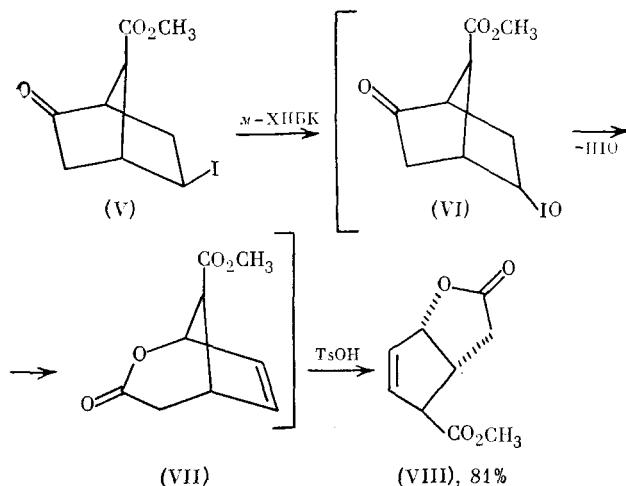
а) Реакции окисления алкилиодидов^{2,3}

Алкилиодиды устойчивы к действию KMnO_4 , H_2O_2 или O_3 , но под действием некоторых окислителей, особенно надкислот, превращаются в сложные или простые эфиры, вицинальные диэфиры, α -иодэфиры, спирты, кетоны или оксираны [37—40]. Механизм этих реакций до сих пор до конца неясен, но обычно постулируют промежуточное образование алифатических иодозопроизводных.

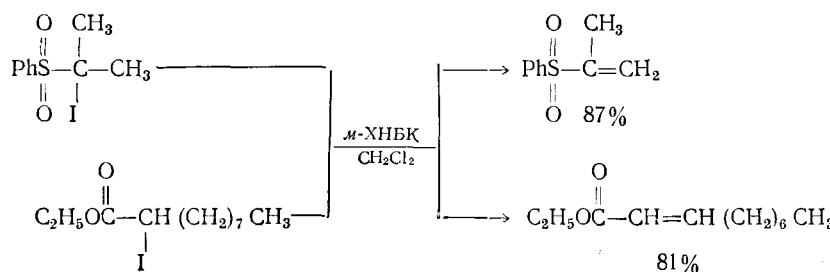
В 1977 г. была описана реакция превращения бициклического иодида (V) под действием мета-хлориадбензойной кислоты (*м*-ХНБК) в лактон (VIII), образующийся, вероятно, через иодозопроизводное (VI), которое, отщепляя HIO , превращается в непредельный бициклический лактон (VII) [41]:

² См. [34—36].

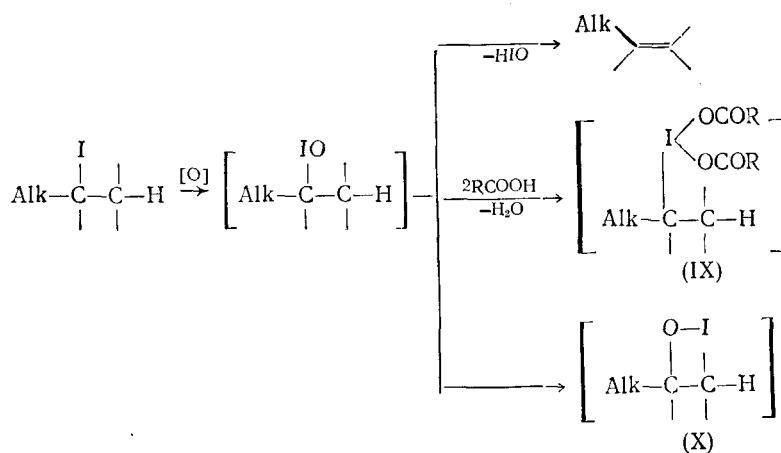
³ В некоторых работах для обозначения подобных реакций применяется термин «окислительное денодирование». Его нельзя признать удачным, так как с термином «денодирование» обычно ассоциируется реакция $\text{RI} \rightarrow \text{RH}$. Вероятно, лучше называть эти реакции «окислительным замещением атома иода».

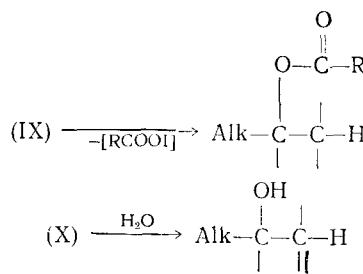


Многие детали реакции алкилиодидов с надкислотами были выяснены в работе [42]. В нейтральной среде первичные алкилиодиды окисляются *m*-ХНБК до спиртов с хорошим выходом. Алкилиодиды, имеющие в α -положении электроноакцепторные группы, превращаются в алкены:

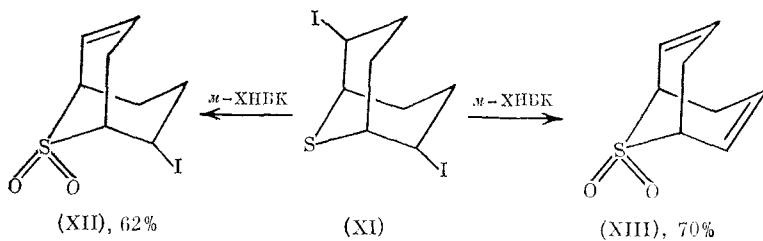


Во всех случаях первоначальные продукты окисления — иодозосоединения, дальнейшая судьба которых зависит от строения алкилиодида. Иодозосоединение может отщеплять иодноватистую кислоту (син-элиминирование) или реагировать с органической кислотой, образуя невыделяемый иодозокарбоксилат (IX), который далее превращается в сложный эфир. Возможна также перегруппировка иодозосоединения через радикальную или ионную пару в алкилгипоидит (X) с последующим гидролизом до спирта:

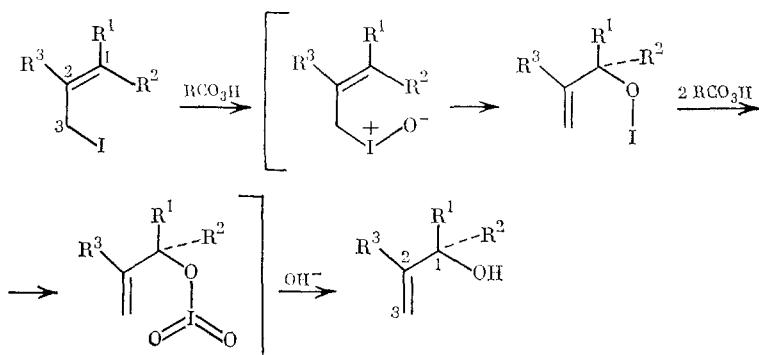




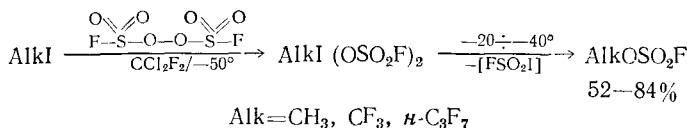
Бициклический сульфид (XI) при окислении *m*-ХНБК в зависимости от условий реакции образует непредельные сульфоны (XII), или (XIII) [43]:



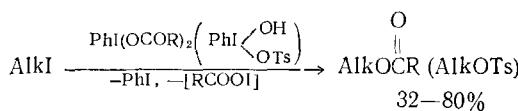
Аллилиодиды окисляются надкислотами до аллиловых спиртов через промежуточное образование производных трех- и пятивалентного иода (реакция включает [2,3]-сигматропную перегруппировку) [44]:



Алкилиодиды под действием пероксидисульфурилдифторида превращаются в алкилфторсульфаты [45]:



Реакция алкилиодидов с фенилиодозокарбоксилатами или фенил-иодозоокситозилатом приводит к сложным эфирам [46, 47]:

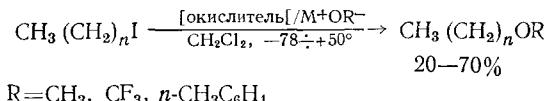


Сложные эфиры образуются также при окислении алкилиодидов производными μ -оксо-бис-ацилокси(арил)иода [33, 47].

При окислении алкилиодидов пентафторидом иода образуются альдегиды [48], фенилиодозохлоридом — алкилхлориды [1], *tris*-(трифторацетатом) иода — алкилтрифторацетаты [49].

Алкены взаимодействуют с треххлористым иодом, образуя 1,2-дихлоралканы, возникающие, вероятно, через нестабильные алкилиодозохлориды [50].

Окисление алкилиодидов в присутствии солей кислот, анионы которых являются суперслабыми нуклеофилами, приводит к замене иода на анионы этих кислот. Вероятно, описываемая реакция протекает через стадию образования карбкатионных интермедиатов [51, 52]:



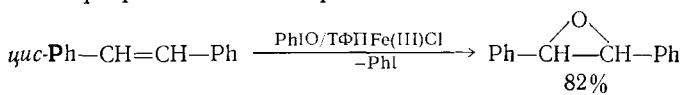
В настоящее время трудно оценить синтетическое значение реакций окислительного замещения атома иода в алкилиодидах, поскольку многие сообщения носят предварительный характер и в них отсутствуют экспериментальные детали. Однако, по-видимому, ценность подобных реакций весьма высока; например, при реакции иодистого метилена с фторборатом нитрония в присутствии перхлората тетрабутиламмония образуется труднодоступный метилен-бис-перхлорат с выходом, близким к количественному [34].

О биологическом окислении алкилгалогенидов, в том числе алкилиодидов, см. [53].

б) Катализическое окисление⁴

Существует большая группа реакций окисления, в которые иодобензол гладко вступает лишь в присутствии различных металлоксодержащих катализаторов.

Показана способность иодобензола гидроксилировать органические соединения в присутствии цитохрома P-450 [55, 56]. Простыми моделями активного центра цитохрома P-450 являются различные металлоксодержащие порфирины. В работах [57–61] продемонстрирована легкость переноса кислорода от иодобензола к органическим субстратам в присутствии порфиринов, содержащих железо, хром или марганец. Трудно предсказать, получат ли эти реакции применение в промышленной органической химии, поскольку проведенные до сих пор исследования были посвящены в основном выяснению механизма действия ферментов. Однако ряд реакций протекает весьма стереоселективно; например, *цикло*-стильбен эпоксидируется с высоким выходом, в то время как *транс*-изомер практически инертен.



ТФП Fe (III) Cl—хлор-5, 10, 15, 20-тетрафенилпорфиринатожелезо

По-видимому, нет необходимости применять довольно сложные катализаторы, упомянутые выше. В работах [62–64] показана способность иодобензола легко окислять спирты до альдегидов и кетонов, а дизамещенные алкены до α -дикарбонильных соединений при комнатной температуре в хлористом метилене в присутствии $\text{RuCl}_2\text{-P(Ph)}_3$.

Иодобензол в присутствии железосодержащих порфиринов окисляет сульфиды до сульфоксидов [65, 66]. Некоторые сульфоксиды могут окисляться этой системой до соответствующих сульфонов.

III. ИОДОГАЛОГЕНИДЫ

1. Иодозохлориды

а) Получение

Арилиодиды при обработке хлором в растворителях образуют арил-иодозохлориды [4]. Винилиодиды также способны образовать винил-

⁴ Краткий обзор см. [54].

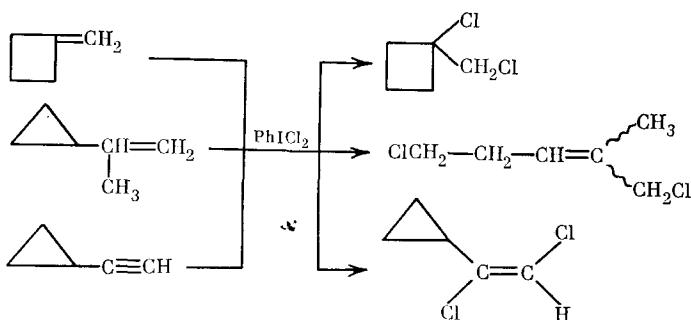
иодозохлориды. Например, *транс*-диiodэтилен превращается в *транс*-иодвинилиодозохлорид [67]. *транс*-Хлорвинилиодозохлорид получают с высоким выходом на основе ацтилена [67–69].

Алифатические иодозохлориды как правило неустойчивы; их можно получить только при низких температурах [67]. Неожиданно стабильными оказались иодозохлориды — производные иодометилалкилсульфонов [70—71].

б) Хлорирование

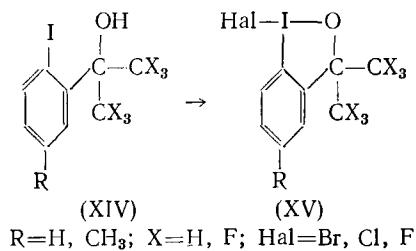
Арилиодозохлориды являются мягкими хлорирующими реагентами и в растворах способны при термическом или фотохимическом инициировании хлорировать алкены с образованием вицинальных дихлоридов. Механизм реакции сложен. Она может протекать как по радикальному, так и по ионному механизму [72, 73]. При хлорировании алканов предпочтительна атака третичного атома углерода [74].

Непредельные углеводороды с циклоалкильными заместителями образуют с высоким выходом дихлориды [75, 76]. Интересно отметить, что в случае 2-циклогексилпропена предпочтительно атакуется триметиленовый цикл:



Стероидные производные также хлорируются фенилиодозохлоридом [77–79]. Показана возможность селективного галогенирования стероидных спиртов с последующим введением двойной связи при использовании иодозохлоридов на основе карбоновых кислот общей формулы $\text{Cl}_2\text{I}(\text{C}_6\text{H}_4)_n\text{COOH}$ ($n=0–4$), связанных с молекулами стероидов сложноэфирной связью [80]. Реакция простых эфиров с фенилиодозохлоридом дает α -хлорпроизводные, в то время как молекулярный хлор обычно приводит к α,α' -дихлорпроизводным [81]. Молекулярный хлор превращает диазокетоны в смолы, но фенилиодозохлорид дает геминальные дихлориды [82]. Описано применение фенилиодозохлорида при хлорировании трифенилфосфинацилметиленов [83, 84].

Иодсодеркающие спирты (XIV) превращены в галогениоданы (XV) [85], удобные реагенты для бензильного и аллильного галогенирования [85]:



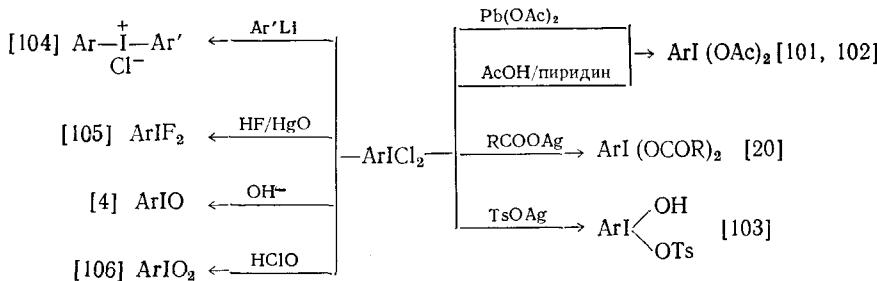
Большой цикл работ посвящен изучению влияния полярных эффектов на протекание радикального хлорирования арилиодозохлоридами [86—95], однако, к сожалению, в этом вопросе до сих пор очень много неясного.

в) Окисление

Фенилиодозохлорид в водном пиридине превращает сульфиды и селениды в сульфоксиды и селеноксиды [96, 97]. Фенилбензгидрилсульфид расщепляется фенилиодозохлоридом до бензолсульфенилхлорида и бензгидрилхлорида [98]. Вторичные стероидные спирты при обработке системой фенилиодозохлорид — пиридин превращаются в соответствующие кетоны с хорошим выходом [99]. Иодозохлорид на основе 3-иодпиридина способен селективно окислять вторичные спиртовые группы в стероидных полиспиртах [100].

г) Различные реакции

Арилиодозохлориды, как и иодозосоединения, широко применяются для получения различных производных поливалентного иода [4, 20, 101—106]:

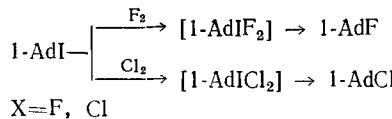


Арилиодозохлориды — нестабильные вещества и при хранении разлагаются [4]. Основным продуктом разложения фенилиодозохлорида является *n*-иодхлорбензол [107].

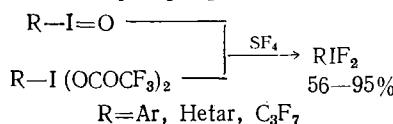
2. Иодозофтормиры

а) Получение

Их можно приготовить на основе производных одновалентного или трехвалентного иода. Иодозофтормиры получают фторированием иодидов элементарным фтором [108], трехфтористым хлором [109, 110] или дифторидом ксенона [111, 112]. 1-Иодадамантан при обработке молекулярным фтором или хлором превращается в 1-фтор- или 1-хлорадамантан через промежуточное образование невыделяемых иодозогалогенидов [113]:

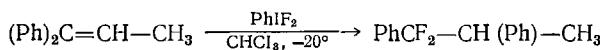


Фенилиодозофтормид получается с высоким выходом при электролизе фторида серебра в ацетонитриле в присутствии иодбензола [114]. Арилиодозофтормиды можно приготовить конденсацией иодозосоединений с 48%-ной плавиковой кислотой [115—117] или обработкой иодозохлоридов фтористым водородом в присутствии окиси ртути [105]. Удобнее всего иодозофтормиды получать взаимодействием иодозосоединений или иодозотрифторатацетатов с четырехфтористой серой [22]:

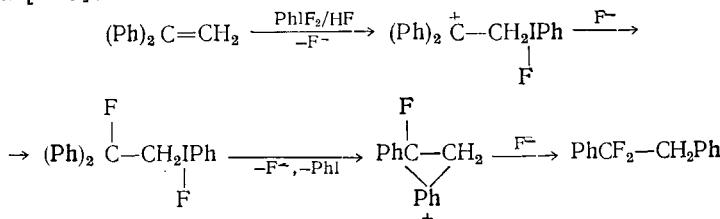


б) Фторирование

1,1-Дифенилэтилен, реагируя с фенилиодозофтормидом, дает 1,2-дифенил-1,1-дифторэтан [105]. Аналогично себя ведет 3,3-дифенил-2-пропен [118, 119]:



Вероятно, эти реакции протекают через стадию образования фенониевого иона [120]:



Кетоны фторируются фенилиодозофторидом в α -положение [121]. Фторирование соединений различных классов метилиодозофторидом и арилиодозофторидами исследовано в работах [122—125].

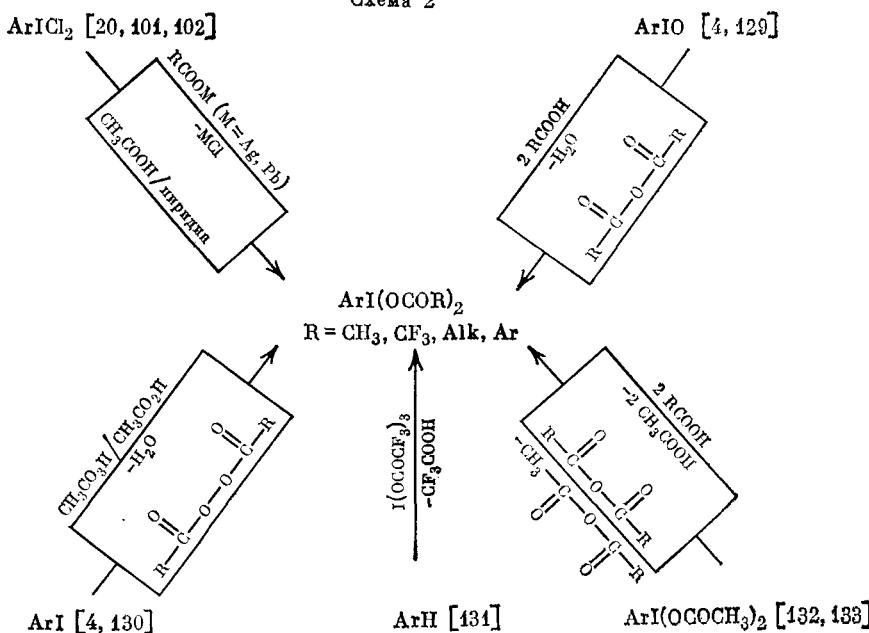
IV. ИОДОЗОКАРБОКСИЛАТЫ

В то время как номенклатура⁵ иодониевых солей идентична в различных странах, а номенклатура органических соединений пятивалентного иода находится еще в постоянном развитии, думается, настало время принять однозначную номенклатуру для арилиодозокарбоксилатов. Например, для соединения $\text{Ph}(\text{OCOCH}_3)_2$, впервые синтезированного Вильгеродтом и названного им фенилиодацетатом («Phenyliodacetat») [3], за последние 25 лет в химической литературе различных стран можно встретить более дюжины различных названий. Вероятно, арилиодозокарбоксилаты можно назвать как иодозоэфиры — производные гидратированных иодозоаренов $\text{ArI}(\text{OH})_2$, т. е. соединение $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ будет называться фенилиодотрифтороцетат, а в случае неполных эфиров употребляется приставка «окси», например, соединение $\text{PhI}(\text{OH})\text{Ts}$ будет называться фенилиодоокситозилат [127]. А в случае смешанных иодозоэфиров кислотные остатки, входящие в их состав, называются по алфавиту, т. е. соединение $\text{PhI}(\text{OCOCH}_2\text{Br})(\text{OCOCH}_2\text{Cl})$ называется фенилиодозобромоацетат-хлорацетат [128].

1. Получение

Нижеприведенная схема иллюстрирует различные методы получения арилиодозокарбоксилатов:

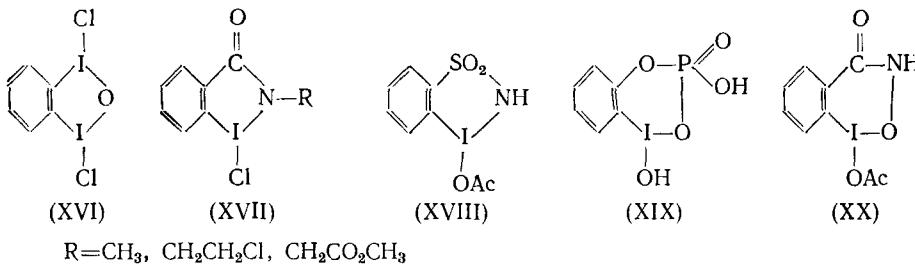
Схема 2



⁵ Рекомендации ИЮПАК по номенклатуре органических соединений поливалентного иода см. [126].

Реакция аренов с *трис*(трифторацетатом) иода в трифторуксусной кислоте или хлористом метилене приводит к арилиодозотрифторацетатам [131].

При окислении *o*-замещенных арилиодидов иногда образуются гетероциклические соединения, содержащие в цикле трехвалентный иод, например (XVI)–(XX) [134–139].

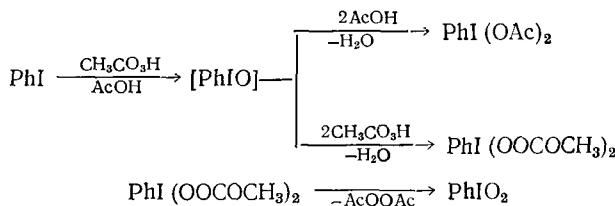


Интересно отметить факт получения фенилиодозо-*p*-нитрофенилбензоата при разложении перекиси *p*-нитрофенилбензоила в иодобензоле [130]. Хотя эта реакция протекает при высоких температурах, при которых арилиодозокарбоксилаты обычно разлагаются, по-видимому, можно подобрать мягкие условия разложения перекисей ацилов, и тогда данные реакции могут стать хорошим препаративным методом синтеза арилиодозокарбоксилатов.

Фенилиодозохлорид реагирует с диацетатом свинца или серебряными солями карбоновых кислот, образуя с высокими выходами фенилиодозокарбоксилаты [20, 101]. Арилиодозохлориды с электронодонорными заместителями при действии уксусной кислоты в присутствии пиридина образуют арилиодозоацетаты [102].

Конденсация иодозосоединений с карбоновыми кислотами также приводит к арилиодозокарбоксилатам [4]. Эта реакция осложнена нестабильностью и плохой растворимостью иодозосоединений в обычных органических растворителях; ее обычно проводят в жидких карбоновых кислотах, избыток которых служит растворителем (попытки конденсации иодобензола с твердыми карбоновыми кислотами в органических растворителях были неудачны [140, 141]. В этих реакциях карбоновые кислоты можно с успехом заменить их ангидридами [129, 142, 143].

Доступность арилиодозоацетатов, их стабильность при хранении и хорошая растворимость сделали эти соединения ключевыми реагентами в синтезе различных арилиодозокарбоксилатов. Арилиодозоацетаты можно приготовить с высоким выходом окисления арилиодидов 30%-ной H_2O_2 в уксусном ангидриде [144] или 40%-ной надуксусной кислотой в уксусной кислоте [145]. При окислении иодобензола последним реагентом может образоваться иодилбензол [146]. Механизм этого процесса не вполне ясен; иодилбензол, возможно, образуется при разложении перекисного соединения, возникающего за счет конденсации иодобензола с надуксусной кислотой [147]:



Обменная реакция арилиодозоацетатов с замещенными бензойными кислотами может служить препаративным методом синтеза соответствующих бензоатов [148, 149]. Фенилиодозокарбоксилаты можно получать на основе обменной реакции между фенилиодозотрифторацетатом (ФИТФА) и натриевыми солями карбоновых кислот в ацетонитриле [150].

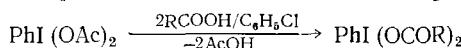
Таблица 1
Фенилиодозокарбоксилаты $\text{PhI}(\text{OCOR})_2$ [132]

R	Выход, %	R	Выход, %
Этил	72	o-Идофенил	32
Пропил	81	o-Фенилфенил *	96
Изопропил	82	n-Метоксифенил *	83
<i>tert</i> -Бутил	82	n-Нитрофенил	96
Дифенилметил	85	3,5-Динитрофенил	98
Форметил	91	o-Ацетоксифенил **	62
Хлорметил	94	o-(2-Формилфенил)фенил **	58
Трихлорметил	82	4-Флуоренонил **	98
2,4-Дихлорфеноксиметил	92	2-Фурил	60
Фенил	96	N-Бензоилглицил	92
o-Бромфенил	66	N-Бензоил-DL-аланил	96

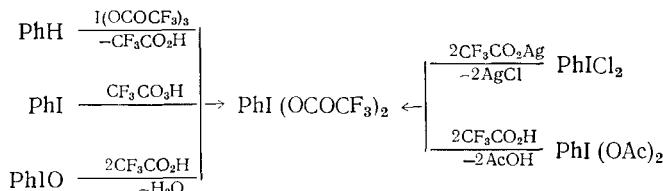
* Растворитель для обменной реакции — o-дихлорбензол.

** Растворитель — нитробензол.

Проведение обменной реакции между арилиодозоацетатами или арил-иодозотрифторацетатами и карбоновыми кислотами в высококипящих растворителях при пониженном давлении позволило сделать ее универсальной и приготовить большой ряд иодозокарбоксилатов, содержащих остатки кислот жирного, ароматического и гетероциклического рядов, а также остатки ацилированных аминокислот [132] (табл. 1):



Методы получения двух фенилиодозокарбоксилатов [$\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ и $\text{PhI}(\text{OH})\text{OTs}$], ставших в последние годы многоцелевыми реагентами для органического синтеза, заслуживают специального рассмотрения. Фенилиодозотрифторацетат можно приготовить из бензола, иодобензола, фенилиодозохлорида и фенилиодозоацетата (ФИА) [4, 20, 131, 132, 151]:



Лучшим из этих методов является обменная реакция фенилиодозоацетата с трифторуксусной кислотой. Она протекает при простой перекристаллизации ФИА из теплой (но не кипящей) трифторуксусной кислоты [132, 151].

Фенилиодозоокситозилат (ФИОТ) можно приготовить конденсацией тозилата серебра с фенилиодозохлоридом или обменной реакцией *n*-толуолсульфокислоты с фенилиодозоацетатом [103, 127]. Последний метод более удобен.

2. Реакции окисления

Все многочисленные реакции арилиодозокарбоксилатов с органическими соединениями можно разделить на две большие группы. К первой группе относятся реакции, в процессе которых арилиодозокарбоксилаты восстанавливаются до иодаренов, а из органических субстратов образуются различные продукты окисления, не содержащие иода. Ко второй группе можно отнести реакции, в процессе которых не происходит восстановления арилиодозокарбоксилатов, и образующиеся соединения содержат трехвалентный атом иода.

Почти все реакции окисления первой группы можно разделить на три подгруппы. К первой относятся реакции арилиодозокарбоксилатов с различными кислотами (OH^- , NH^- , SH -кислоты и т. д.). Ко второй группе

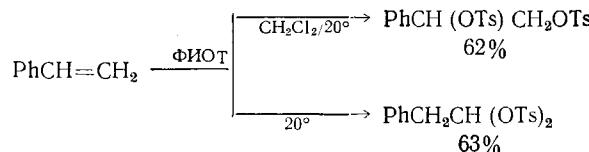
относятся реакции арилиодозокарбоксилатов с непредельными соединениями, обычно приводящие к продуктам ацилоксилирования. Третью подгруппу составляют реакции окисления соединений, содержащих гетероатомы (S, P, Se) с образованием соответствующих окисей.

Реакции, относящиеся ко второй группе, разделяются на две подгруппы: образование иодониевых солей и иодониевых илидов.

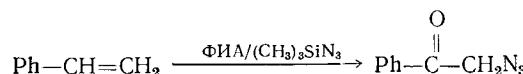
а) Алкены

При взаимодействии алканов с ФИА, ФИТФА или ФИОТ образуются вицинальные сложные диэфиры [140, 152—154].

Стирол под действием ФИОТ в зависимости от условий реакции может превращаться или в 1-фенил-1,2-бис(тозилокси)этан, или в 1,1-бис-(тозилокси)-2-фенилэтан [154].

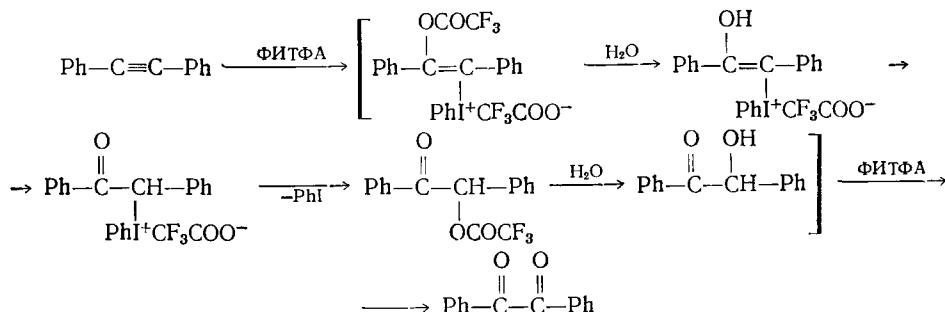


Пропилен реагирует с системой ФИА/I₂, образуя с высоким выходом 1-иод-2-ацетоксипропан [24]. Реакция этой системы с кетеном приводит к смешанному ангидриду уксусной и иодуксусной кислот, который можно превратить в иодуксусную кислоту или ее ангидрид [155]. Стирол под действием системы ФИА/(CH₃)₃SiN₃ превращается в азид [156]:

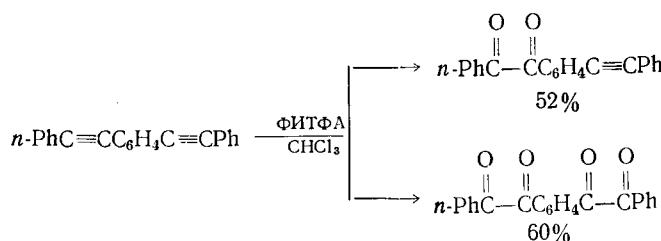


б) Алкины

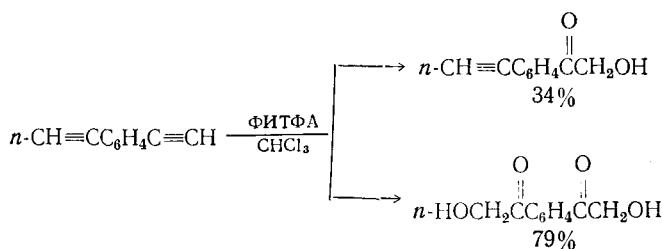
Диарилацетилены инертны к действию как ФИА, так и тетраацетата свинца [157]. Однако ФИТФА окисляет толаны с электронодонорными и не очень сильными электроноакцепторными заместителями во влажном хлороформе до соответствующих бензилов с хорошими выходами [158]. Вероятно, эта реакция протекает с промежуточным образованием винил- и алкилиодониевых солей [158]:



Нами показано, что ФИТФА окисляет 1,4-бис(фенилэтинил)бензол до 4-фенилглиоксалоилтолана или до 1,4-бис(фенилглиоксалоил)бензола [159]:

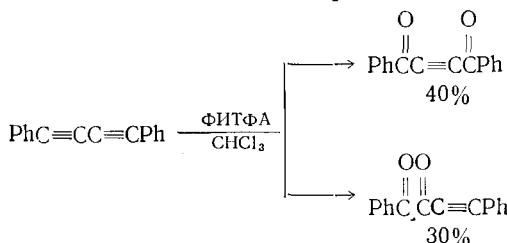


n-Диэтилбензол в зависимости от условий реакции превращается в 1-этинил-4-оксиацетилбензол или в 1,4-ди(оксиацетил)бензол [160]:

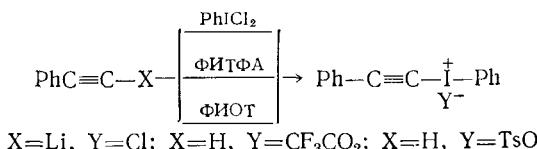


Следует подчеркнуть, что на сегодняшний день ФИТФА является единственным реагентом, способным селективно окислять одну тройную связь в молекулах полиацетиленовых соединений.

Дифенилбутадиин окисляется ФИТФА до смеси дибензолиацетилена с фенилфенилглиоксалоидацетиленом [161]:



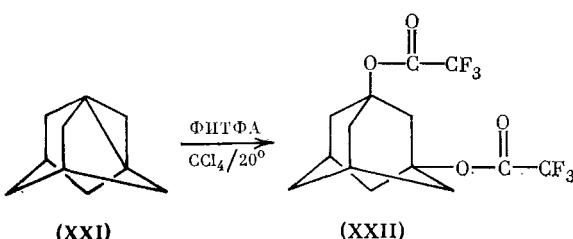
Фенилацетилен с фенилиодозохлоридом, ФИТФА или ФИОТ образует ацетиленовые иодониевые соли [159, 162, 163]:



Устойчивость подобных солей возрастает с уменьшением нуклеофильности аниона. Дизамещенные ацетилены реагируют с системой ФИА/I₂, образуя *транс*- α -иод- β -ацетоксиалкены, которые легко гидролизуются до α -оксикетонов [164].

в) Циклопропаны

В 1979 г. впервые синтезированы различные циклопропилфенилиодозоацетаты [165]. Трехчленный цикл в фенилциклопропанах раскрывается под действием ФИТФА с образованием 1,3-бис(трифторацетокси)-1-фенилпропанов [166]. Эта же реакция протекает и с ФИА в смеси хлорформ — трифторуксусная кислота, в которой ФИТФА образуется *in situ* [167]. Напряженный 1,3-дегидроадамантан (XXI) взаимодействует с ФИТФА, образуя с высоким выходом лишенный напряжения 1,3-бис(трифторацетокси)адамантан (XXII) [168]:

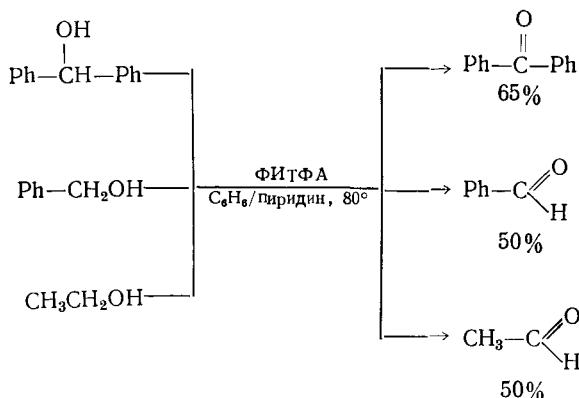


г) Полиядерные конденсированные углеводороды

9,10-Дигидроантрацен дегидрируется ФИТФА или фенилиодозофталимидатом в антрацен [151, 169]. ФИТФА может далее окислять антрацен до смеси 1,2- и 9,10-антрахинонов [170].

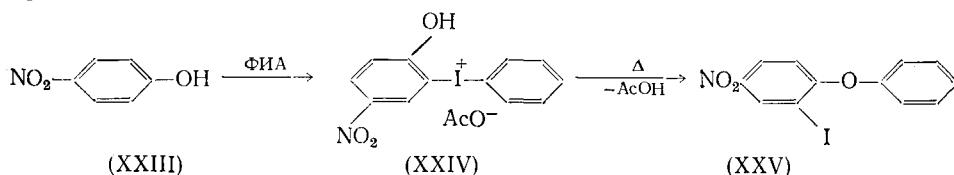
д) Спирты, гликоли, фенолы и гидроперекиси

Спирты различных классов реагируют с ФИА или ФИТФА, окисляясь до карбонильных соединений [4, 151]:

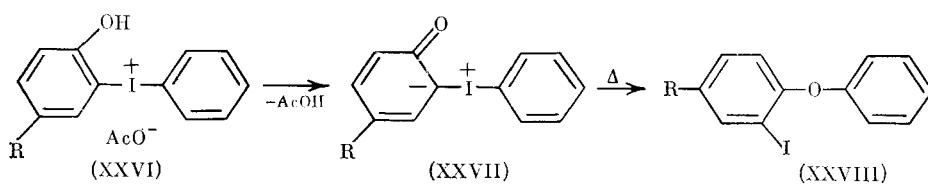


Фенилиодозоацетат окисляет спирты в виде галогенмагнийалкоголятов, генерируемых *in situ* из спиртов и бромистого *n*-пропилмагния [171].

Реакция окисления фенолов ФИА дает сложную смесь продуктов, среди которых преобладают хиноны и *o*-ацетоксилированные фенолы [172]. 4-Нитрофенол (XXIII) превращается в ацетат 2-гидрокиси-5-нитродифенилиодония (XXIV), который может перегруппировываться при нагревании по реакции с неизвестным механизмом в 2-иод-4-нитродифениловый эфир (XXV) [148]:

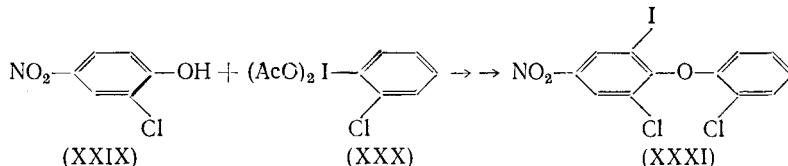


Окисление *n*-карбэтокси-, *n*-формил- или *n*-ацетилфенолов протекает аналогично. Иодониевые соли (XXVI), образующиеся вначале, отщепляя молекулу уксусной кислоты, превращаются в иодониевые илиды (XXVII), которые могут перегруппировываться в дифениловые эфиры (XXVIII) [173]:



$R = NO_2, COOC_2H_5, ClO, COCl_3$

2-Хлор-4-нитрофенол (XXIX) окисляется 2-хлорфенилиодозоацетатом (XXX), образуя 2,2'-дихлор-4-нитро-6-иоддифениловый эфир (XXXI) [174]:

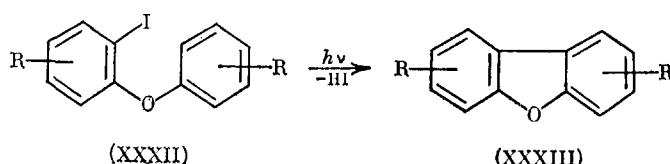


Однако 2,6-дихлор-4-нитрофенол под действием ФИА окисляется в 2,6-дихлор-1,4-бензохинон [148].

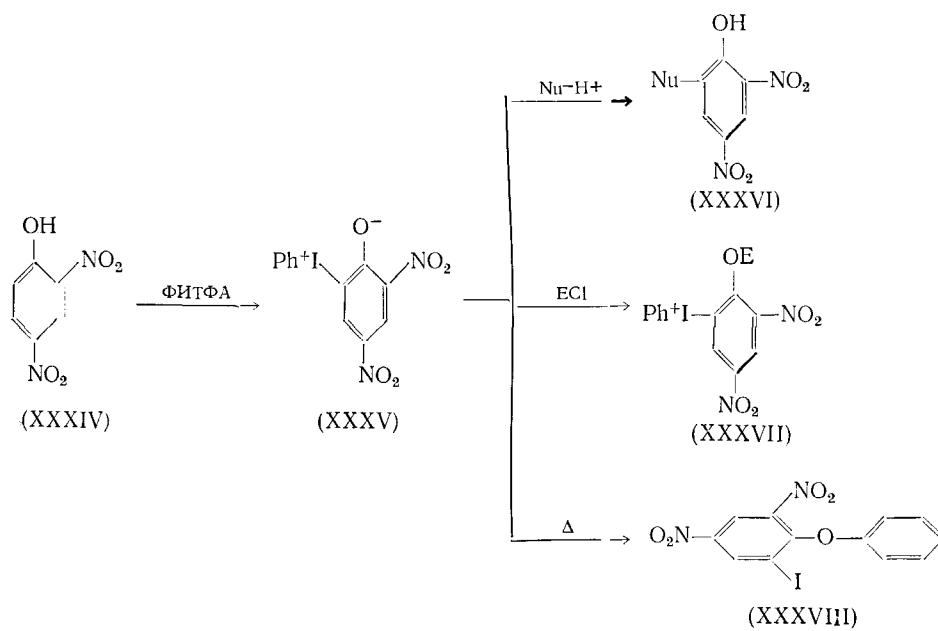
Из приведенных фактов можно сделать вывод, что, вероятно, эта интересная реакция носит общий характер в ряду фенолов, имеющих в

n-положении электроноакцепторную группу и хотя бы одно свободное *o*-положение.

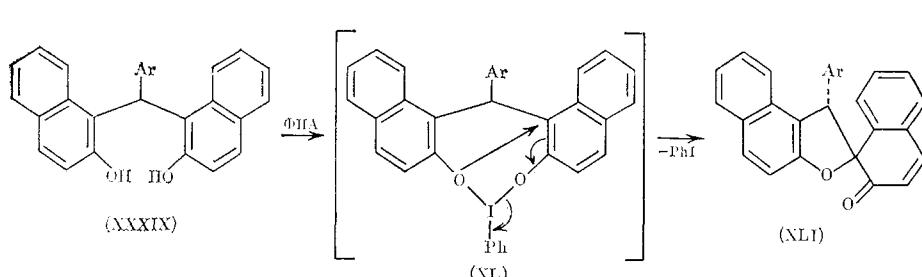
Фотохимические синтезы на основе 2-иодозамещенных дифениловых эфиров (XXXII) открывают простой путь к замещенным дибензофуранам (XXXIII) (см., например, [175]):



2,4-Динитрофенол (XXXIV) окисляется ФИТФА до иодониевой соли (XXXV); последняя может реагировать как с нуклеофилами, так и с электрофилами, образуя продукты (XXXVI), (XXXVII); при нагревании (XXXV) перегруппировывается в 2,4-динитро-6-иоддифениловый эфир (XXXVIII) [176].

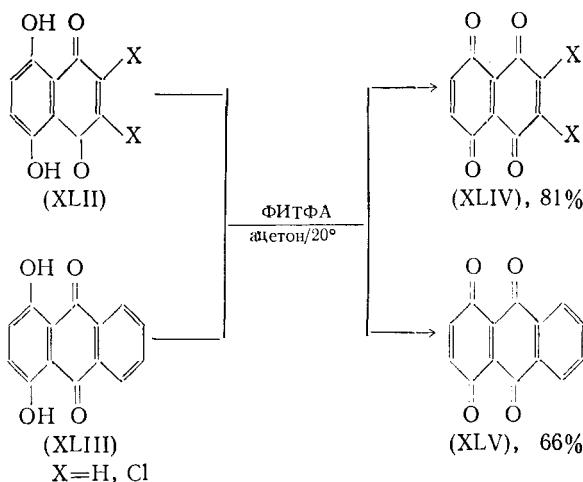


бис-Нафтолы (XXXIX) превращаются под действием ФИА в спиро-

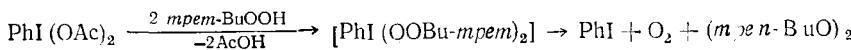


Пирокатехин, реагируя с ФИА, образует *o*-бензохинон с выходом 90% [179]. ФИТФА окисляет 2,3-дихлор-5,6-дициангидрохинон до 2,3-дихлор-5,6-дицианхинона с выходом 90% [151]. Фенилиодозотрифторацетат превращает ангидрид гидрохинон-2,3-дикарбоновой кислоты с количественным выходом в ангидрид *n*-бензохинон-2,3-дикарбоновой кислоты [180].

Результатом реакции окисления диоксихинонов — производных нафтилина и антрацена (XLII), (XLIII) действием ФИТФА являются соответствующие дихиноны (XLIV), (XLV) [181]:

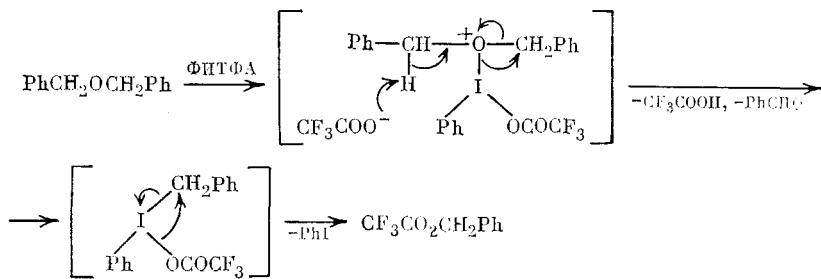


Гидроперекись третичного бутила взаимодействует при низкой температуре с ФИА, образуя новую перекись, которая при повышении температуры разлагается [182]:

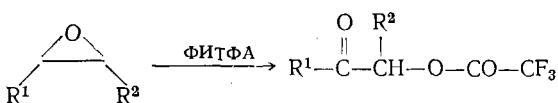


е) Простые эфиры

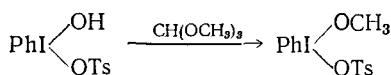
Под действием ФИТФА алкилариловые эфиры превращаются в иодониевые соли [183]. Бензиловые эфиры расщепляются ФИТФА до карбонильных соединений и бензил- или алкилтрифторацетата. Эта реакция протекает через промежуточное образование оксониевого комплекса, превращающегося с выделением карбонильного соединения в производное трехвалентного иода, которое затем разлагается на иодобензол и трифторацетат [184]:



Оксираны превращаются ФИТФА в трифторацетаты α -оксикетонов [185]:



Реагируя с trimetilortoформиатом, ФИОТ образует фенилиодозометокситозилат [186]:

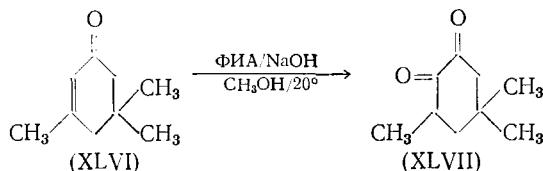


ж) Альдегиды и кетоны

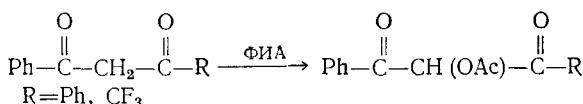
Бензальдегид при длительном контакте с ФИТФА окисляется в бензойную кислоту. Вероятно, эта реакция протекает через промежуточное образование смешанного ангидрида бензойной и трифторуксусной кислот [187].

Циклогексанон реагирует с ФИА, образуя 2-оксициклогексанон с выходом 80% [26].

Изофорон (XLVI) под действием ФИА превращается в 3,5,5-триметил-1,2-циклогександион (XLVII) [26]:



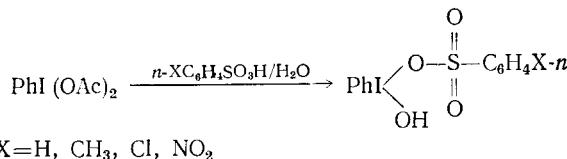
Реакция ацетофенонов с ФИА в присутствии серной кислоты приводит к продуктам ацетоксилирования метильной группы [188]. Бензил расщепляется ФИТФА до бензойной кислоты. Вероятно, и эта реакция протекает через стадию образования смешанного ангидрида бензойной и трифторуксусной кислот [160]. Дибензоилметан и 4,4,4-трифтор-1-фенил-1,3-бутандион ацетоксилируются под действием ФИА [188, 189]:



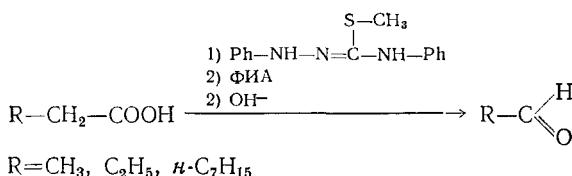
Поликарбонильные соединения в водной уксусной кислоте расщепляются ФИА до карбоновых кислот [190].

3) Карбоновые кислоты и вода

Арилиодозокарбоксилаты вступают в обменную реакцию с карбоновыми кислотами [4]. Реакция ФИА с замещенными бензолсульфокислотами приводит к соответствующим фенилиодозооксибензолсульфонатам [127]:



Карбоновые кислоты, имеющие в α -положении метиленовую группу, реагируют с S-метил-1,4-дифенилизотиосемикарбазидом, образуя соли 5-замещенных 3-метилтио-1,4-дифенил-1,2,4-триазолов. Последние ацетоксилируются ФИА по метиленовой группе; гидролиз получаемых производных дает альдегиды, содержащие на один углеродный атом меньше, чем исходная кислота [191, 192]:

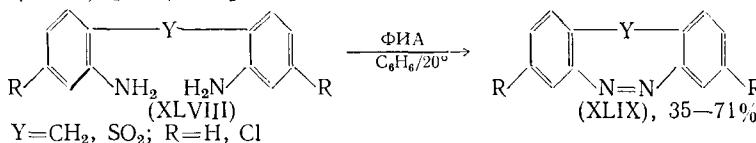


Гидролиз ФИА является лучшим препаративным методом синтеза иодобензола [19]. Эта реакция протекает через гидратированный иодобензол, теряющий молекулу воды. В обычных условиях реакция требует щелочных катализаторов, однако при повышенных температурах она может протекать даже под действием следов влаги, присутствующей в растворителях (см., например, [193]).

и) Первичные ароматические амины

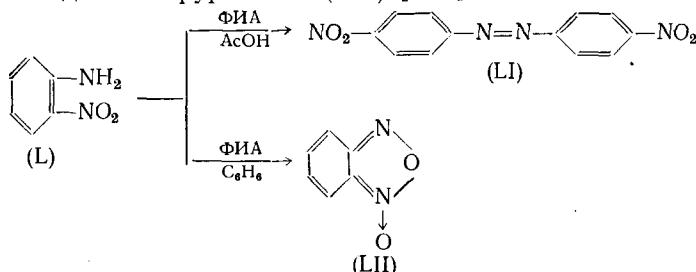
Они окисляются арилиодозокарбоксилатами до азосоединений в мягких условиях с выходами от низких до превосходных. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму [194—196].

Аминопроизводные (XVIII) под действием ФИА циклизуются в диазепины (XIX) [197, 199]



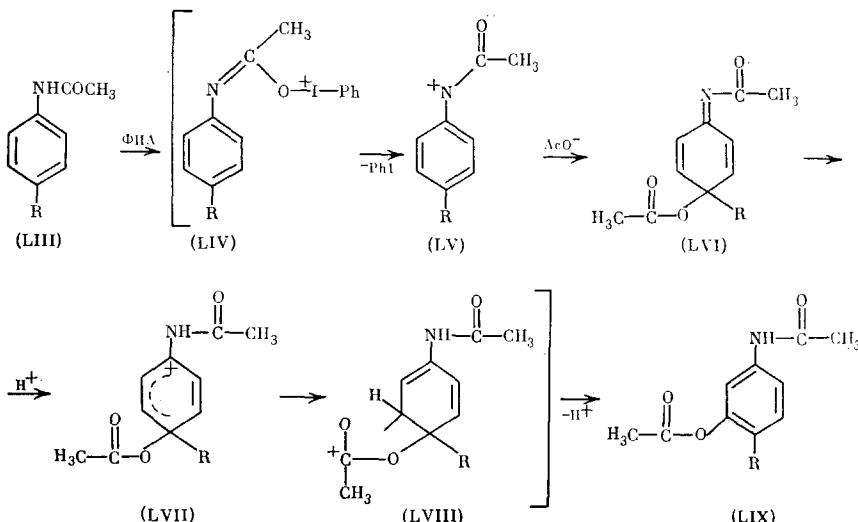
Любопытную реакцию окисления 4-иоданилина до 4,4'-диодазобензола хлором или надуксусной кислотой можно объяснить промежуточным образованием иодозохлоридов и иодозоацетатов [199, 200].

ортоНитроанилин (L) можно окислить как до 4,4'-динитроазобензола (LI), так и до бензофуроксана (LII) [196]:



2-Амино-3-нитродифенилен превращается в соответствующий фуроксан с выходом 70% [201]. Реакция окислительной циклизации является общей для анилинов, имеющих в *ортоН*-положении заместитель, способный к образованию гетероциклического кольца [202].

Реакции ацетанилидов (LIII), имеющих в положении 4 электронодонорную группу, с ФИА протекают по гетероциклическому механизму через иодониевую соль (LIV), нитрениевый катион (LV) и диенонимин (LVI). Протонированная форма последнего (LVII) перегруппировывается внутримолекулярно через (LVIII) в 3-ацетоксипроизводное (LIX) [203]:

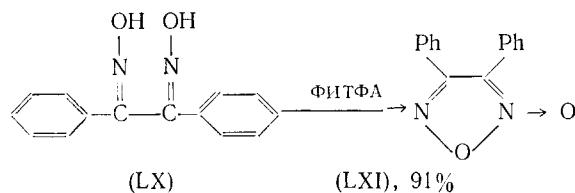


к) Амиды карбоновых кислот

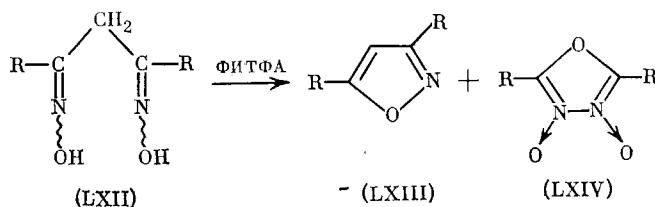
При реакции с арилиодозокарбоксилатами они подвергаются декарбонилированию [204—206]. ФИТФА является удобным реагентом для ступенчатой деградации пептидов, прикрепленных к нерастворимой полимерной подложке [207].

л) Оксими

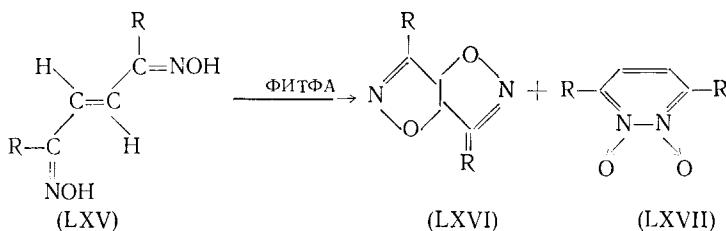
α -Диоксими реагируют с ФИТФА, образуя смеси ди-N-оксидов альдазинов и окисей нитрилов. Диоксим бензила (LX) превращается в соответствующий фуроксан (LXI) [151]:



β -Диоксими (LVII) образуют смеси изоксазолов (LXIII) и 4-окса-4Н-пиразол-ди-N-оксидов (LXIV) [208, 209]:



транс-2-Ненасыщенные 1,4-диоксими (LXV) вступают в реакцию с ФИТФА, образуя смесь 3*a*,6*a*-дигидроизоксазола[5,4-*d*]изоксазолов (LXVI) и пиридин-1,2-диоксидов (LXVII) [210]:

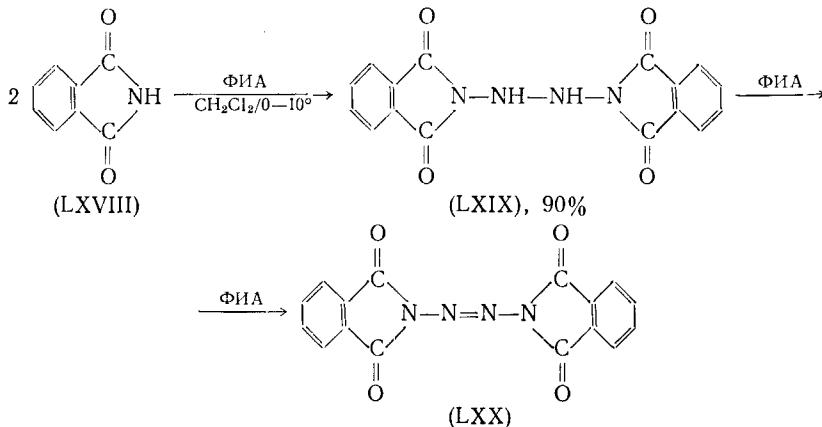


м) Различные азотсодержащие соединения

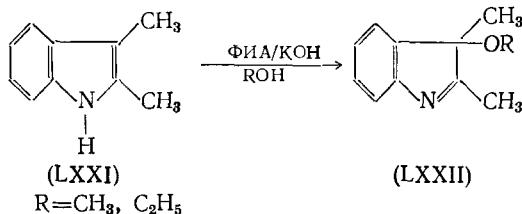
Гидразобензол с количественным выходом дегидрируется ФИА в азобензол [194]. ФИТФА превращает диэтилгидразодикарбоксилат в диэтилазодикарбоксилат [151]; ФИА в данной реакции неэффективен.

Основания Шиффа окисляются ФИА с образованием альдегидов и азосоединений [211]. Взаимодействие N,N-дibenзилгидроксиламинов с ФИА приводит к нитронам [212].

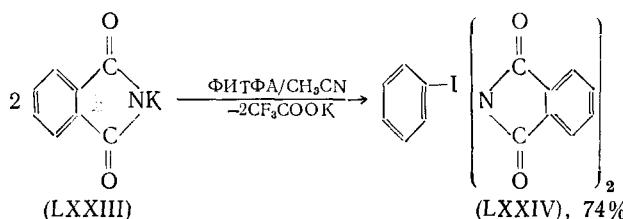
Фталимид (LXVIII), окисляясь ФИА, дает тетразан (LXIX), который далее можно превратить в тетразен (LXX) [213]:



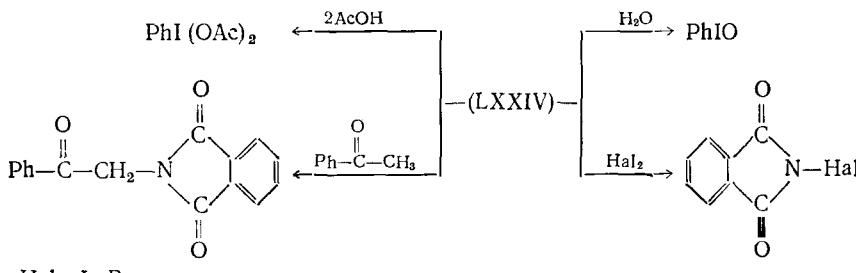
4-Амино-3,5-дифенил-1,2,4-триазол реагирует с ФИА с образованием бензонитрила; в присутствии олефинов эта реакция может приводить к азиридинам [214]. Реакция ФИА с арилдиазометанами или 1-арил-1-диазоэтанами дает сложные смеси продуктов, главными компонентами которых являются трифторацетаты $\text{ArCH}_2\text{OCOCF}_3$ или $\text{ArCH}(\text{CH}_3)\text{OCOCF}_3$ [215]. 2,3-Диметилиндол (LXXI) под действием ФИА в присутствии щелочи в спиртах образует 3-алкоксииндоленин (LXXII) [216]:



Реакцией фталимида калия (LXXIII) с ФИТФА получают фенилиодозофталимидат (LXXIV) [169]:

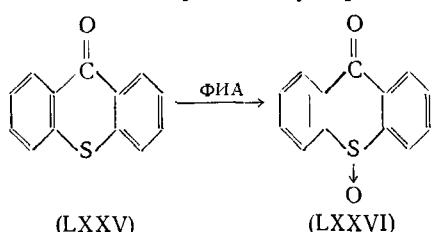


Соединение (LXXIV) вступает в ряд реакций [169]:



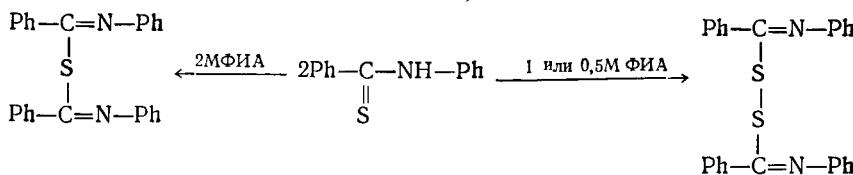
н) Серусодержащие соединения

Тиофенолы окисляются до дисульфидов при действии как ФИА [217], так и ФИТФА [151]. Окисление сульфидов ФИА приводит к сульфоксидам [218, 219]. Тиаксантон (LXXV) под действием ФИА превращается с высоким выходом в соответствующий сульфоксид (LXXVI) [220]:



Интересно отметить, что фенил- и бензилтритильтсульфиды не окисляются ФИА до соответствующих сульфоксидов, а расщепляются с образованием трифенилкарбинола и, вероятно, соединений, содержащих двухвалентную серу [221]. Возможно окислительное элиминирование серы из различных серусодержащих соединений. Тиобензанилид в водном эфире под действием ФИА образует бензанилид [222]. В абсолютном эфире в зависимости от условий реакции тиобензанилид превращается в бис-

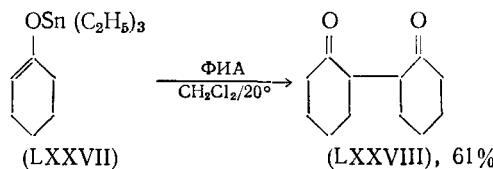
(α -фенилиминобензил)сульфид или в *бис*(α -фенилиминобензил)дисульфид [222]:



о) Соединения, содержащие фосфор, селен, бор, олово

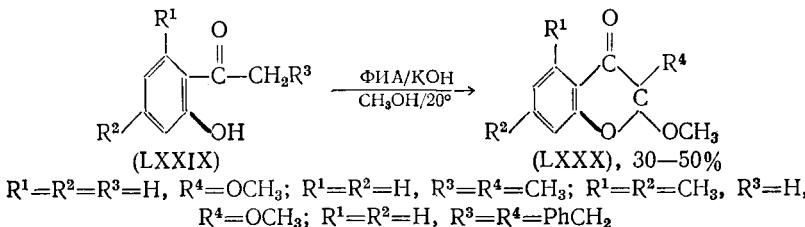
Реакция трифенилфосфина с ФИТФА приводит к трифенилфосфиноксиду [8]. Селеназины вступают в реакцию с ФИА, образуя соответствующие селеназиноксиды [223].

Фенилиодозоацетат способен окислять соединения бора [224, 225]. Триэтилстанильный енолят циклогексанона (LXXVII) превращается при действии ФИА в 2,2'-диоксо-1,1'-бициклогексил (LXXVIII) [226]:



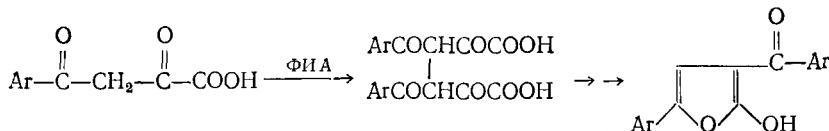
п) Полифункциональные соединения

В результате реакции бензоина с ФИТФА получается бензил с высоким выходом [158]. Взаимодействие α -гидроксиацетофенона (LXXIX) с ФИА в присутствии KOH дает кумаран-3-оны (LXXX) [227]:

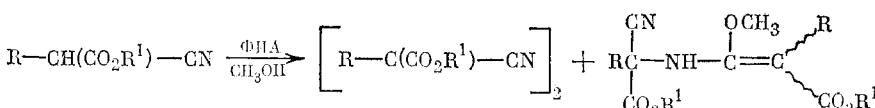


Окисление 3-цианопирролидинионов-2,5 ФИА приводит к образованию продуктов раскрытия цикла [228]. N,N-Диалкил-1,2-аминоспирты расщепляются ФИА на альдегиды и иминиевые соли; последние гидролизуются до аминов и формальдегида [229]. α -Кетокислоты под действием ФИА или иодозобензола декарбонилируются [26, 140, 230].

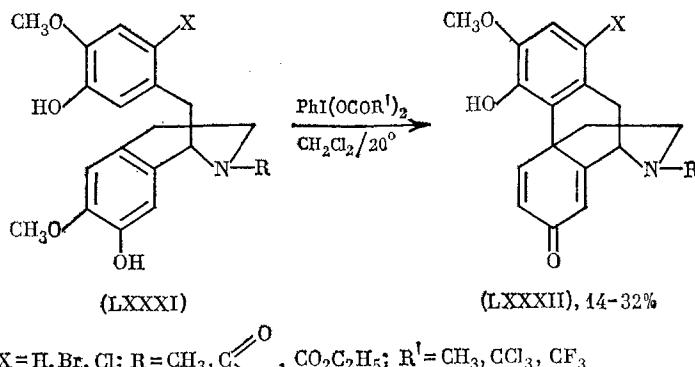
Эфиры α -оксикислот окисляются ФИА до эфиров α -кетокислот [231]. 4-Арил-2,4-диоксубутановые кислоты циклизуются ФИА в 5-гидрокси-2-арил-4-ароилфураны [232]:



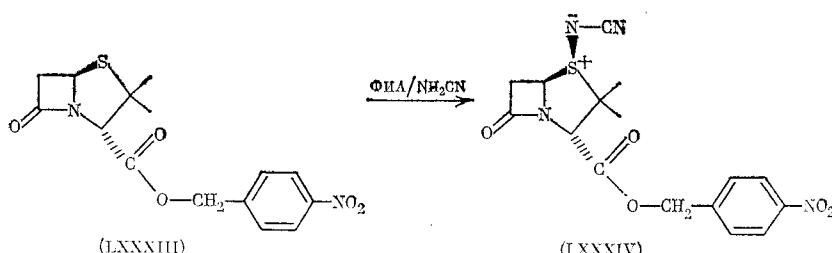
α -Цианкарбоксилаты под действием ФИА димеризуются [233]:



Ретикулин (LXXXI) циклизуется фенилиодозокарбоксилатами в со-лутаридин (LXXXII) [133]:



Система ФИА/цианамид превращает производное пенициллиновой кислоты (LXXXIII) в производное (LXXXIV) [234]:

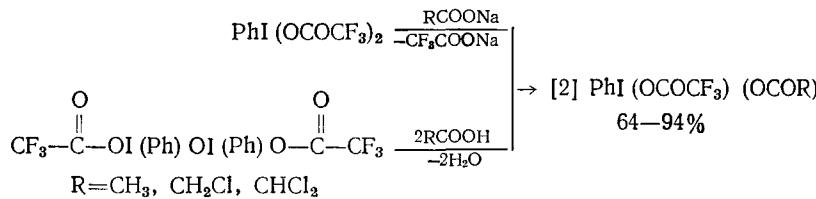


р) Смешанные иодозокарбоксилаты

Долгое время их единственным представителем был фенилиодозобромацетатхлорацетат, приготовленный на основе ФИА [128]:



Иодозокарбоксилаты, содержащие остатки различных кислот, одна из которых — трифторуксусная, удобно получать из ФИТФА [150] или из μ -оксо-бис-трифторацетокси(фенил)иода [33]:



Циклогексен реагирует с фенилиодозоацетаттрифторацетатом, образуя 1-ацетокси-2-трифторацетоксициклогексан, легко гидролизующийся до 2-ацетоксициклогексанола [150].

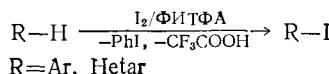
с) Каталитическое окисление

Арилиодозокарбоксилаты, как и иодозобензол, способны гидроксилировать органические соединения в присутствии цитохрома P-450 [235]. Толан окисляется системой ФИА/RuCl₂—P(Ph)₃ до бензила [63], а *n*-октанол — до *n*-октаналя [62]. ФИА в водной уксусной кислоте, содержащей RuCl₃, расщепляет фумаровую, малеиновую, акриловую, коричную кислоты и стирол по двойным связям углерод — углерод [236]. Недавно удалось выделить комплекс, образующийся при реакции ФИА с марганецсодержащим порфирином PhI(OAc) — O — Mn(IV) — O — I(OAc)Ph. Этот комплекс гидроксилирует органические соединения [237].

3. Прямое галогенирование ароматических и гетероароматических соединений

В 1963 г. была показана принципиальная возможность иодирования *m*-ксилола в теплой уксусной кислоте системами $I_2/\text{ФИА}$ или I_2/PhIO [238]. Азобензол иодируется системой $I_2/\text{ФИА}$ в кипящей уксусной кислоте, образуя с невысоким выходом 4-иодазобензол [239]. Широкого распространения в синтетической органической химии эти иодирующие системы не получили. Обнаруженный довольно неожиданно факт иодирования иодобензола *n*-диодобензола с высоким выходом системой $I_2/\text{ФИТФА}$ в четыреххлористом углероде при комнатной температуре [160] побудил авторов [170, 240, 241] исследовать препаративные возможности этой реакции.

Иодирование легко протекает при комнатной температуре при перемешивании эквимолярных количеств ФИТФА и иода с органическим субстратом в хлористом метилене, хлороформе, четыреххлористом углероде или 1,2-дихлорэтане:

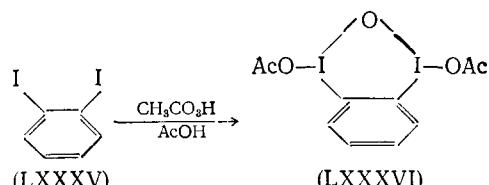


Этой системой иодируются те соединения, которые в реакциях электрофильного замещения более реакционноспособны, чем иодобензол. Нет необходимости применять нестабильный при хранении ФИТФА, его можно генерировать *in situ* из ФИА и трифтторуксусной кислоты [170].

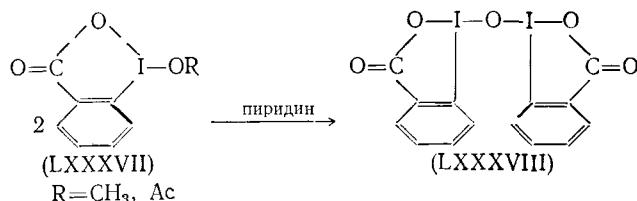
Этот метод эффективен для прямого иодирования арилциклогептанов [242]. Система $\text{Br}_2/\text{ФИТФА}$ удобна для бромирования аренов [243, 244], а система $\text{AlCl}_3/\text{ФИТФА}$ — для хлорирования [244]. В силу экспериментальной простоты, возможности проведения галогенирования при комнатной температуре и легкости выделения целевых продуктов данные методы галогенирования могут получить широкое распространение в тонком органическом синтезе. Некоторые данные по этим процессам представлены в табл. 2.

V. ПРОИЗВОДНЫЕ μ -ОКСО-*бис*-АЦИЛОКСИ(АРИЛ)ИОДА

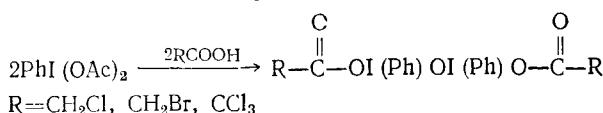
Хотя эти соединения известны уже давно, следует отметить, что до недавнего времени не было удобного метода их получения. Окислением *o*-диодобензола (LXXXV) надуксусной кислотой получают μ -оксосоединение (LXXXVI) [134]:



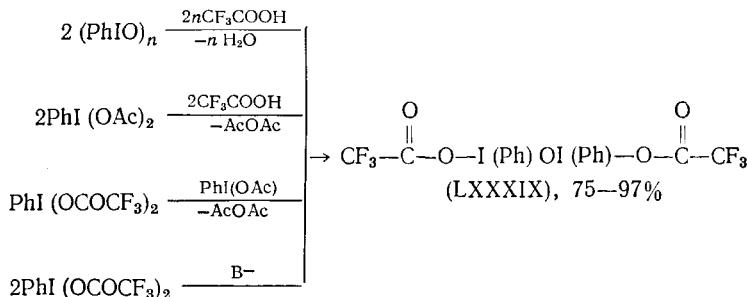
Производные *o*-иодобензойной кислоты (LXXXVII) при обработке пиридином образуют μ -оксосоединение (LXXXVIII) [141]:



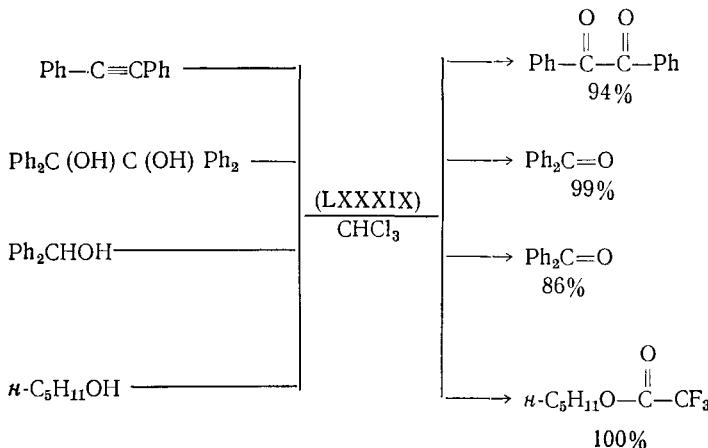
μ -Оксосоединения можно получить на основе ФИА [245]:



Ряд эффективных подходов к получению μ -оксо-бис-трифторацетокси(фенил)иода (LXXXIX) предложен в работе [33]:



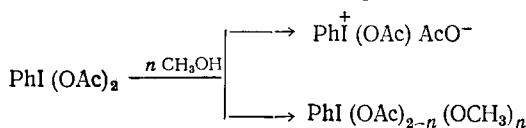
Некоторые данные об окислительных свойствах полученного соединения дают нижеприведенные уравнения [33]:



μ -Оксосоединения под действием одноименных карбоновых кислот превращаются в фенилиодозокарбоксилаты, а разноименные карбоновые кислоты переводят их в смешанные иодозоэфиры [245]. Результатом действия μ -оксосоединений на олефины являются вицинальные диэфиры [246].

VI. СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Получены данные рентгеноструктурного анализа для фенилиодозохлорида [247], ФИА [248], фенилиододихлорацетата [249], μ -оксо-бис-трифторацетокси(арил)иода [33], 1-гидрокси-3-оксо-3Н-бензиодоксона (циклической формы *o*-иодобензойной кислоты) [250]. Приведены результаты спектроскопии ЯМР¹H, ¹³C, ¹⁹F для различных органических соединений поливалентного иода [31, 33, 136, 251, 252]; спектры ЯМР¹⁹F перфторалкилиодозосоединений обсуждены в работах [21, 253]. Наблюдавшееся расщепление сигнала ФИА в спектре ПМР при понижении температуры в метанольном растворе было интерпретировано как доказательство существования ионной и ковалентной форм ФИА при низкой температуре [254]. Однако в работе [233] показано, что ФИА взаимодействует с метанолом даже при очень низких температурах, и таким образом данный вопрос остается открытым:



В работах [141, 255—257] обсуждаются ИК-спектры различных соединений поливалентного иода; описаны ИК- и КР-спектры [15]. Данные по дипольным моментам арилиодозокарбоксилатов см. [258]. Результаты изучения электропроводности растворов фенилиодозохлорида при-

Таблица 2

Получение галогенпроизводных галогенированием в присутствии ФИТФА

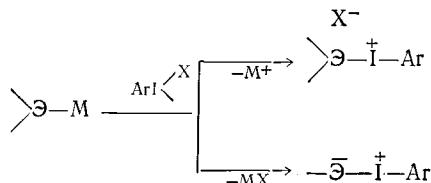
Органический субстрат	Галогенпроизводное	Выход, %	Ссылки
Бензол *	иодбензол	72	[170]
<i>o</i> -Ксиол	4,5-диод- <i>o</i> -ксиол	55	[240]
<i>m</i> -Ксиол	4,6-диод- <i>m</i> -ксиол	77	[240]
<i>n</i> -Ксиол	2,5-диод- <i>n</i> -ксиол	65	[240]
Мезитилен	трииодмезитилен	84	[240]
Дурол	диоддурол	52	[240]
Фенилциклогексан	4-иодфенилциклогексан	42	[242]
Дифенил	4,4'-диоддифенил	87	[240]
<i>n</i> -Терфенил	4,4-диод- <i>n</i> -терфенил	93	[170]
Дифенилметан	4,4'-диоддифенилметан	50	[170]
Хлорбензол *	4-иодхлорбензол	61	[240]
Бромбензол *	4-иодбромбензол	63	[240]
Иодбензол *	1,4-диодбензол	73	[240]
Дифениловый эфир	4,4'-диоддифениловый эфир	79	[240]
Флуоренон	2,7-диодфлуоренон	51	[240]
4-Бифенилкарбоновая кислота	4-иод-4'-бифенилкарбоновая кислота	81	[170]
Флуорен-9-карбоновая кислота	2,7-диодфлуорен-9-карбоновая кислота	70	[240]
Метиловый эфир флуорен-9-карбоновой кислоты	метиловый эфир 2,7-диодфлуорен-9-карбоновой кислоты	52	[240]
Дифениленоксид	2,7-диоддифениленоксид	59	[170]
<i>o</i> -Карборан	9-иод- <i>o</i> -карборан	72	[241]
<i>m</i> -Карборан	9,12-диод- <i>m</i> -карборан	74	[241]
<i>m</i> -Карборан	9-иод- <i>m</i> -карборан	64	[241]
Бензол *	бромбензол	99	[243]
Мезитилен	триброммезитилен	82	[243]
Бифенил	4,4'-дибромбифенил	96	[243]
Дифениловый эфир	4,4'-дибромдифениловый эфир	80	[243]
Флуоренон	2,7-дибромфлуоренон	73	[244]
4-Метоксибензойная кислота	3-бром-4-метоксибензойная кислота	81	[244]
Бензол *	хлорбензол	80	[244]
Мезитилен	трихлормезитилен	63	[244]
Дурол	дихлордурол	38	[244]
Флуоренон	2,7-дихлорфлуоренон	93	[244]

* Реакцию проводили в избытке ароматического субстрата.

водятся в работе [259], растворов ФИА — в [260, 261]. Авторы работы [262]⁶ сообщают о спектрах Мёссбауэра для различных соединений поливалентного иода.

VII. РЕАКЦИИ ИОДОНИРОВАНИЯ И I-ИЛИДИРОВАНИЯ

К настоящему времени разработано так много различных методов получения иодониевых солей и иодониевых илидов⁷, что их просто невозможно отобразить какой-нибудь одной схемой. Однако большинство из них можно описать нижеприведенным уравнением:



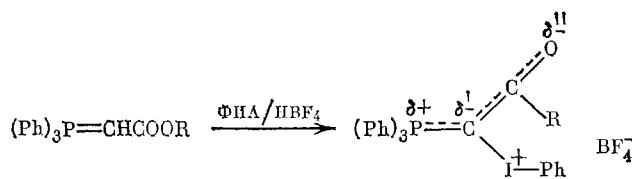
$\text{M}=\text{Li, Na; } \text{Э}=\text{C, N}$

В принципе в реакциях иодонирования можно использовать любые соединения поливалентного иода, однако наиболее часто применяют арилиодозоацетаты или иодозосоединения [17]. Их можно генерировать

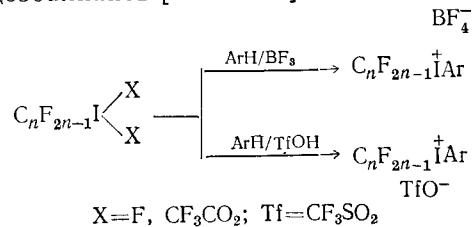
⁶ Согласно данным [262], атомы хлора в молекуле фенилиодозохлорида полностью эквивалентны, что не дает никаких оснований использовать для арилиодозохлорида встречающееся в некоторых работах название «хлориды арилиодония».

⁷ Реакции иодонирования и I-илидирования.

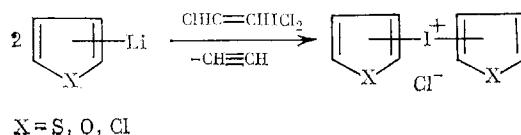
in situ, окисляя арилиодиды [263, 264]. При действии ФИА на фосфоний-илид в присутствии HBF_4 получается двойная иодониевая соль [265] (см. также [266]):



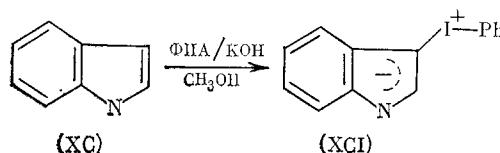
Весьма полезными иодонирующими реагентами оказались производные перфториодозоалканов [267—272]:



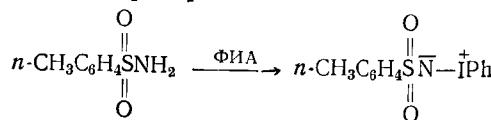
Уникальным иодонирующим агентом является ФИОТ [163, 273—276], который в нейтральных условиях может конденсироваться с trimethylsilylными производными фурана, образуя фурилфенилиодоневые соли [274]. Удобным реагентом для синтеза гетероциклических иодониевых солей служит *транс*-хлорвинилиодозохлорид [277—279]:



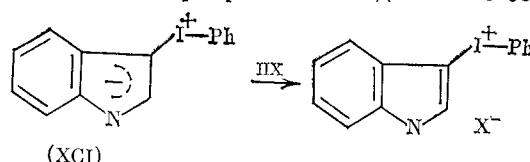
Реакция ФИА с индолом (ХС) приводит к образованию илида со связью углерод — иод (ХСІ) [280]:



При взаимодействии ФИА с *n*-толуолсульфонамидом получается ирид со связью азот — иод [281]:

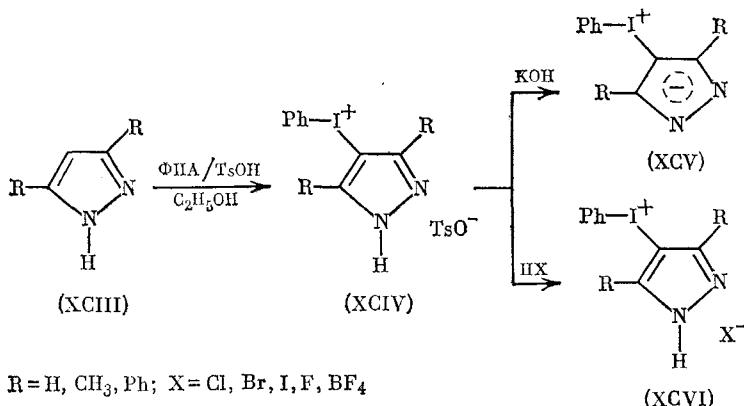


Иодониевые соли являются ближайшими родственниками иодониевых илидов и иногда возможно превращение первых во вторые. Иодониевый ирид (ХСІ) можно превратить в иодониевые соли (ХСІІ) [280].



$X = \text{TsO, BF}_4, \text{ClO}_4$

Иодониевые соли (ХСIV), получаемые из пиразолов (ХСIII), образуют иодониевые илиды (ХСV) или новые иодониевые соли (ХСVI) [282]:

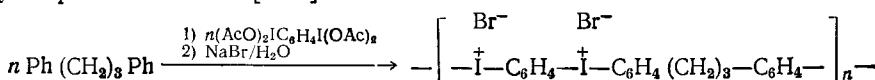


VIII. ПОЛИМЕРЫ С ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ИОДОМ

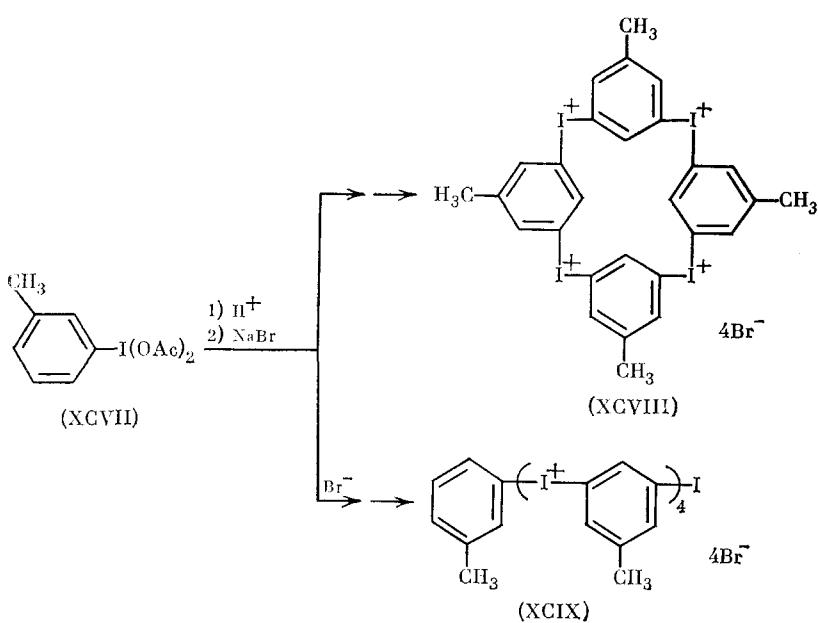
Все эти полимеры можно условно разбить на две группы. К первой относятся те, в молекулах которых трехвалентный атом иода служит для связи отдельных мономерных единиц, а ко второй — те, в которых мономерные звенья соединены посредством других атомов, а поливалентный атом иода входит в состав макромолекулы как функциональная группа.

Конденсация иодозобензола с янтарным ангидридом, ФИА с адиипиновой кислотой и фенилиодозохлорида с серебряной солью себациновой кислоты позволила получить полимеры, в которых мономерные звенья связаны между собой трехвалентным атомом иода. Они представляют собой твердые хрупкие вещества, нерастворимые во всех обычных органических растворителях при нормальных условиях, но при нагревании растворимые с деструкцией в некоторых из них [283]. К сожалению, никаких данных о строении подобных полимеров получить не удалось.

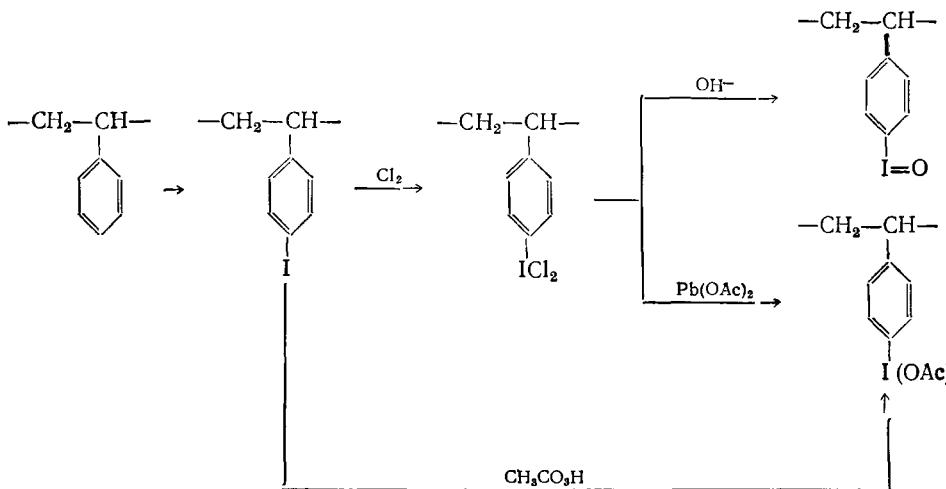
Синтезированы полимеры, в которых мономерные звенья связаны группировками $-\overset{+}{\text{I}}-\text{I}^+$ [284]:



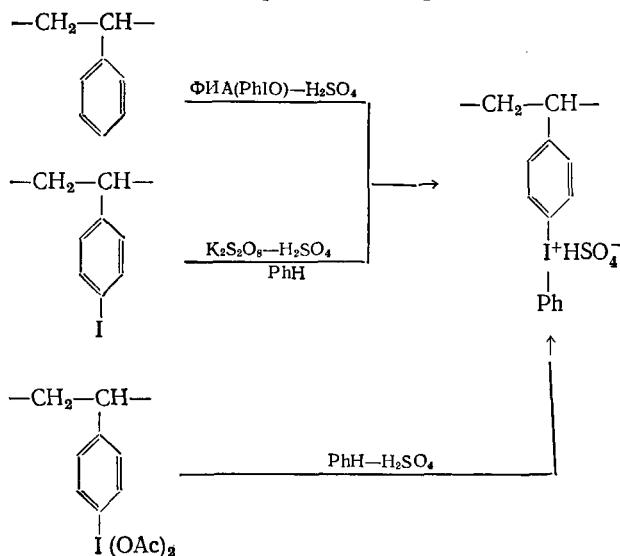
m-Толилиодозоацетат (XCVII) в серной кислоте образует циклические или линейные тетramerные иодониевые ионы (XCVIII), (XCIX) [284]:



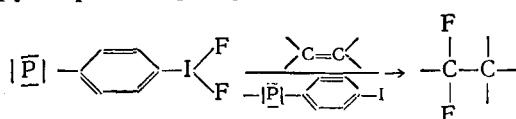
Известен ряд полимеров с поливалентным иодом, приготовленных на основе как линейного, так и сшитого полимера [285—296]. Линейный полистирол можно проиодировать в присутствии окислителей P_2O_5 — H_2SO_4 , HIO_3 — H_2SO_4 при нагревании в нитробензоле [288, 289] или в присутствии ФИТФА при комнатной температуре в хлороформе [291]. Поли(*n*-иодстирол) теми же приемами, что и иодбензол, можно превратить в полимер с поливалентным иодом:



Полимерные иодониевые соли на основе линейного полистирола можно получить с помощью нижеприведенных реакций [289]:

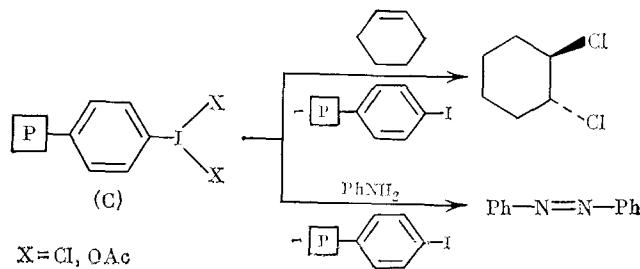


Иодированный сшитый сополимер дивинилбензола со стиролом при обработке дифторидом ксенона образует полимерный реагент с иодозо-фторидными группировками, фторирующий олефины при комнатной температуре с перегруппировкой [292].

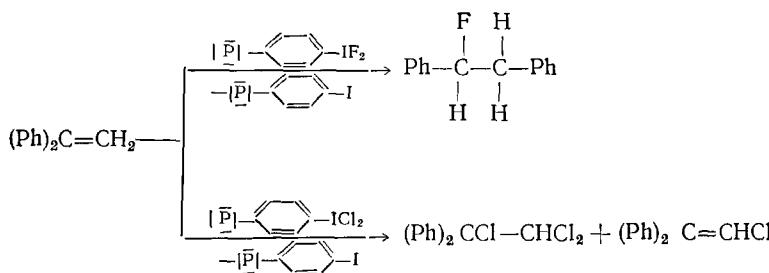


Отработанный полимер отделяется от продуктов реакции простым фильтрованием и после регенерации может быть использован повторно [292].

Иодозохлорид (C), полученный на основе иодированного сшитого сополимера стирола с дивинилбензолом, реагирует с циклогексеном, образуя *транс*-1,2-дихлорциклогексан. Полимерный иодозоацетат (C) окисляет анилин до *транс*-азобензола [293]:

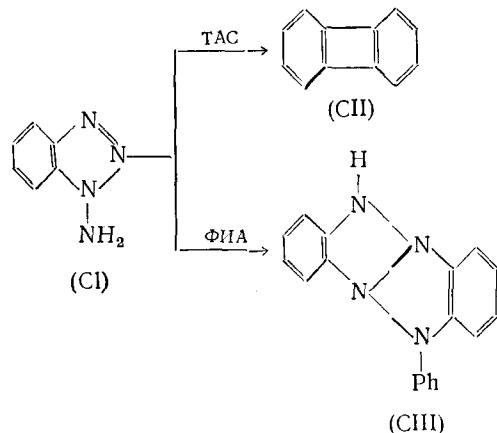


Реакция 1,1-дифенилэтилена с полимерными реагентами на основе сшитого иодополистирола приводит к различным галогенпроизводным [294]:

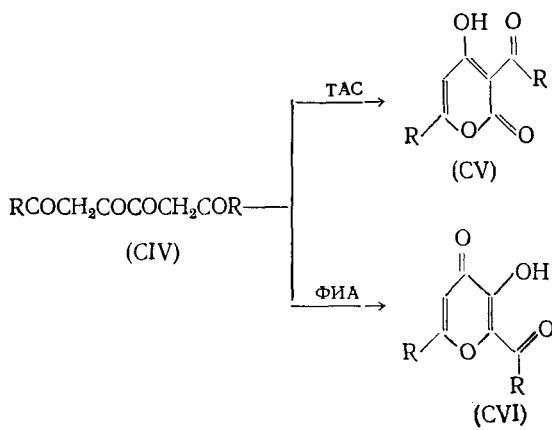


IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

У многих химиков сложилось мнение, что арилиодозокарбоксилаты как окислители полностью сходны с таким популярным реагентом, как тетраацетат свинца (ТАС) (см., например [8]). Однако в 80-х гг. был открыт ряд реакций окисления, которые протекают принципиально различно в зависимости от того, является окислителем ТАС или ФИА. Например, окисление 1-аминобензтриазола (CI) ТАС приводит к бифенилену (CII) с высоким выходом [297], но при окислении (CI) ФИА бифенилена не образуется вовсе, а в качестве основного продукта возникает (CIII) [298]:



При окислении тетракетона (CIV) ТАС или ФИА можно получить два изомерных пирона (CV) и (CVI) [299]:

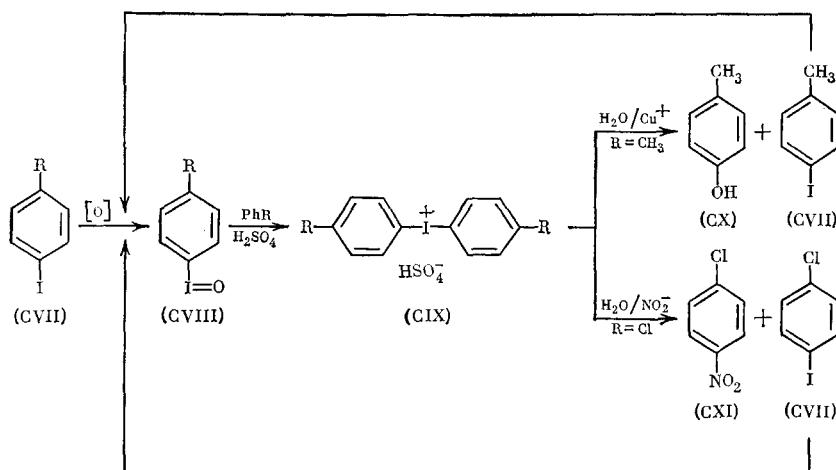


Учитывая определенное сходство между ТАС и ФИА в реакциях окисления, следует отметить одно принципиальное различие между этими реагентами. Продуктами их восстановления являются в первом случае диацетат свинца, во втором — иодобензол, и в препаративном отношении на сегодняшний день существует определенное преимущество в определении органических продуктов окисления от диацетата свинца, нежели от иодобензола. Следует отметить, что ФИА в частности и фенилиодозокарбоксилаты вообще могут входить в состав полимеров как растворимых (например, иодированный полистирол), так и нерастворимых (например, иодированный сополимер дивинилбензола со стиролом). В настоящее время свинецсодержащие полимеры в органическом синтезе не используются. Эти факты позволяют предположить, что в будущем будет развиваться химия полимерных окислителей — иодозокарбоксилатов. Продуктами восстановления таких реагентов будут являться полимерные иодарены и их можно будет без особого труда отделить от реакционных смесей простым фильтрованием.

Необходимо отметить, что полимерный иодозохлорид как хлорирующий реагент ионным механизмом присоединения к алканам скорее напоминает молекулярный хлор, чем фенилиодозохлорид [294].

Самое пристальное внимание следует обратить на такие многоцелевые реагенты для органического синтеза, как ФИТФА и ФИОТ.

Примечательна работа, показывающая возможность получения *n*-крезола (CX) и *n*-нитрохлорбензола (CXI) на основе реакции иодонирования с использованием иодопроизводных толуола или хлорбензола (CVII), протекающей через соответствующие иодопроизводные (CVIII) и иодониевые соли (CIX) [300]:



Учитывая все вышеизложенное, можно сделать вывод, что наряду с иодониевыми солями наиболее важными представителями органических

соединений трехвалентного иода являются арилиодозокарбоксилаты и новых крупных открытий следует ожидать в первую очередь в этих двух областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Willgerodt C. J. prakt. Chem., 1886, B. 33, S. 154.
2. Sandin R. B. Chem. Rev., 1943, v. 32, p. 249.
3. Willgerodt C. Die organischen Verbindungen mit mehrwertigem Jod. Stuttgart: F. Enke, 1914.
4. Banks D. F. Chem. Rev., 1966, v. 66, p. 243.
5. Beringer F. M., Gindler E. M. Iodine Abstr. Rev., 1956, v. 3, p. 70.
6. Нейланд О. Я. Ученые записки Рижск. политехн. ин-та, 1965, т. 16, с. 131.
7. Koser G. F. In: The Chemistry of the Functional Groups; Supplement D/Eds. Patai S., Tapporot Z. Chichester: Wiley, 1983, ch. 25.
8. Varvoglisis A. Chem. Soc. Rev., 1981, v. 10, p. 377.
9. Kuppers H. In: Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), B. 4/1b. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1975, p. 935.
10. Varvoglisis A. Synthesis, 1984, p. 709.
11. Птицына О. А. В кн. Проблемы органической химии/Под ред. Коста А. Н. М.: Изд-во МГУ, 1970, с. 73.
12. Несмеянов А. Н., Толстая Т. П. Там же, с. 29.
13. Меркушев Е. Б., Шварцберг М. С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. Томск: Томский государственный педагогический институт, 1978.
14. Меркушев Е. Б. Препаративные синтезы иодароматических соединений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 1985.
15. Siebert H., Handrich M. Z. anorg. allg. Chem., 1976, B. 426, S. 173.
16. Masson I., Hanby W. E. J. Chem. Soc., 1938, p. 1699.
17. Beringer F. M., Falk R. A., Kurniol M., Lillien I., Masulio G., Mausner M., Sumner E. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 342.
18. Люкас Х., Кеннеди Э., Формо М. Синтез органических препаратов, сб. 3. М.: Изд-во иностр. лит., 1952, с. 264.
19. Saltzman H., Sharefkin J. G. Org. Synth., 1963, v. 43, p. 60.
20. Alcock N. W., Weddington T. C. J. Chem. Soc., 1963, p. 4103.
21. Naumann D., Denekin L., Renk E. J. Fluorine Chem., 1975, v. 5, p. 509.
22. Лялин В. В., Орда В. В., Алексеева Л. А., Якупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 329.
23. Takaya T., Enyo H., Imoto E. Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, v. 41, p. 1032.
24. Aoki K., Ogata Y. Ibid., 1968, v. 41, p. 1476.
25. Takaya T., Hijikata S. Ibid., 1968, v. 41, p. 2532.
26. Moriarty R. M., Gupta S. C., Hu H., Berenschat D. R., White K. B. A. Mer. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 686.
27. Moriarty R. M., Hu H., Gupta S. C. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 1283.
28. Moriarty R. M., Hu H. Ibid., 1981, v. 22, p. 2747.
29. Moriarty R. M., John S. L., Du P. C. Chem. Commun., 1981, p. 641.
30. Suryawanshi S. N., Fuchs P. L. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 4201.
31. Лялин В. В., Сырова Г. П., Орда В. В., Алексеева Л. А., Якупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 1420.
32. Plesnicar B., Russell G. A. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 797.
33. Gallos J., Varvoglisis A., Alcock E. W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1985, p. 757.
34. Zefirov N. S., Koz'min A. S., Zhdankin V. V., Kirin V. N., Yur'eva N. M., Sorokin V. D. Chem. Scripta, 1983, v. 21, p. 195.
35. Zefirov N. S., Koz'min A. S. Acc. Chem. Res., 1985, v. 18, p. 154.
36. Zefirov N. S., Zhdankin V. V., Makhon'kova G. V., Dan'kov Y. V., Koz'min A. S. J. Org. Chem., 1985, v. 50, p. 1872.
37. Ogata Y., Aoki K. Ibid., 1969, v. 34, p. 3974.
38. Ogata Y., Aoki K. Ibid., 1969, v. 34, p. 3978.
39. Cambie R. C., Chalmers D., Lindsay B. G., Rutledge P. S., Woodgate P. D. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1980, p. 822.
40. Davidson R. I., Kropp P. J. J. Org. Chem., 1982, v. 47, p. 1904.
41. Beeley N. R. A., Sutherland J. K. Chem. Commun., 1977, p. 321.
42. Reich H. J., Peake S. L. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 4888.
43. McCabe P. H., de Jenga C. I., Stewart A. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 3679.
44. Yamamoto S., Itani H., Tsuji T., Nagata W. J. Amer. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 2908.
45. Фокин А. В., Студнев Ю. Н., Рапкин А. И., Потарина Т. М., Кузнецова Л. Д. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2641.
46. Gallos J., Varvoglisis A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, p. 1999.
47. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 1682.
48. Corey E. J., Wechter W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, p. 6040.
49. Buddrus J., Plettenberg H. Chem. Ber., 1980, B. 113, S. 1494.
50. Амриев Р. А., Величко Ф. К., Байбуз О. П., Рило Р. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1984, с. 2732.
51. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С. Там же, 1982, с. 1676.
52. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Сорокин В. Д., Даньков Ю. В., Киркин В. Н., Козьмин А. С. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 2608.

53. Macdonald T. L., Narasimhan N., Burka L. T. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102 p. 7760.
54. Meunier B. Bull. Soc. chim. France, 1983, p. 345.
55. Lichtenberger F., Nastainczyk W., Ullrich V. Biochem. Biophys. Res. Commun., 1976, v. 70, p. 939.
56. Gustafsson J.-A., Bergman J. FEBS Letters, 1976, v. 70, p. 276.
57. Groves J. T., Kruper W. J. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 7613.
58. Groves J. T., Nemo T. E., Mayers R. S. Ibid., 1979, v. 101, p. 1032.
59. Groves J. T., Kruper W. J., Haushalter R. C. Ibid., 1980, v. 102, p. 6375.
60. Groves J. T., Haushalter R. C., Nakamura M., Nemo T. E., Evans B. J. Ibid., 1981, v. 103, p. 2884.
61. Hill C. L., Schardt B. C. Ibid., 1980, v. 102, p. 6374.
62. Müller P., Godoy J. Tetrahedron Letters, 1981, v. 22, p. 2361.
63. Müller P., Godoy J. Helv. Chim. Acta, 1981, v. 64, p. 2531.
64. Müller P., Godoy J. Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 3661.
65. Ando W., Tajima R., Takata T. Ibid., 1982, v. 23, p. 1685.
66. Tajima T., Tajima R., Ando W. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 16, p. 67.
67. Thiele J., Haak H. Lieb. Ann. Chem., 1909, B. 369, S. 131.
68. Несмеянов А. Н., Фрейдлина Р. Х. Докл. АН СССР, 1941, т. 31, с. 892.
69. Beringer F. M., Nathan R. A. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 685.
70. Exner O. Coll. Czech. Chem. Commun., 1959, v. 24, p. 3567.
71. Cotter J. L., Andrews L. J., Keefer R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 4692.
72. Banks D. F., Huyser E. S., Kleinberg J. J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 3692.
73. Днепровский А. С. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1985, т. 30, с. 315.
74. Tenner D. D., van Bostelen P. B. J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 1517.
75. Erickson K. L., Markstein J., Kim K. Ibid., 1971, v. 36, p. 1024.
76. Shellhamer D. F., McKee D. B., Leach C. T. Ibid., 1976, v. 41, p. 1972.
77. Zarecki A., Wicha J., Kocor M. Tetrahedron, 1976, v. 32, p. 559.
78. Breslow R., Dale J. A., Kalicky P., Liu S. Y., Washburn W. W. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 3276.
79. Breslow R., Corcoran R., Dale J. A., Liu S. Y., Kalicky P. Ibid., 1974, v. 96, p. 1973.
80. Breslow R., Corcoran R., Snider B. B., Doll R. J., Khanna P. L., Kaley R. Ibid., 1977, v. 99, p. 905.
81. Vilsmeier E. Lieb. Ann. Chem., 1969, B. 728, S. 12.
82. Roedig A., Aman H., Fahr E. Ibid., 1964, B. 675, S. 47.
83. Märkl G. Chem. Ber., 1961, B. 94, S. 2996.
84. Märkl G. Ibid., 1962, B. 95, S. 3003.
85. Amey R. L., Martin J. C. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 1779.
86. Днепровский А. С., Рахлин В. И. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 1875.
87. Днепровский А. С., Касаточкин А. Н., Темникова Т. И. Там же, 1974, т. 10, с. 2136.
88. Днепровский А. С., Касаточкин А. Н. Там же, 1975, т. 11, с. 1350.
89. Днепровский А. С., Касаточкин А. Н. Там же, 1975, т. 11, с. 1773.
90. Днепровский А. С., Касаточкин А. Н., Шкуров В. А. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 1358.
91. Днепровский А. С., Елисеенков Е. В., Мильцов С. А. Журн. орган. химии, 1982, т. 18, с. 365.
92. Днепровский А. С., Крайнюченко И. В. Там же, 1982, т. 18, с. 373.
93. Днепровский А. С., Крайнюченко И. В., Касаточкин А. Н. Там же, 1982, т. 18, с. 499.
94. Днепровский А. С., Перциков Б. З., Темникова Т. И. Там же, 1982, т. 18, с. 1482.
95. Днепровский А. С., Перциков Б. З., Темникова Т. И. Там же, 1982, т. 18, с. 2213.
96. Colonna S., Montanari F., Barbieri G., Cinquini M. J. Chem. Soc. C, 1968, p. 659.
97. Cinquini M., Colonna S., Giovini R. Chem. Ind., 1969, p. 1737.
98. Schreiber K. C., Fernandez V. P. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 2910.
99. Wicha J., Zarecki A., Kocor M. Tetrahedron Letters, 1973, p. 3635.
100. Wicha J., Zarecki A. Ibid., 1974, p. 3059.
101. Neu R. Ber., 1939, B. 72, S. 1505.
102. Карабе Б. Я., Нейланд О. Я. Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим., 1970, с. 587.
103. Koser G. F., Wettach R. H. J. Org. Chem., 1977, v. 42 p. 1476.
104. Clauss K. Ber., 1955, Bd. 88, S. 268.
105. Carpenter W. J. Org. Chem., 1966, v. 31, p. 2688.
106. Willgerodt C. Ber., 1896, B. 29, S. 1567.
107. Меркушев Е. Б., Рајда В. С. Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 405.
108. Schmeisser M., Scharf E. Angew. Chem., 1959, B. 71, S. 524.
109. Rondestvedt C. S. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 3054.
110. Chambers O. R., Oates G., Winfield J. M. Chem. Commun., 1972, p. 839.
111. Gibson J. A., Janzen A. F. Ibid., 1973, p. 739.
112. Малетина И. И., Орда В. В., Алейников Н. Н., Корсунский Б. Л., Ягупольский Л. М. Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 1371.
113. Rosen S., Brand M. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 733.
114. Schmidt H., Meinert H. Angew. Chem., 1960, B. 72, S. 109.
115. Weinland R. F., Stille W. Lieb. Ann. Chem., 1903, B. 328, S. 132.
116. Bockmüller W. Ber., 1934, B. 64, S. 522.
117. Garvey B. S., Halley L. F., Allen C. F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1937, v. 59, p. 1827.
118. Bornstein J. Chem. Ind., 1959, p. 1193.

119. *Bornstein J., Borden M. R., Nunes F., Tarlin H. J.* Amer. Chem. Soc., 1963, v. 85, p. 1609.
120. *Patrick T. B., Scheibel J. J., Hall W. E., Lee Y. H.* J. Org. Chem., 1980, v. 45, p. 4492.
121. *Tsushima T., Kawada K., Tsuji T.* Tetrahedron Letters, 1982, v. 23, p. 1165.
122. *Zupan M., Pollak A.* Ibid, 1975, p. 3525.
123. *Zupan M., Pollak A. J.* Fluorine Chem., 1976, v. 7, p. 445.
124. *Gregorcic A., Zupan M.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 50, p. 517.
125. *Gregorcic A., Zupan M.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1446.
126. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 2. Органическая химия, полутом 1, М.: Изд-во ВИНИТИ, 1978, с. 349.
127. *Нейланд О. Я., Кареле Б. Я.* Журн. орган. химии, 1970, т. 6, с. 885.
128. *Меркушев Е. Б., Когай Т. И., Полякова Л. Г., Новиков А. Н.* Там же, 1973, т. 9, с. 1077.
129. *Schmeisser M., Dahmen K., Sartori P.* Chem. Ber., 1967, B. 100, S. 1633.
130. *Brydon D. L., Cadogan J. I. G.* J. Chem. Soc. C, 1968, p. 819.
131. *Малетина И. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М.* Журн. орган. химии, 1974, т. 10, с. 294.
132. *Меркушев Е. Б., Новиков А. Н., Макарченко С. С., Москальчук А. Н., Глушко-ва В. В., Когай Т. И., Полякова Л. Г.* Там же, 1975, т. 11, с. 1259.
133. *Szantay C., Blasko G., Barczai-Beke M., Pechy P., Dornyei G.* Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3509.
134. *Wolf W., Chalekson E., Kobata D.* J. Org. Chem., 1967, v. 32, p. 3239.
135. *Nae D. G., Gouggoutas J. Z.* Ibid., 1975, v. 40, p. 2129.
136. *Balthazor T. M., Godar D. E., Stults B. R.* Ibid., 1979, v. 44, p. 1447.
137. *Jaffe H., Leffler J. E.* Ibid., 1975, v. 40, p. 797.
138. *Leffler J. E., Jaffe H.* Ibid., 1973, v. 38, p. 2719.
139. *Wolf W., Steinberg L.* Chem. Commun., 1965, p. 449.
140. *Criegee R., Beucker H.* Lieb. Ann. Chem., 1939, B. 541, S. 218.
141. *Baker G. P., Mann F. G., Sheppard N., Tetlow A. J.* J. Chem. Soc., 1965, p. 3721.
142. *Schmeisser M., Dahmen K., Sartori P.* Chem. Ber., 1970, B. 103, S. 307.
143. *Yagupolskii L. M., Maletina I. I., Kondratenko N. V., Orda V. V.* Synthesis, 1977, p. 574.
144. *Pausacker K. H.* J. Chem. Soc., 1953, p. 107.
145. *Sharefkin J. G., Saltzman H.* Org. Synth., 1963, v. 43, p. 62.
146. *Sharefkin J. G., Saltzman H.* Ibid., 1963, v. 43, p. 65.
147. *Plesnicar B.* J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 3267.
148. *Fox A. R., Pausacker K. H.* J. Chem. Soc., 1957, p. 295.
149. *Lynch B. M., Pausacker K. H.* Austr. J. Chem., 1957, v. 10, p. 329.
150. *Spyroudis S.* Chimika Chronika, New Series, 1984, v. 13, p. 1984.
151. *Spyroudis S., Varvoglisis A.* Synthesis, 1975, p. 445.
152. *Spyroudis S., Varvoglisis A.* Chimika Chronika, New Series, 1983, v. 12, p. 37.
153. *Koser G. F., Rebrovic L., Wettach R. H.* J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 4324.
154. *Rebrovic L., Koser G. F.* Ibid., 1984, v. 49, p. 2462.
155. *Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И., Тихонова Л. А., Лебедев А. К., Меркушев Е. Б.* Журн. орган. химии, т. 12, с. 462.
156. *Zbiral E., Nestler G.* Tetrahedron, 1970, v. 26, p. 2945.
157. *Criegee R.* Oxidation with Lead Tetraacetate. In: Oxidations in Organic Chemistry Pt. A/Ed. Wiberg K. N. Y.: Acad. Press, 1965, p. 277.
158. *Васильева В. П., Халфина И. Л., Карпицкая Л. Г., Меркушев Е. Б.* Журн. орг. химии, в печати.
159. *Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И.* Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 607.
160. *Карпицкая Л. Г.* Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1978.
161. *Меркушев Е. Б., Новосельцева Г. И., Карпицкая Л. Г.* Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии дикарбонильных соединений. Рига, 1981, с. 143.
162. *Beringer F. M., Galton S. A.* J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 1930.
163. *Rebrovic L., Koser G. F.* Ibid., 1984, v. 49, p. 4700.
164. *Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И., Райда В. С.* Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1153.
165. *Сагинова Л. Г., Емельянова С. В., Писанова Е. В., Шабаров Ю. С.* Журн. орган. химии, 1979, т. 15, с. 1866.
166. *Шабаров Ю. С., Писанова Л. Г.* Там же, 1981, т. 17, с. 1337.
167. *Шабаров Ю. С., Писанова Е. В., Сагинова Л. Г.* Там же, 1981, т. 17, с. 1886.
168. *Когай Б. Е., Новосельцева Г. И., Карпицкая Л. Г., Райда В. С., Меркушев Е. Б.* Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия полиэдронов». Волгоград, 1976, с. 52.
169. *Hadjirapoglou L., Spyroudis S., Varvoglisis A.* Synthesis, 1983, p. 207.
170. *Меркушев Е. Б., Юдина Н. Д.* Журн. орган. химии, 1981, т. 17, с. 2598.
171. *Narasaka K., Morikawa A., Saigo K., Mukaijima T.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1977, v. 50, p. 2773.
172. *Siegel A., Antony F.* Monatsch. Chem., 1955, B. 96, S. 292.
173. *Kokil P. B., Nair P. M.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 4113.
174. *Page S. W., Mazzola Eu. P., Mighell A. D., Himes V. L., Hubbard C. R.* J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5858.
175. *Kapre Th., Korbuly G., Stadlbauer W.* Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3857.
176. *Spyroudis S., Varvoglisis A.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1984, p. 135.

177. Bennett D. J., Dean F. M., Herbin G. A., Markin D. A., Price A. W., Robinson M. L. *Ibid.*, 1980, p. 1978.
178. Dean F. M., Herbin G. A., Markin D. A., Price A. W., Robinson M. L. *Ibid.*, 1980, p. 1986.
179. Balaban A. T. *Rev. Roum. Chim.*, 1969, v. 14, p. 1281.
180. Morita S., Fukushima S., Kanematsu K. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 2151.
181. Yoshino S., Hayakawa K., Kanematsu K. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 3841.
182. Milas N. A., Plesnicar B. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1968, v. 90, p. 4450.
183. Spyroudis S., Varvoglou A. *Chimika Chronika. New Series*, 1981, v. 10, p. 323.
184. Spyroudis S., Varvoglou A. *Chem. Commun.*, 1979, p. 615.
185. Spyroudis S., Varvoglou A. J. Org. Chem., 1981, v. 46, p. 5231.
186. Koser G. F., Wettach R. H. *Ibid.*, 1980, v. 45, p. 4988.
187. Меркушев Е. Б., Карпецкая Л. Г. *Журн. орган. химии*, 1983, т. 19, с. 887.
188. Mizukami F., Ando M., Tanaka T., Imamura J. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 335.
189. Нейланд О. Я., Ванаг Г. *Докл. АН СССР*, 1960, т. 131, с. 1351.
190. Podolesov B. *J. Org. Chem.*, 1984, v. 49, p. 2644.
191. Doleschall G. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 381.
192. Doleschall G., Toth G. *Tetrahedron*, 1980, v. 36, p. 1649.
193. Hey D. H., Stirling C. J. M., Williams G. H. *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 1475.
194. Pausacker K. H. *Ibid.*, 1953, p. 1989.
195. Mitchell J., Pausacker K. H. *Ibid.*, 1954, p. 4502.
196. Barlin G. B., Pausacker K. H., Riggs N. V. *Ibid.*, 1954, p. 3122.
197. Szmant H. H., Infante R. J. *Org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 4173.
198. Dubois R. J., Popp F. D. *J. Heterocycl. Chem.*, 1969, v. 6, p. 113.
199. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н. *Журн. орган. химии*, 1970, т. 6, с. 1341.
200. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н. *Там же*, 1969, т. 5, с. 1709.
201. Boulton A. J., Middleton D. J. *J. Org. Chem.*, 1974, v. 39, p. 2956.
202. Dyall L. K. *Austr. J. Chem.*, 1973, v. 26, p. 2665.
203. Kokil P., Partil S., Ravidranathan T., Nair M. P. *Tetrahedron Letters*, 1979, p. 989.
204. Swaminathan K., Venkatasubramanian N. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1975, p. 1161.
205. Radhakrishna A. S., Parham M. E., Riggs R. M., Loudon G. M. *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, p. 1746.
206. Swaminathan K., Vaidynathan K., Venkatasubramanian N. *Intern. J. Chem. Kinetics*, 1974, v. 6, p. 773.
207. Loudon G. M., Parham M. E. *Tetrahedron Letters*, 1978, p. 437.
208. Ohsawa A., Arai H., Igeta H., Akimoto T., Tsuji A., Ittaka Y. *J. Org. Chem.*, 1979, v. 44, p. 3524.
209. Spyroudis S., Varvoglou A. *Chimika Chronika. New Series*, 1982, v. 11, p. 173.
210. Spyroudis S., Varvoglou A. *Synthesis*, 1976, p. 837.
211. Narasimhabarathi S., Sundaram S., Venkatasubramanian N. *Indian J. Chem.*, 1977, v. 15B, p. 376.
212. Smith P. A. S., Gloyer S. E. *J. Org. Chem.*, 1975, v. 40, p. 2508.
213. Anderson D. J., Gilchrist T. L., Rees C. W. *Chem. Commun.*, 1971, p. 800.
214. Schröppel F., Sauer J. *Tetrahedron Letters*, 1974, p. 2945.
215. Axiotis B., Spyroudis S., Varvoglou A. *Chimika Chronika. New Series*, 1981, v. 10, p. 185.
216. Awang D. V. C., Vincent A. *Canad. J. Chem.*, 1980, v. 58, p. 1589.
217. Mukayama T., Endo T. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, v. 40, p. 2388.
218. Ford-Moore A. H. *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 2126.
219. Szmant H. H., Suld G. J. *Amer. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 3400.
220. Castrillon J. P. A., Szmant H. H. *J. Org. Chem.*, 1967, v. 32, p. 976.
221. Schreiber K. C., Fernandez V. P. *Ibid.*, 1961, v. 26, p. 2478.
222. Podolesov B. D., Bogdanov B. *Bull. Soc. chim. Beograd*, 1981, v. 46, p. 11.
223. Podolesov B. D., Jordanovska V. B. *Croat. Chem. Acta*, 1972, v. 44, p. 411.
224. Masuda Y., Arase A. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1978, v. 51, p. 901.
225. Masuda Y., Arase A. *Ibid.*, 1980, v. 53, p. 1652.
226. Кашин А. Н., Тульчинский М. Л., Бумагин Н. А., Белецкая И. П., Рягов О. А. *Журн. орг. химии*, 1982, т. 18, с. 1588.
227. Moriarty R. M., Prakash O., Prakash I., Musallam H. A. *Chem. Commun.*, 1984, p. 1342.
228. Morel G., Marchand E., Seveno A., Foucaud A. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3353.
229. Möhrle H., Dörnbeck S. *Pharmazie*, 1974, B. 29, S. 573.
230. Criegee K. *Angew. Chem.*, 1958, B. 70, S. 173.
231. Vadivathan K., Venkatasubramanian N. *Indian J. Chem.*, 1973, v. 11, p. 1146.
232. Bregant N., Matijevic J., Sirota I., Balenovic K. *Bull. sci. Cons. Acad. sci. arts RSF Yugosl. Sect. A*, 1972, v. A17, p. 148.
233. Seveno A., Morel G., Foucaud A., Marchand E. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 3349.
234. Kemp J. E. G., Ellis D., Closier M. D. *Ibid.*, 1979, p. 3781.
235. Gustafsson J.-A., Rondahl L., Bergman J. *Biochemistry*, 1979, v. 18, p. 865.
236. Radhakrishnamurti P. S., Panda H. P. *Gaz. Chim. Italiana*, 1979, v. 109, p. 637.
237. Smegal J. A., Hill C. L. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, v. 105, p. 2920.
238. Ogata Y., Aoki K. *Ibid.*, 1968, v. 90, p. 6187.
239. Гуляева Н. Е. Дипломная работа. Томск: Томский политехн. ин-т им. С. М. Кирова, 1974.

240. Merkushev E. B., Simakhina N. D., Koveshnikova G. M. *Synthesis*, 1980, p. 486.
241. Меркушев Е. Б., Симахина Н. Д., Григорьев М. Г. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1980, с. 2649.
242. Сагинова Л. Г., Бондаренко О. Б., Шабаров Ю. С., Газзаева Р. А. *Журн. орган. химии*, 1984, т. 20, с. 2124.
243. Меркушев Е. Б., Большикова Т. М. А. с. СССР 827471. (1981); Б. И. 1981, № 17, с. 87.
244. Gallos J., Varvoglou A. J. *Chem. Res.*, S, 1982, p. 150.
245. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н., Когай Т. И., Глушкова В. В. *Журн. орган. химии*, 1972, т. 8, с. 436.
246. Зефиров Н. С., Жданкин В. В., Даньков Ю. В., Козьмин А. С. *Там же*, 1984, т. 20, с. 446.
247. Archer E. M. *Acta Crystallogr.*, 1948, v. 1, p. 64.
248. Lee C.-K., Mak T.-C. W., Li W.-K., Kirner J. F. *Ibid.*, 1977, v. 33, p. 1620.
249. Alcock N. W., Countryman R. M., Esperas S., Sawyer J. F. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1979, p. 854.
250. Shefter E., Wolf W. *Nature*, 1964, v. 203, p. 512.
251. Friedrich A., Amann W., Fritz H. *Chem. Ber.*, 1978, B, 111, S. 2099.
252. Maciel G. E. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1964, v. 86, p. 1269.
253. Naumann D., Baumanns J. *J. Fluorine Chem.*, 1976, v. 8, p. 177.
254. Макаренко С. С., Меркушев Е. Б., Шакиров М. М., Резвухин А. И. *Изв. Сиб. отд. АН СССР. Сер. хим. науки*, 1978, с. 125.
255. Furlani C., Sartori F. *Ann. Chimica*, 1957, v. 47, p. 124.
256. Bell R., Morgan K. *J. J. Chem. Soc.*, 1960, p. 1209.
257. Dasent W. E., Waddington T. C. *Ibid.*, 1960, p. 3350.
258. Exner O., Plesnicar B. *J. Org. Chem.*, 1974, v. 39, p. 2812.
259. Zappi E. V., Cortelezzi J. *Anales Asoc. Quim. Argentina*, 1933, t. 21, p. 71.
260. Johnson W. D., Riggs N. V. *Austr. J. Chem.*, 1955, v. 8, p. 457.
261. Johnson W. D., Sherwood J. E. *Ibid.*, 1971, v. 24, p. 2281.
262. Ehrlich B. S., Kaplan M. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 612.
263. Ногина Н. И., Конюх В. А. *Журн. орган. химии*, 1972, т. 8, с. 1495.
264. Hoffelner H., Lorch H. W., Wendt H. J. *Electroanal. Chem.*, 1975, v. 66, p. 183.
265. Нейланд О. Я., Ванаг Г. Докл. АН СССР, 1964, т. 159, с. 373.
266. Moriarty R. M., Prakash I., Prakash O., Freeman W. A. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1984, v. 106, p. 6082.
267. Umemoto T., Kuriu Y. *Tetrahedron Letters*, 1981, v. 22, p. 5197.
268. Umemoto T., Kuriu Y., Nakayama S. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 1169.
269. Umemoto T., Kuriu Y., Nakayama S. *Ibid.*, 1982, v. 23, p. 4101.
270. Umemoto T., Nakamura T. *Chem. Letters*, 1984, p. 983.
271. Ягупольский Л. М., Миронова А. А., Малетина И. И., Орда В. В. *Журн. орган. химии*, 1980, т. 16, с. 232.
272. Миронова А. А., Малетина И. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М. *Там же*, 1983, т. 19, с. 1213.
273. Koser G. F., Wettach R. H., Smith C. S. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 1543.
274. Garman C. S., Koser G. F. *Ibid.*, 1983, v. 48, p. 2534.
275. Margida A. J., Koser G. F. *Ibid.*, 1984, v. 49, p. 3643.
276. Margida A. J., Koser G. F. *Ibid.*, 1984, v. 49, p. 4703.
277. Beringer F. M., Nathan R. A. *J. Org. Chem.*, 1970, v. 35, p. 2095.
278. Gronowitz S., Holm B. *Chem. Scripta*, 1972, v. 2, p. 245.
279. Gronowitz S., Holm B. *Synth. Commun.*, 1974, v. 4, p. 63.
280. Кареле Б. Я., Трейгуте Л. Э., Калнинь С. В., Гринберга И. П., Нейланд О. Я. Химия гетероциклического соединения, 1974, с. 214.
281. Yamada Y., Yamamoto T., Okamura M. *Chem. Letters*, 1975, p. 361.
282. Кареле Б. Я., Калнинь С. В., Гринберга И. П., Нейланд О. Я. Химия гетероциклического соединения, 1973, с. 245.
283. Livingston H. K., Sulvilan C. *J. Polymer Sci. C*, 1968, p. 195.
284. Yamada Y., Kashima K., Okawara M. *J. Polymer Sci., Polym. Letters*, 1976, v. 14, p. 65.
285. Okawara M., Mizuta K. *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1961, v. 64, p. 232.
286. Okawara M., Kurusu Y., Imoto E. *Ibid.*, 1962, v. 65, p. 174.
287. Okawara M., Kurusu Y., Imoto E. *Ibid.*, 1962, v. 65, p. 1647.
288. Braun D. *Makromol. Chem.*, 1959, v. 30, p. 85.
289. Yamada Y., Okawara M. *Ibid.*, 1972, v. 152, p. 153.
290. Yamada Y., Okawara M. *Ibid.*, 1972, v. 152, p. 163.
291. Меркушев Е. Б., Ковешникова Г. М., Юдина Н. Д. А. с. СССР 829634 (1981); Б. И. 1981, № 18, с. 109.
292. Zupan M., Pollak A. *Chem. Commununs.*, 1975, p. 715.
293. Hallensleben M. L. *Angew. Makromol. Sci.*, 1972, B, 27, S. 223.
294. Sket B., Zupan M., Zupet P. *Tetrahedron*, 1984, v. 40, p. 1603.
295. Zupan M. *Coll. Czech. Chem. Commununs.*, 1977, v. 42, p. 266.
296. Pancir J., Krecky J. *Ibid.*, 1978, v. 43, p. 47.
297. Campbell C. D., Rees C. W. J. *Chem. Soc., C*, 1969, p. 742.
298. Houghton P. G., Rees C. W. J. *Chem. Res. S*, 1980, p. 303.
299. Poje M. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 1575.
300. LeCount D. J., Reid J. A. *W. J. Appl. Chem.*, 1968, v. 18, p. 108.