

УДК 547.539.4

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА —
ПРОИЗВОДНЫЕ ИОДОЗОБЕНЗОЛА**Меркушев Е. Б.**

В обзоре освещены последние достижения в химии алифатических и ароматических иодозосоединений, иодозогалогенидов, иодозокарбоксилатов и производных μ -оксо-бис-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-бис-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 иодбензола 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 пентавалентном состоянии, и изучены их химические свойства.

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

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 развилась 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 арилидозокарбоксилатов 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 арилидозокарбоксилатов — 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 $\text{R}-\text{I}-\text{Э}$ ($\text{Э}=\text{C}$ или N), производным иодозобензола

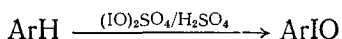
PIY_2 ($Y_2=O$ или $Y=Cl, F, RCO_2$)¹. Данный обзор посвящен последней группе соединений. Взаимосвязь между различными органическими соединениями поливалентного иода на примере фенилпроизводных изображена на схеме 1.

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.

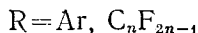
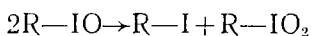
Иодозогруппу можно ввести в некоторые арены с электроноакцепторными заместителями, используя реакцию последних с иодозилсульфатом [16, 17]:



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

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

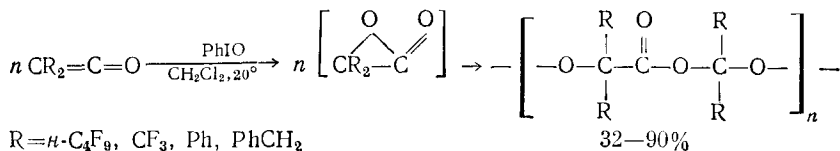
Иодозосоединения всех классов малостабильны; при хранении они подвергаются диспропорционированию [4, 21]:



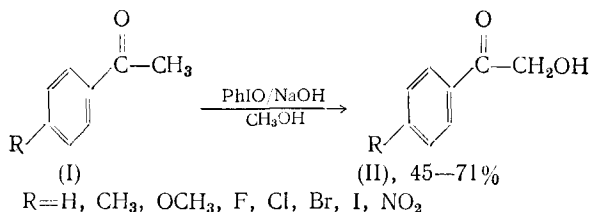
2. Свойства

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

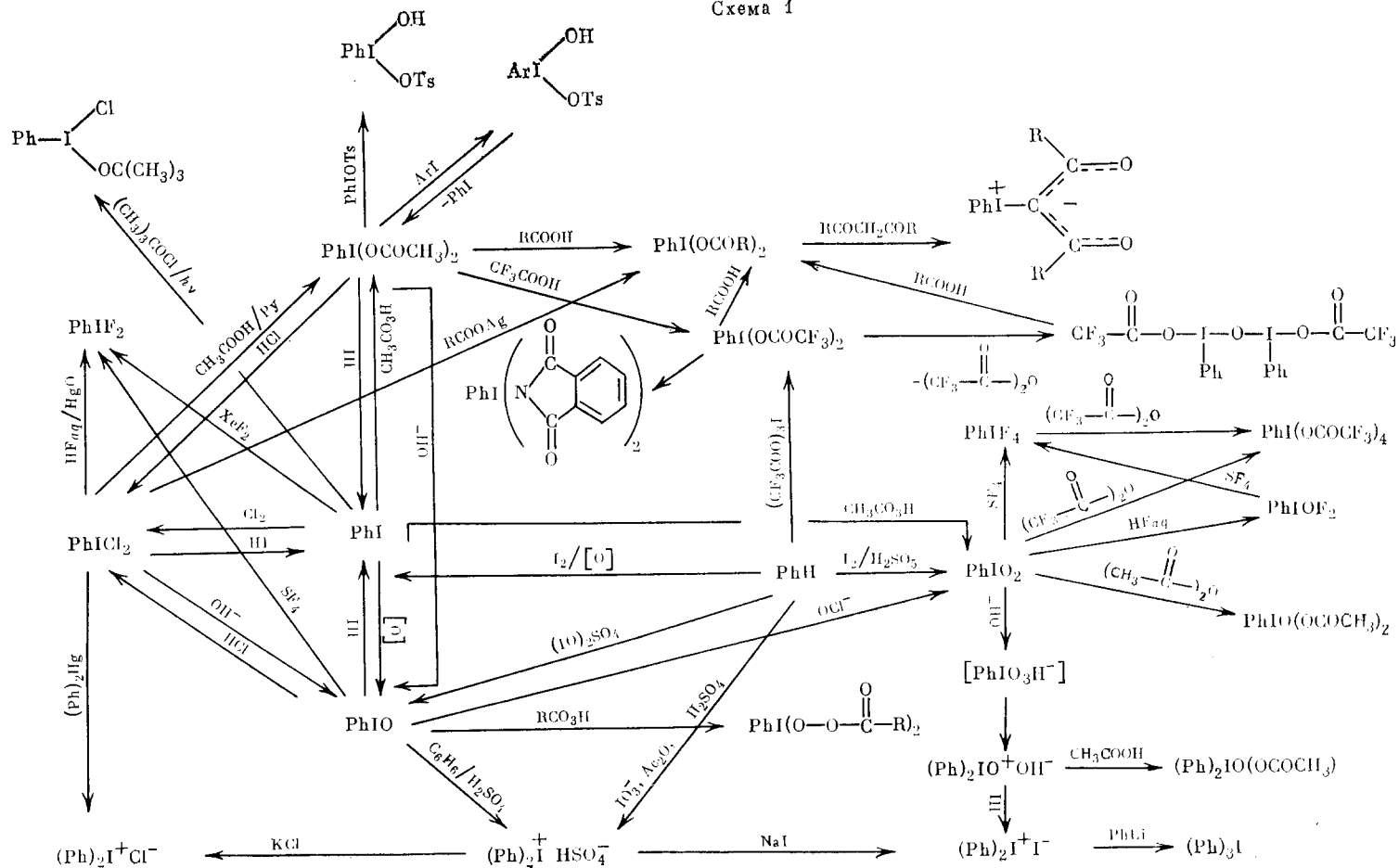
В 80-х гг. были начаты плодотворные исследования по окислению соединений самых различных классов иодозобензолом в щелочной среде. Кетены дают нестабильные α -лактоны, которые полимеризуются в момент образования [26]:



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

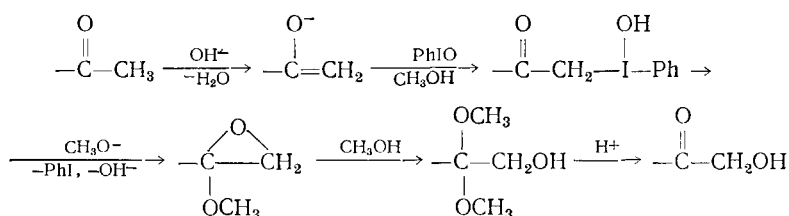


¹ В работе [15] сообщено о существовании иодозобензола в полимерной форме $(PhIO)_n$.

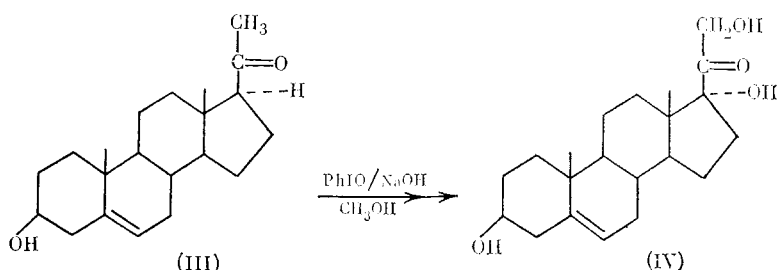


2,6-Диацетилпиридин окисляется фенилиодозоацетатом (ФИА) в щелочной среде до 2,6-ди(оксиацетил)пиридина с выходом 63% [27].

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

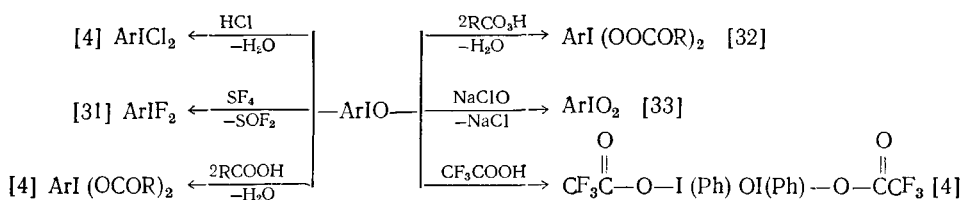


Найденная реакция позволила трансформировать с высоким выходом стероидное производное (III) в производное (IV) [29, 30]:



Иодозобензол превращает тетрацианэтилен в соответствующий эпиксид с выходом 74% [26].

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



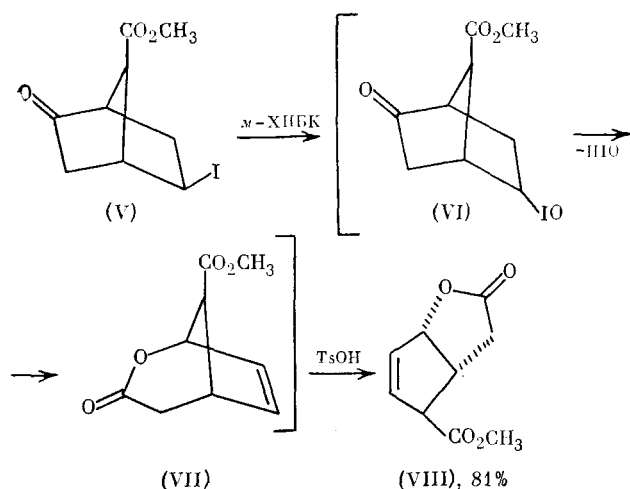
а) Реакции окисления алкилиодидов^{2,3}

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, виниловые 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.

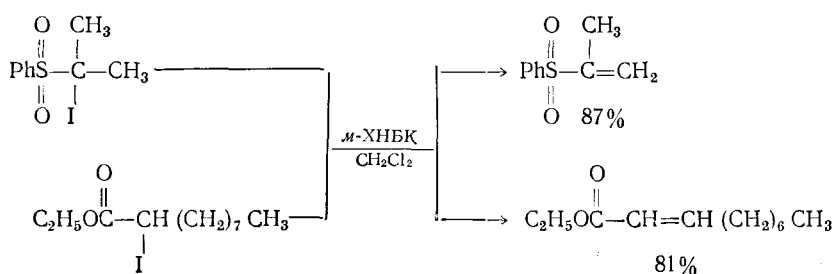
В 1977 г. была описана реакция превращения бициклического иодида (V) под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*м*-ХНБК) в лактон (VIII), образующийся, вероятно, через иодозопроизводное (VI), которое, отщепляя HIO , превращается в неопределенный бициклический лактон (VII) [41]:

² См. [34—36].

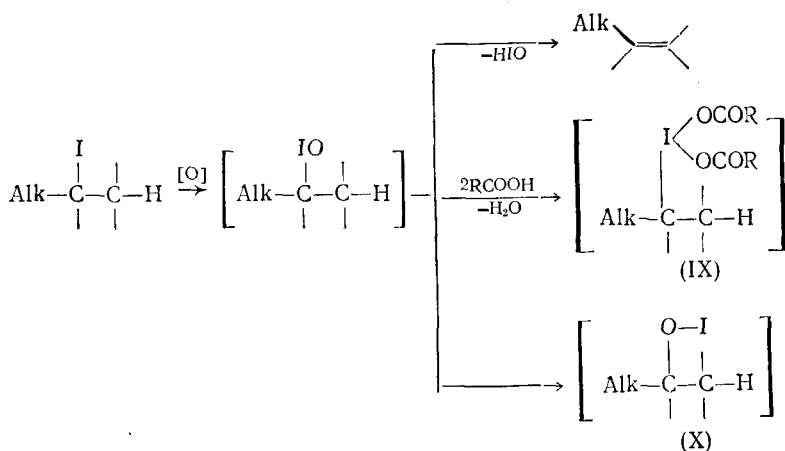
³ В некоторых работах для обозначения подобных реакций применяется термин «окислительное деиодирование». Его нельзя признать удачным, так как с термином «деиодирование» обычно ассоциируется реакция $\text{RI} \rightarrow \text{RH}$. Вероятно, лучше называть эти реакции «окислительным замещением атома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

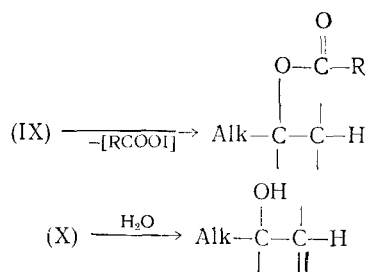


Многие детали реакции алкилиодидов с надкислотами были выяснены в работе [42]. В нейтральной среде первичные алкилиодиды окисляются *м*-ХНБК до спиртов с хорошим выходом. Алкилиодиды, имеющие в α -положении электроноакцепторные группы, превращаются в алкены:

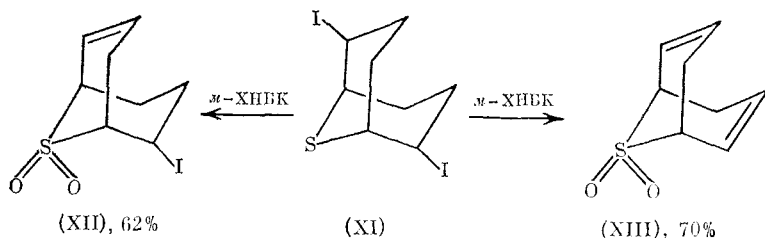


Во всех случаях первоначальные продукты окисления — иодозосоединения, дальнейшая судьба которых зависит от строения алкилиодида. Иодозосоединение может отщеплять иодноватистую кислоту (*син*-элиминирование) или реагировать с органической кислотой, образуя невыделяемый иодозокарбоксилат (IX), который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

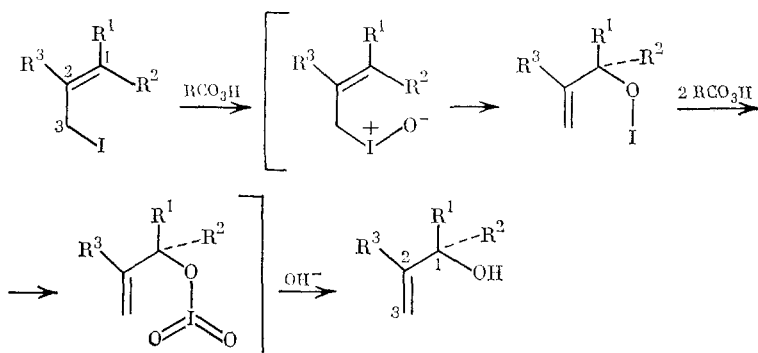




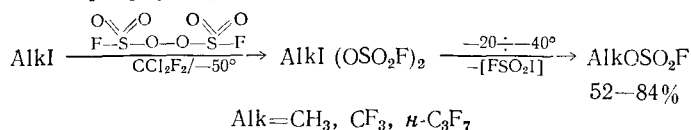
Бибциклический сульфид (XI) при окислении *m*-ХНБК в зависимости от условий реакции образует непредельные сульфоны (XII), или (XIII) [43]:



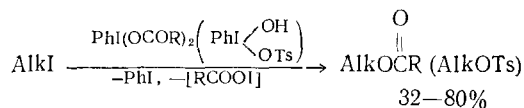
Аллилиодиды окисляются надкислотами до аллиловых спиртов через промежуточное образование производных трех- и пятивалентного иода (реакция включает [2,3]-сигматропную перегруппировку) [44]:



Алкилиодиды под действием пероксидисульфурилдифторида превращаются в алкилфторсульфаты [45]:



Реакция алкилиодидов с фенилиодозокарбоксилатами или фенилиодозоокситозилатом приводит к сложным эфирам [46, 47]:

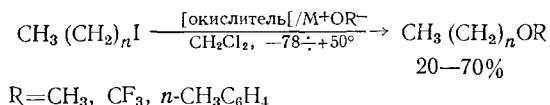


Сложные эфиры образуются также при окислении алкилиодидов производными μ -оксо-бис-ацилокси(арил)иода [33, 47].

При окислении алкилиодидов пентафторидом иода образуются альдегиды [48], фенилиодозохлоридом — алкилхлориды [1], *трис*-(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 карбокатионных интермедиатов [51, 52]:



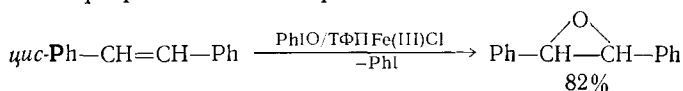
В настоящее время трудно оценить синтетическое значение реакций окислительного замещения атома иода в алкилиодидах, поскольку многие сообщения носят предварительный характер и в них отсутствуют экспериментальные детали. Однако, по-видимому, ценность подобных реакций весьма высока; например, при реакции 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) Каталитическое окисление⁴

Существует большая группа реакций окисления, в которые иодозобензол гладко вступает лишь в присутствии различных металлосодержащих катализаторов.

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



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

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

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

III. ИОДОЗОГАЛОГЕНИДЫ

1. Иодозохлориды

а) Получение

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

⁴ Краткий обзор см. [54].

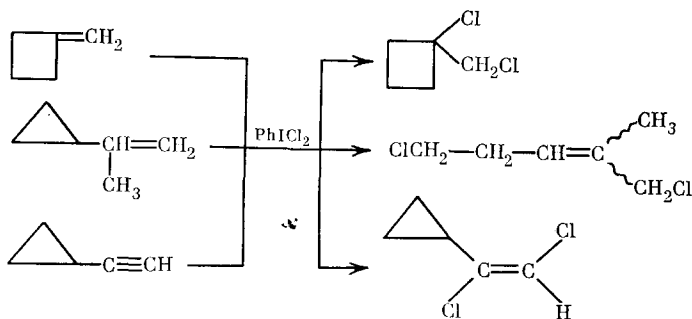
иодозохлориды. Например, *транс*-диiodэтилен превращается в *транс*-иодвинилиодозохлорид [67]. *транс*-Хлорвинилиодозохлорид получают с высоким выходом на основе ацетилена [67—69].

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

б) Хлорирование

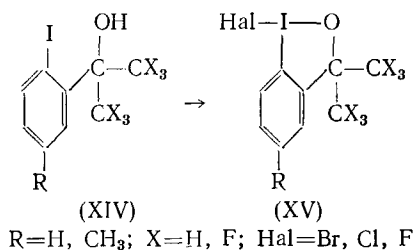
Арилиодозохлориды являются мягкими хлорирующими реагентами и в растворах способны при термическом или фотохимическом иницировании хлорировать алкены с образованием вицинальных дихлоридов. Механизм реакции сложен. Она может протекать как по радикальному, так и по ионному механизму [72, 73]. При хлорировании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

Непредельные углеводороды с циклоалкильными заместителями образуют с высоким выходом дихлориды [75, 76]. Интересно отметить, что в случае 2-циклопропилпропена 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 сложнэфирной 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].

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



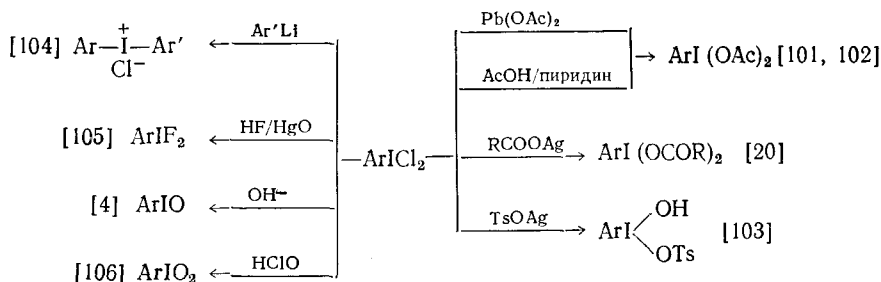
Большой цикл работ посвящен изучению влияния полярных эффектов на протекание радикального хлорирования арилиодозохлоридами [86—95], однако, к сожалению, в этом вопросе до сих пор очень много неясного.

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]:

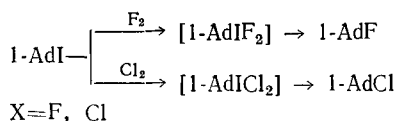


Арилиодозохлориды — нестабильные вещества и при хранении разлагаются [4]. Основным продуктом разложения фенилиодозохлорида является *n*-иодхлорбензол [107].

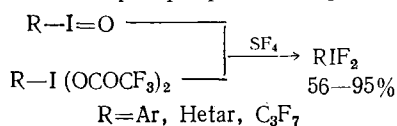
2. Иодозофториды

а) Получение

Их можно приготовить на основе производных одновалентного или трехвалентного иода. Иодозофториды 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]:

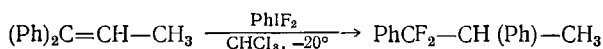


Фенилиодозофторид получается с высоким выходом при электролизе фторида серебра в ацетонитриле в присутствии иодбензола [114]. Арил-иодозофториды можно приготовить конденсацией иодозосоединений с 48%-ной плавиковой кислотой [115—117] или обработкой иодозохлоридов фтористым водородом в присутствии окиси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

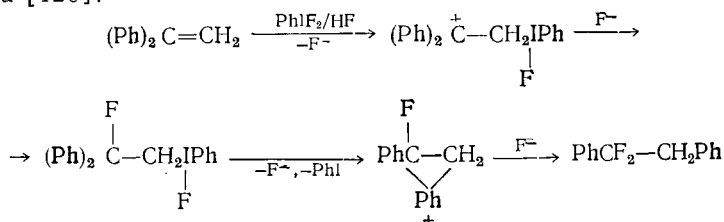


б) Фторирование

1,1-Дифенилэтилен, реагируя с фенилиодозофторидом, 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]:



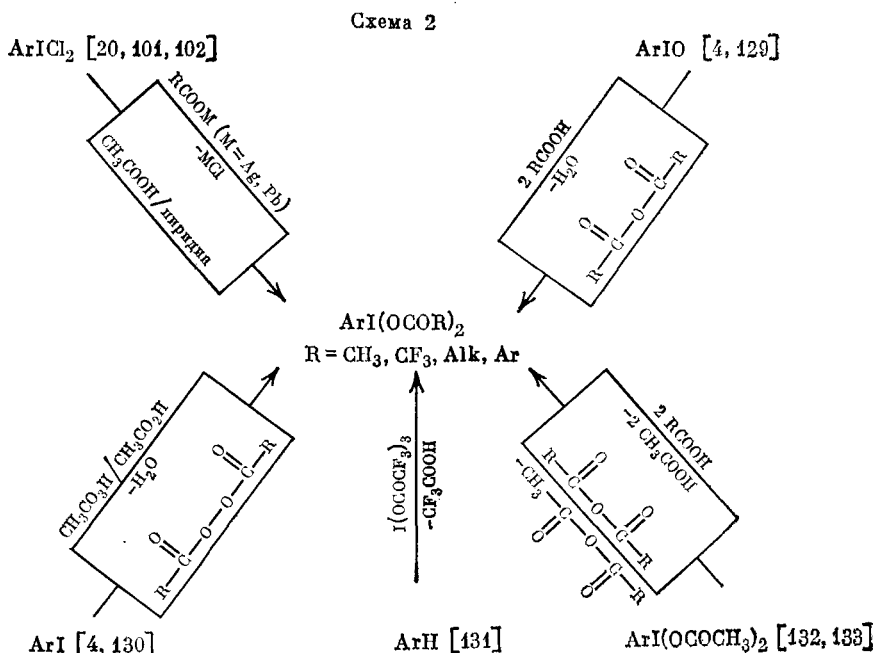
Кетоны фторируются фенилиодозофторидом в α -положение [121]. Фторирование соединений различных классов метилиодозофторидом и арилиодозофторидами исследовано в работах [122—125].

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 $\text{Ph}(\text{OCOCCH}_3)_2$, 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. соединения $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ будет называться фенилиодозотрифторацетат, а в случае неполных эфиров употребляется приставка «окси», например, соединение $\text{PhI}(\text{OH})\text{Ts}$ будет называться фенилиодозоокситозилат [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 фенилиодозобромацетат-хлорацетат [128].

1. Получение

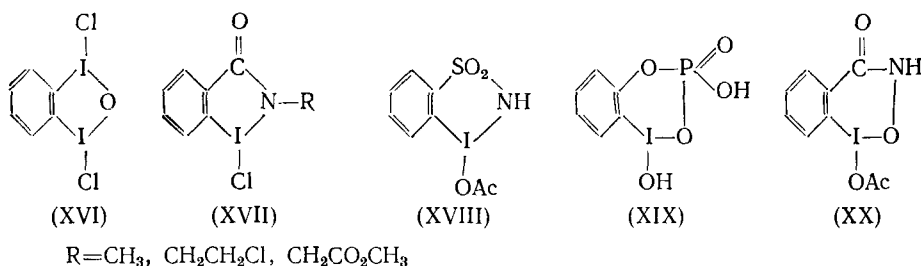
Нижеприведенная схема иллюстрирует различные методы получения арилиодозокарбоксилатов:



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

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

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

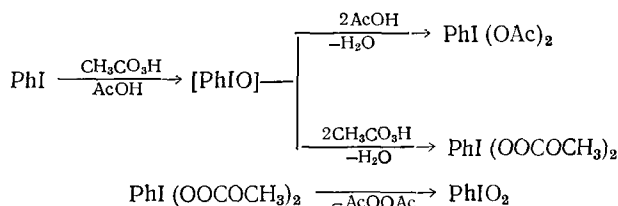


Интересно отметить факт получения фенилиодозо-*n*-нитрофенилбензоата при разложении перекиси *n*-нитрофенилбензоила в иодобензоле [130]. Хотя эта реакция протекает при высоких температурах, при которых арилиодозокарбоксилаты обычно разлагаются, по-видимому, можно подобрать мягкие условия разложения перекисей 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 иодозобензола 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 H₂O₂ 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 иодозобензола 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].

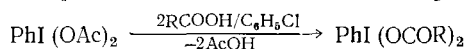
Фенилиодозокарбоксилаты $\text{PhI}(\text{OCOR})_2$ [132]

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

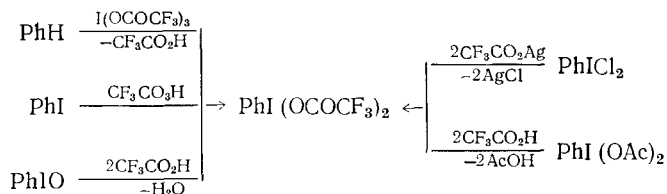
* Растворитель для обменной реакции — *o*-дихлорбензол.

** Растворитель — нитробензол.

Проведение обменной реакции между арилиодозоацетатами или арилиодозотрифторацетатами 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, иodobензола, 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 (ОН-, NH-, SH-кислоты и т. д.). Ко второй группе

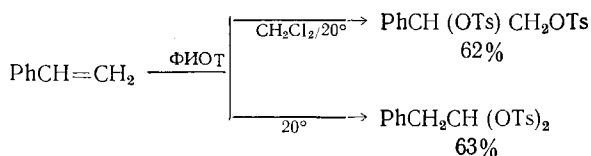
относятся реакции арилиодозокарбоксилатов с непредельными соединениями, обычно приводящие к продуктам ацилоксилирования. Третью подгруппу составляют реакции окисления соединений, содержащих гетероатомы (S, P, Se) с образованием соответствующих оксидов.

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

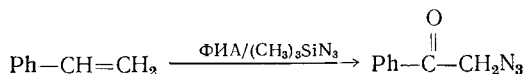
а) Алкены

При взаимодействии алкенов с ФИА, ФИТФА или ФИОТ образуются винциальные 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].

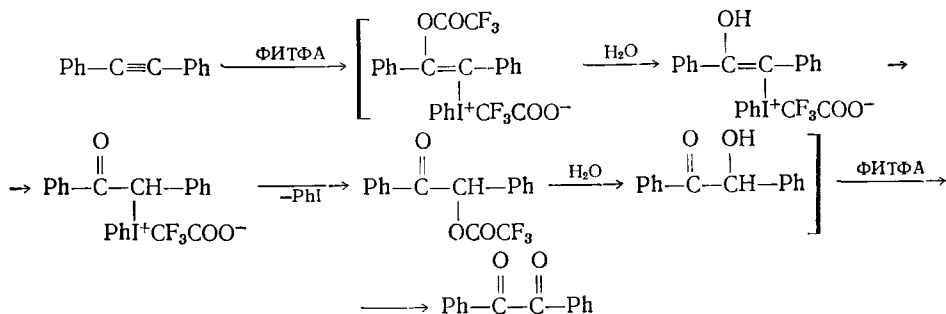


Пропилен реагирует с системой ФИА/I₂, образуя с высоким выходом 1-иод-2-ацетоксипропан [24]. Реакция этой системы с кетеном приводит к смешанному ангидриду уксусной и иодуксусной кислот, который можно превратить в иодуксусную кислоту или ее ангидрид [155]. Стирол под действием системы ФИА/(CH₃)₃SiN₃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

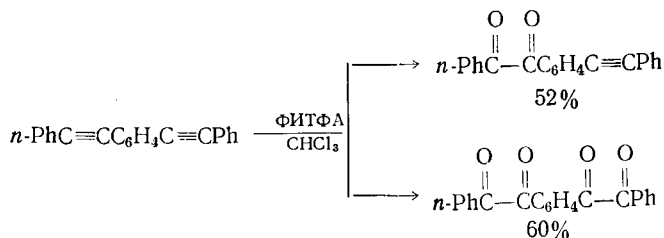


б) Алкины

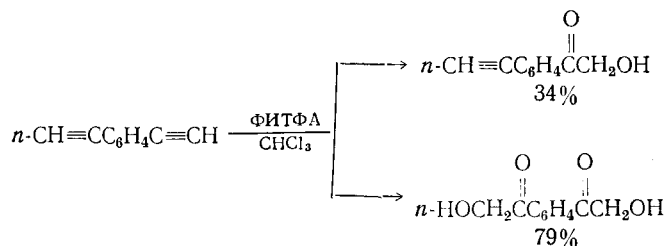
Диарилацетилены инертны к действию как ФИА, так и тетраацетата свинца [157]. Однако ФИТФА окисляет толаны с электронодонорными и не очень сильными электроноакцепторными заместителями во влажном хлороформе до соответствующих бензилов с хорошими выходами [158]. Вероятно, эта реакция протекает с промежуточным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

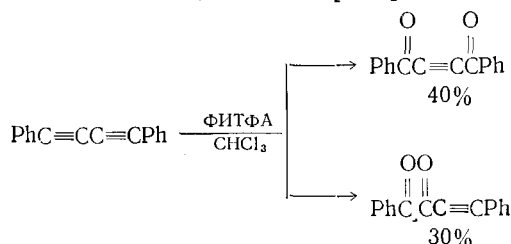


n-Диэтинилбензол в зависимости от условий реакции превращается в 1-этинил-4-оксиацетилбензол или в 1,4-ди(оксиацетил)бензол [160]:

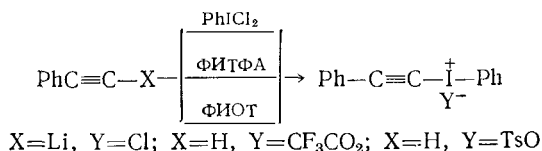


Следует подчеркнуть, что на сегодняшний день ФИТФА является единственным реагентом, способным селективно окислять одну тройную связь в молекулах полиацетиленовых соединений.

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



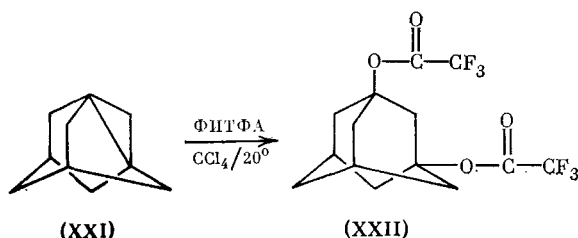
Фенилацетилен с фенилиодозохлоридом, ФИТФА или ФИОТ образует ацетиленовые иодониевые соли [159, 162, 163]:



Устойчивость подобных солей возрастает с уменьшением нуклеофильности аниона. Дизамещенные ацетилены реагируют с системой ФИА/ I_2 , образуя *транс*- α -иод- β -ацетоксикалкены, 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 хлороформ — 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]:

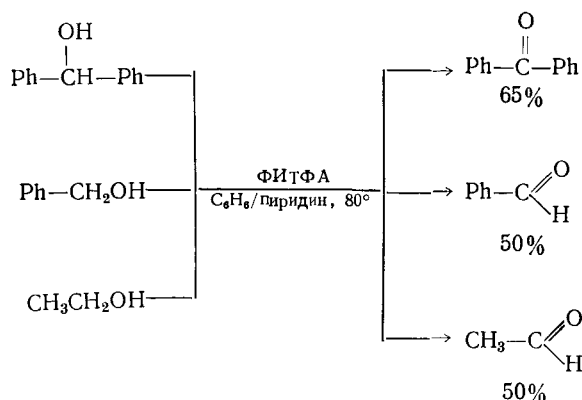


г) Полиядерные конденсированные углеводороды

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

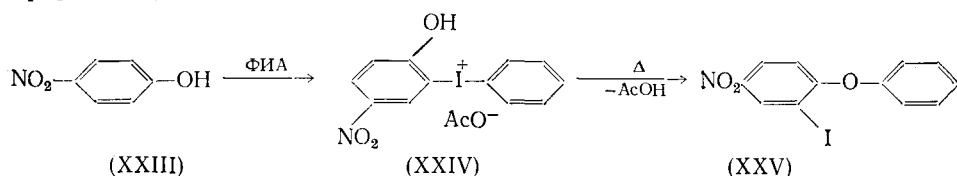
д) Спирты, гликоли, фенолы и гидроперекиси

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

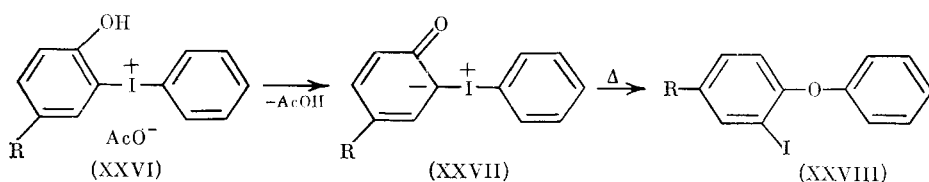


Фенилиодозоацетат окисляет спирты в виде галогенмагниийалкоголятов, генерируемых *in situ* из спиртов и бромистого *n*-пропилмагния [171].

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

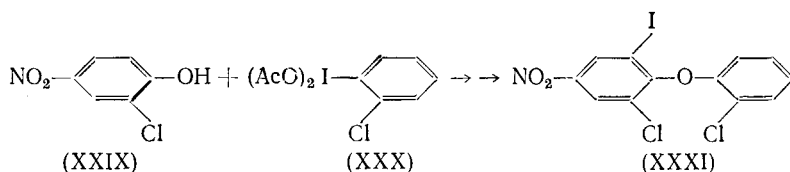


Окисление *n*-карбэтокси-, *n*-формил- или *n*-ацетилфенолов протекает аналогично. Иодониевые соли (XXVI), образующиеся вначале, отщепляя молекулу уксусной кислоты, превращаются в иодониевые илиды (XXVII), которые могут перегруппировываться в дифениловые эфиры (XXVIII) [173]:



R = NO₂, COOC₂H₅, CPO, COCH₃

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

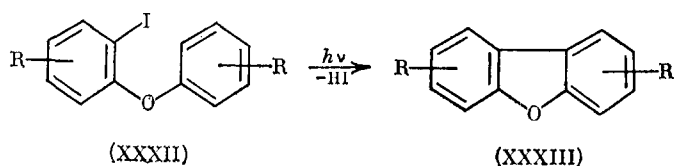


Однако 2,6-дихлор-4-нитрофенол под действием ФИА окисляется в 2,6-дихлор-1,4-бензохинон [148].

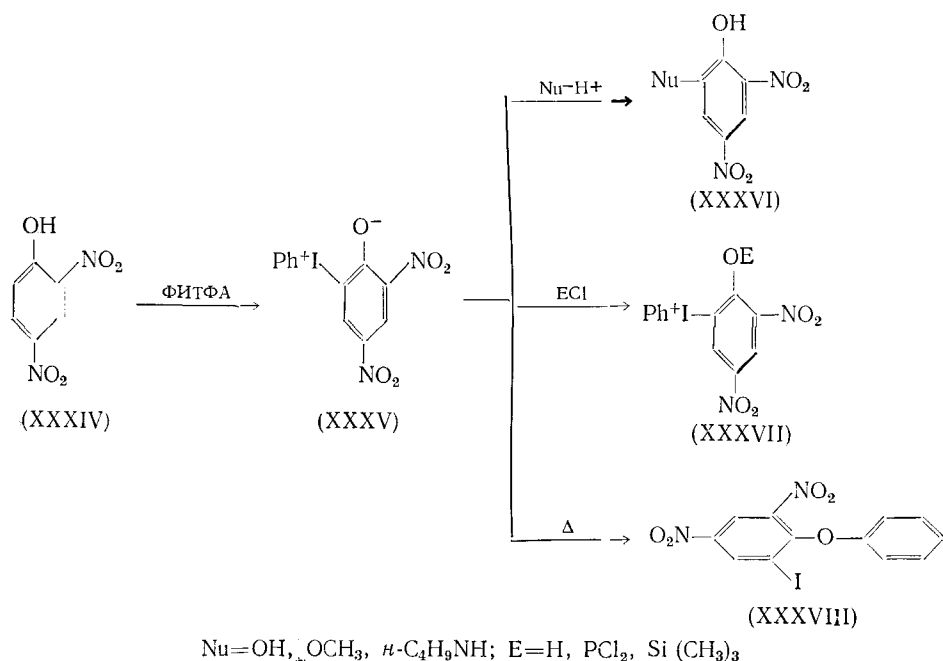
Из приведенных фактов можно сделать вывод, что, вероятно, эта интересная реакция носит общий характер в ряду фенолов, имеющих в

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

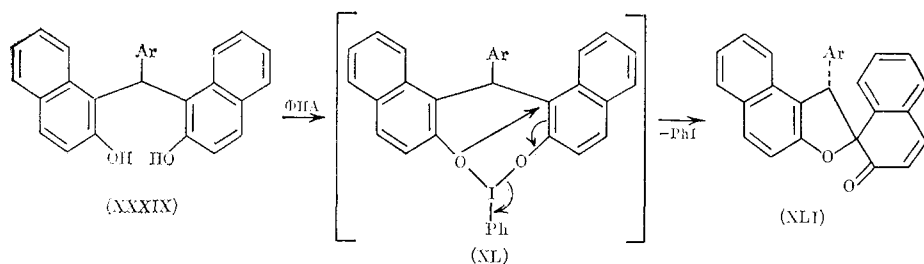
Фотохимические синтезы на основе 2-йодозамещенных дифениловых эфиров (XXXII) открывают простой путь к замещенным дибензофуранам (XXXIII) (см., например, [175]):



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-йоддифениловый эфир (XXXVIII) [176]:

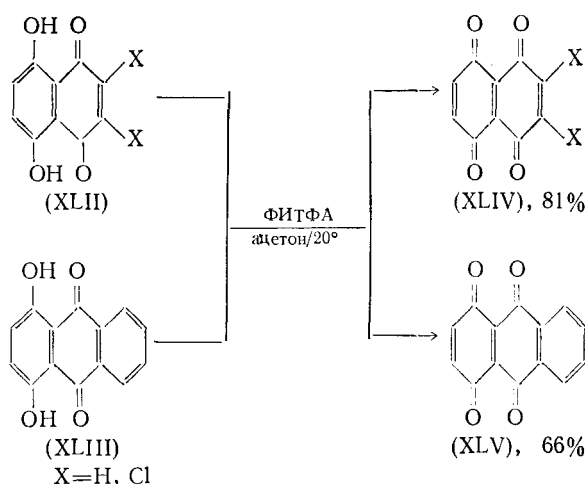


бис-Нафтолы (XXXIX) превращаются под действием ФИА в спиро-соединения (XLI) через йодозэфир (XL) [177, 178]:

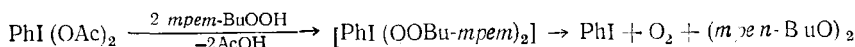


Пирокатехин, реагируя с ФИА, образует *o*-бензохинон с выходом 90% [179]. ФИТФА окисляет 2,3-дихлор-5,6-дициангидрохинон до 2,3-дихлор-5,6-дицианхинона с выходом 90% [151]. Фенилиодозотрифторацетат превращает ангидрид гидрохинон-2,3-дикарбоновой кислоты с количественным выходом в ангидрид *n*-бензохинон-2,3-дикарбоновой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

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

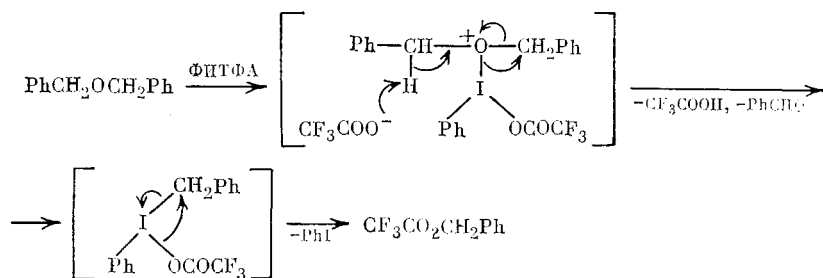


Гидроперекись третичного бутила взаимодействует при низкой температуре с ФИА, образуя новую перекись, которая при повышении температуры разлагается [182]:

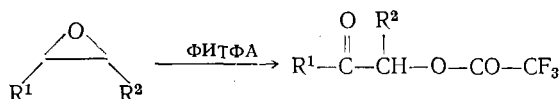


е) Простые эфиры

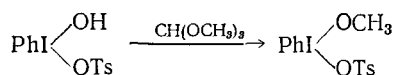
Под действием ФИТФА алкиларилловые эфиры превращаются в иодониевые соли [183]. Бензиловые эфиры расщепляются ФИТФА до карбонильных соединений и бензил- или алкилтрифторацетата. Эта реакция протекает через промежуточное образование оксониевого комплекса, превращающегося с выделением карбонильного соединения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



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



Реагируя с триметилортоформатом, ФИОТ образует фенилиодозометокситозилат [186]:

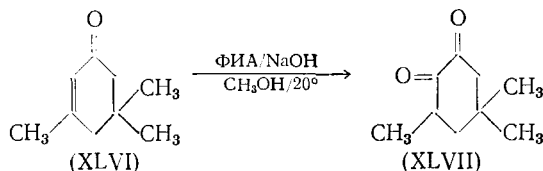


ж) Альдегиды и кетоны

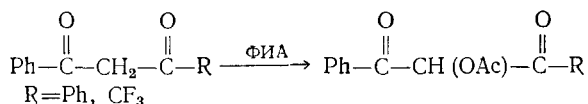
Бензальдегид при длительном контакте с ФИТФА окисляется в бензойную кислоту. Вероятно, эта реакция протекает через промежуточное образование смешанного ангидрида бензойной и трифторуксусной кислот [187].

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]:



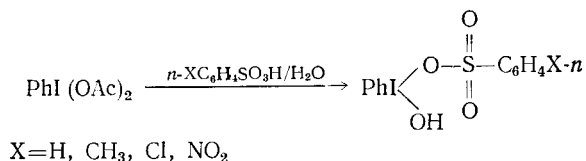
Реакция ацетофенонов с ФИА в присутствии серной кислоты приводит к продуктам ацетоксилирования метильной группы [188]. Бензил расщепляется ФИТФА до бензойной кислоты. Вероятно, и эта реакция протекает через стадию образования смешанного ангидрида бензойной и трифторуксусной кислот [160]. Дибензоилметан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



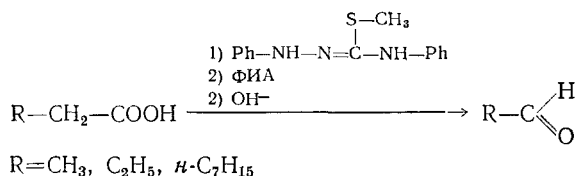
Поликарбонильные соединения в водной уксусной кислоте расщепляются ФИА до карбоновых кислот [190].

з) Карбоновые кислоты и вода

Арилидозокарбоксилаты вступают в обменную реакцию с карбоновыми кислотами [4]. Реакция ФИА с замещенными бензолсульфокислотами приводит к соответствующим фенилидозооксибензолсульфонатам [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]:

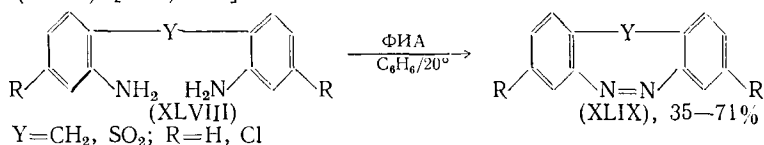


Гидролиз ФИА является лучшим препаративным методом синтеза иодобензола [19]. Эта реакция протекает через гидратированный иодобензол, теряющий молекулу воды. В обычных условиях реакция требует щелочных катализаторов, однако при повышенных температурах она может протекать даже под действием следов влаги,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

и) Первичные ароматические амины

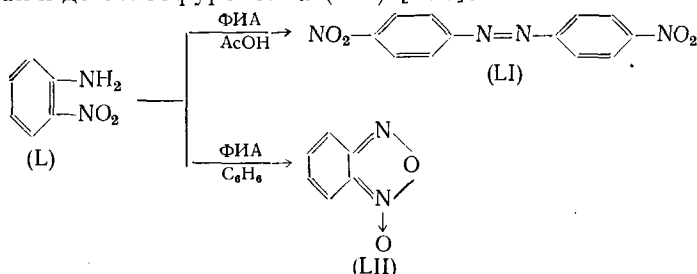
Они окисляются арилидозокарбоксилатами до азосоединений в мягких условиях с выходами от низких до превосходных. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму [194—196].

Аминопроизводные (XLVIII) под действием ФИА циклизируются в диазепины (XLIX) [197, 199]



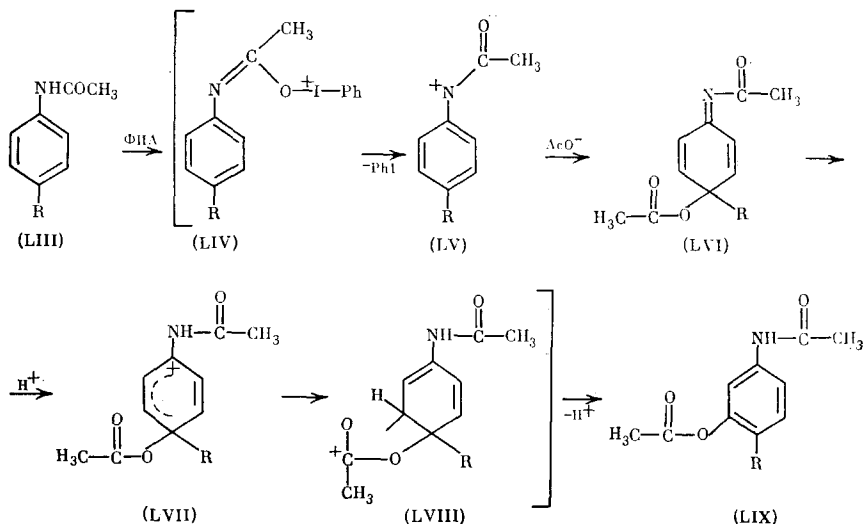
Любопытную реакцию окисления 4-иоданилина до 4,4'-диiodазобензола хлором или надуксусной кислотой можно объяснить промежуточным образованием иодозохлоридов и иодозоацетатов [199, 200].

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



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

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

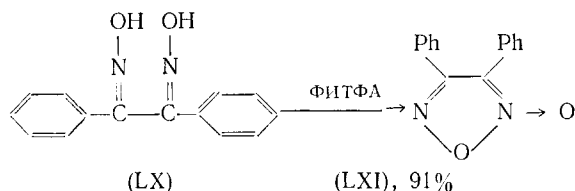


к) Амиды карбоновых кислот

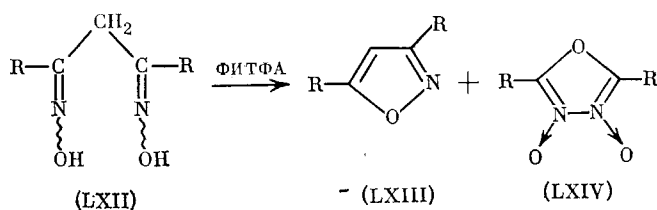
При реакции с арилидозокарбоксилатами они подвергаются декарбонилированию [204—206]. ФИТФА является удобным реагентом для ступенчатой деградации пептидов, прикрепленных к нерастворимой полимерной подложке [207].

л) Оксимы

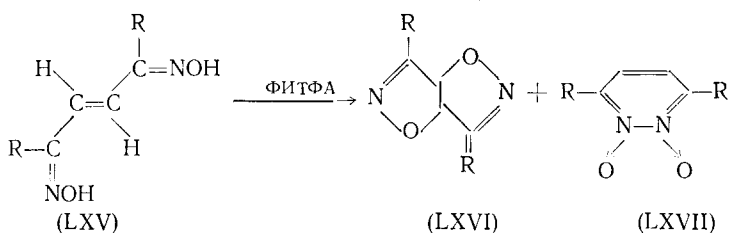
α -Диоксимы реагируют с ФИТФА, образуя смеси ди-N-оксидов альдазинов и окисей нитрилов. Диоксим бензила (LX) превращается в соответствующий фуросан (LXI) [151]:



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



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

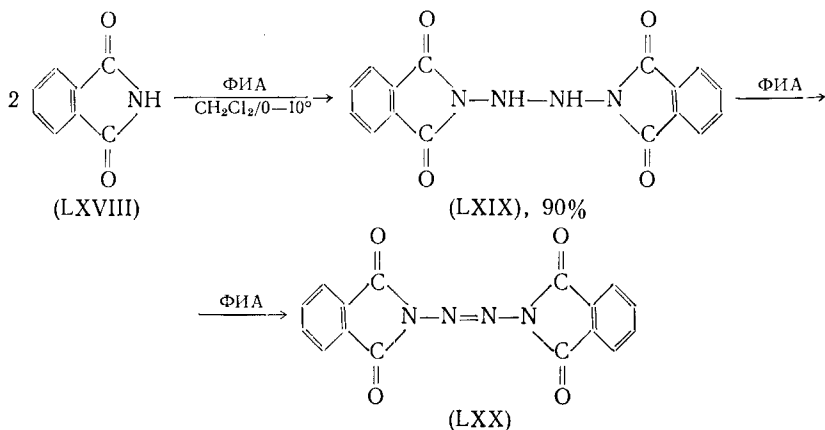


м) Различные азотсодержащие соединения

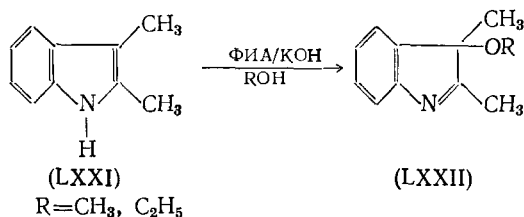
Гидразобензол с количественным выходом дегидрируется ФИА в азо-бензол [194]. ФИТФА превращает диэтилгидразодикарбоксилат в диэтилазодикарбоксилат [151]; ФИА в данной реакции неэффективен.

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

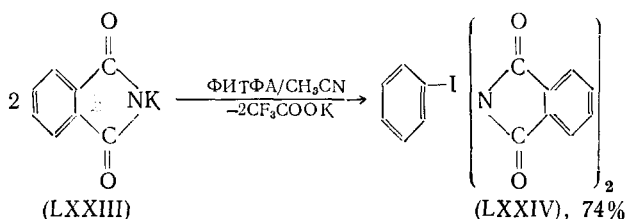
Фталимид (LXVIII), окисляясь ФИА, дает тетразан (LXIX), который далее можно превратить в тетразен (LXX) [213]:



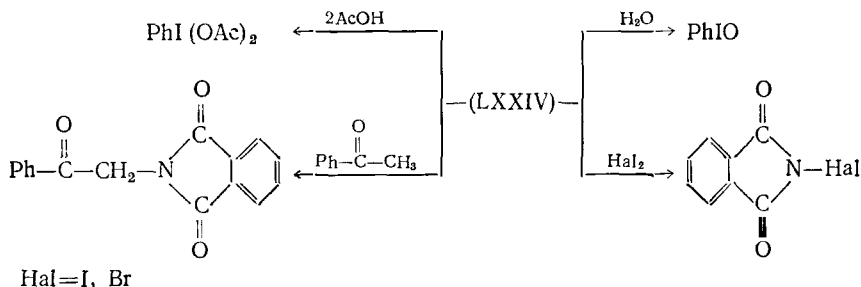
4-Амино-3,5-дифенил-1,2,4-триазол реагирует с ФИА с образованием бензонитрила; в присутствии олефинов эта реакция может приводить к азиридинам [214]. Реакция ФИА с арилдiazометанами или 1-арил-1-дiazоэтанами дает сложные смеси продуктов, главными компонентами которых являются трифторацетаты $\text{ArCH}_2\text{OCOCF}_3$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



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

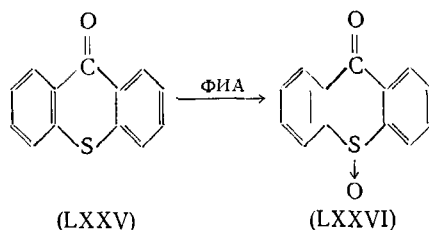


Соединение (LXXIV) вступает в ряд реакций [169]:



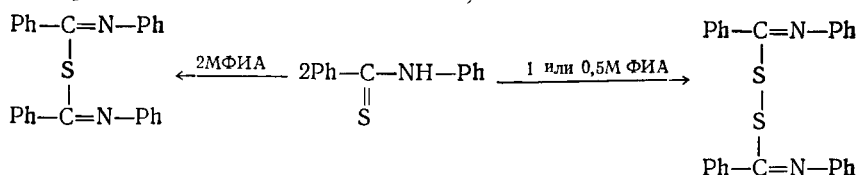
н) Серусодержащие соединения

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 бензилтритилсульфиды 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-

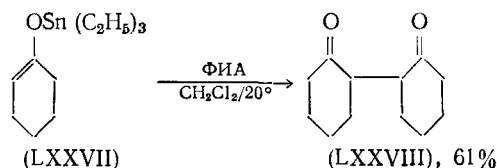
(α -фенилиминобензил)сульфид или в бис(α -фенилиминобензил)дисульфид [222]:



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

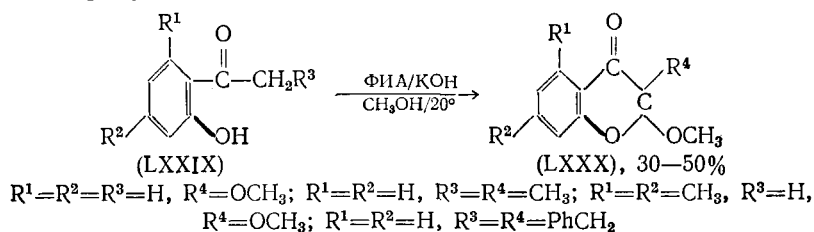
Реакция трифенилфосфина с ФИТФА приводит к трифенилфосфин-оксиду [8]. Селеназины вступают в реакцию с ФИА, образуя соответствующие селеназиноксиды [223].

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



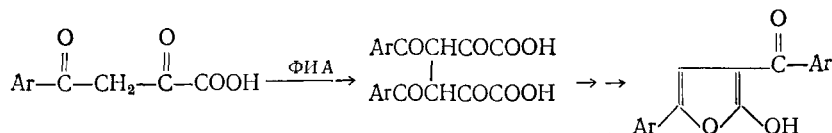
п) Полифункциональные соединения

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

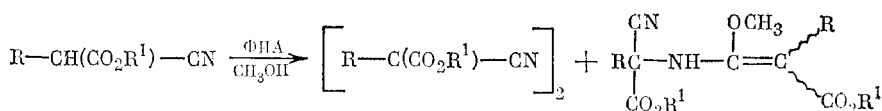


Окисление 3-цианопирролидиндионов-2,5 ФИА приводит к образованию продуктов раскрытия цикла [228]. N,N-Диалкил-1,2-аминоспирты расщепляются ФИА на альдегиды и иминные соли; последние гидролизуются до аминов и формальдегида [229]. α -Кетокислоты под действием ФИА или иодозобензола декарбонилируются [26,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

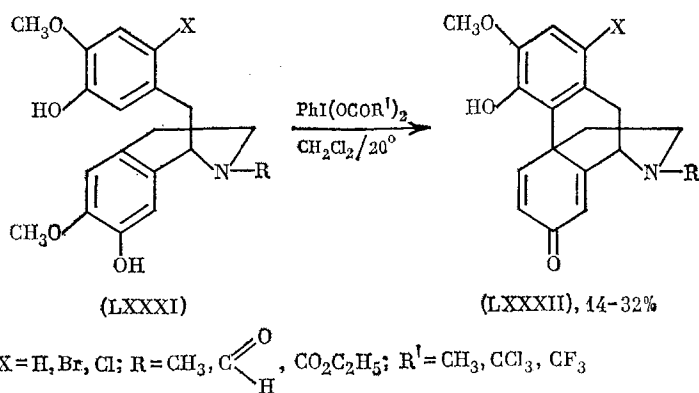
Эфиры α -оксикислот окисляются ФИА до эфиров α -кетокислот [231]. 4-Арил-2,4-диоксобутановые кислоты циклизуются ФИА в 5-гидрокси-2-арил-4-ароилфураны [232]:



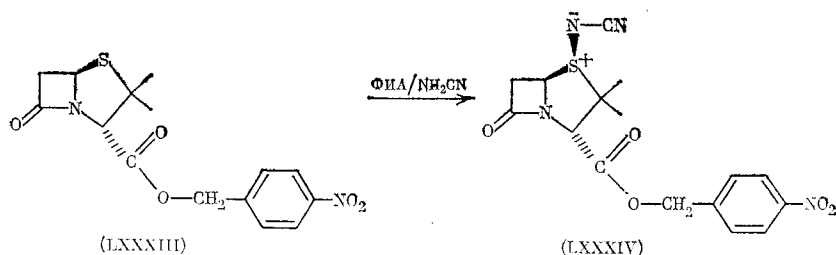
α -Цианкарбоксилаты под действием ФИА димеризуются [233]:



Ретикулин (LXXXI) циклизуется фенилидозокарбоксилатами в солутаридин (LXXXII) [133]:

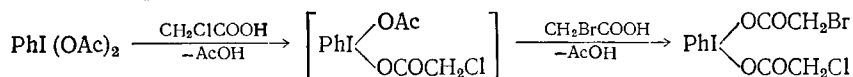


Система ФИА/цианамид превращает производное пенициллиновой кислоты (LXXXIII) в производное (LXXXIV) [234]:

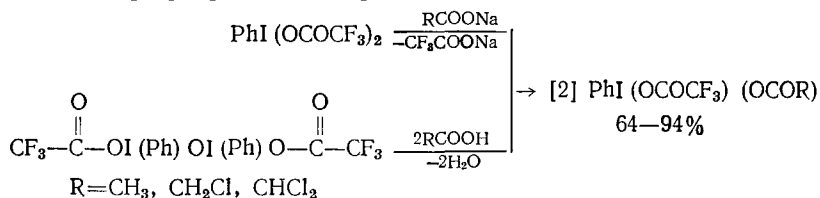


р) Смешанные иодозокарбоксилаты

Долгое время их единственным представителем был фенилиодозобромиацетатхлорацетат, 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-трифторацетоксциклогексан, легко гидролизующийся до 2-ацетоксциклогексанола [150].

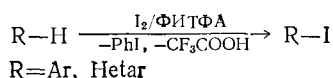
с) Каталитическое окисление

Арилиодозокарбоксилаты, как и иодозобензол, способны гидроксिलировать органические соединения в присутствии цитохрома Р-450 [235]. Толан окисляется системой ФИА/ $RuCl_2 \cdot P(Ph)_3$ до бензила [63], а *n*-октанола — до *n*-октанола [62]. ФИА в водной уксусной кислоте, содержащей $RuCl_3$, расщепляет фумаровую, малеиновую, акриловую, коричневую кислоты и стирол по двойным связям углерод—углерод [236]. Недавно удалось выделить комплекс, образующийся при реакции ФИА с марганецсодержащим порфирином $PhI(OAc) \cdot O \cdot Mn(IV) \cdot O \cdot I(OAc)Ph$. 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 *p*-дидиодбензола 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 эквимольных количеств ФИТФА и иода с органическим субстратом в хлористом метиле, хлороформе, четыреххлористом углероде или 1,2-дихлорэтано:

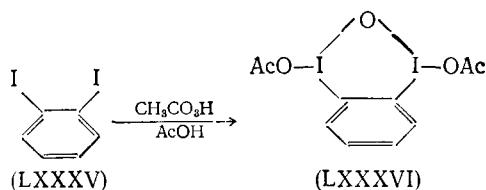


Этой системой иодируются те соединения, которые в реакциях электрофильного замещения более реакционноспособны, чем иодбензол. Нет необходимости применять нестабильный при хранении ФИТФА, его можно генерировать *in situ* из ФИА и трифторуксусной кислоты [170].

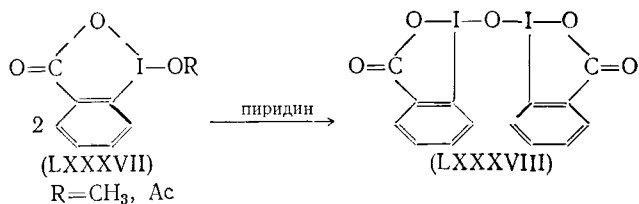
Этот метод эффективен для прямого иодирования арилциклопропанов [242]. Система $\text{Br}_2/\text{ФИТФА}$ удобна для бромирования аренов [243, 244], а система $\text{AlCl}_3/\text{ФИТФА}$ — для хлорирования [244]. В силу экспериментальной простоты, возможности проведения галогенирования при комнатной 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

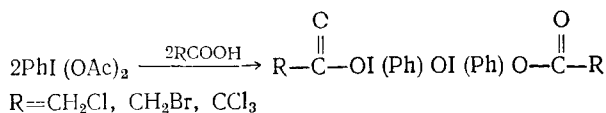
Хотя эти соединения известны уже давно, следует отметить, что до недавнего времени не было удобного метода их получения. Окислением *o*-дидиодбензола (LXXXV) надуксусной кислотой получают μ -оксосоединение (LXXXVI) [134]:



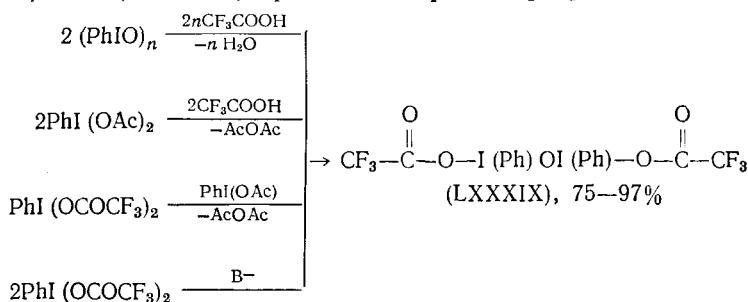
Производные *o*-иодозобензойной кислоты (LXXXVII) при обработке пиридином образуют μ -оксосоединение (LXXXVIII) [141]:



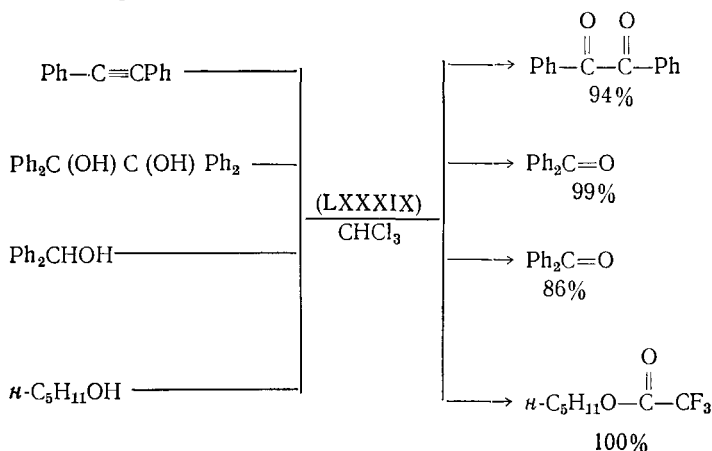
μ -Оксосоединения можно получить на основе ФИА [245]:



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



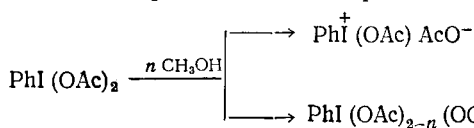
Некоторые данные об окислительных свойствах полученного соединения дают нижеприведенные уравнения [33]:



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], фенилиодозодихлорацетата [249], μ -оксо-бис-трифторацетокси(арил)иода [33], 1-гидрокси-3-оксо-3Н-бензиодоксола (циклической формы *o*-иодозобензойной 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-

Получение галогенпроизводных галогенированием в присутствии ФИТФА

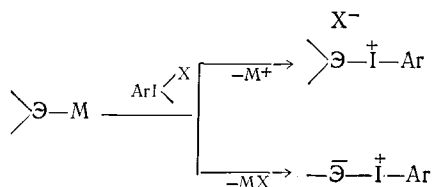
Органический субстрат	Галогенпроизводное	Выход, %	Ссылки
Бензол *	иодбензол	72	[170]
о-Ксилол	4,5-диод-о-ксилол	55	[240]
м-Ксилол	4,6-диод-м-ксилол	77	[240]
п-Ксилол	2,5-диод-п-ксилол	65	[240]
Мезитилен	триодмезитилен	84	[240]
Дурол	диоддурол	52	[240]
Фенилциклопропан	4-иодфенилциклопропан	42	[242]
Дифенил	4,4'-диоддифенил	87	[240]
п-Терфенил	4,4'-диод-п-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]
Метилловый эфир флуорен-9-карбоновой кислоты	метилловый эфир 2,7-диодфлуорен-9-карбоновой кислоты	52	[240]
Дифениленоксид	2,7-диоддифениленоксид	59	[170]
о-Карборан	9-иод-о-карборан	72	[241]
о-Карборан	9,12-диод-о-карборан	74	[241]
м-Карборан	9-иод-м-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-Метоксibenзойная кислота	3-бром-4-метоксibenзойная 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 ИОНИРОВАНИЯ 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:



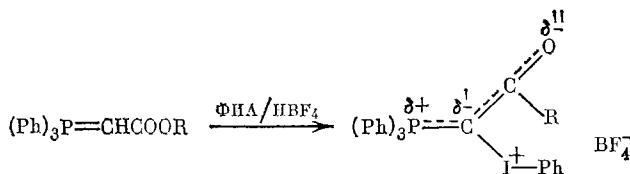
M=Li, Na; Э=C, N

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

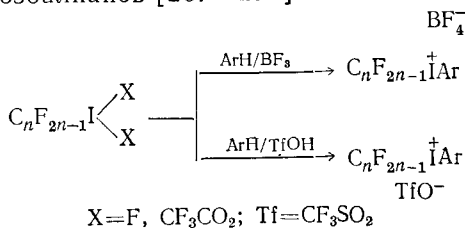
⁶ Согласно данным [262], атомы хлора в молекуле фенилидозохлорида полностью эквивалентны, что не дает никаких оснований использовать для арилидозохлоридов встречающееся в некоторых работах название «хлориды арилидония».

⁷ Реакции иодонирования и I-илидирования.

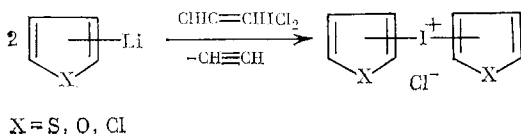
in situ, окисляя арилиодиды [263, 264]. При действии ФИА на фосфоний-илид в присутствии HBF_4 получается двойная иодониевая соль [265] (см. также [266]):



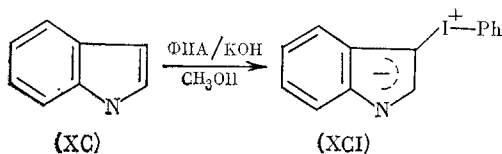
Весьма полезными йодонирующими реагентами оказались производные перфторйодозалканов [267—272]:



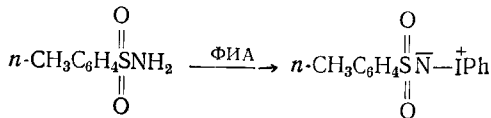
Уникальным иодонирующим агентом является ФИОТ [163, 273—276], который в нейтральных условиях может конденсироваться с триметилсилильными производными фурана, образуя фурилфенилиодониевые соли [274]. Удобным реагентом для синтеза гетероциклических иодониевых солей служит *транс*-хлорвинилиодозохлорид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



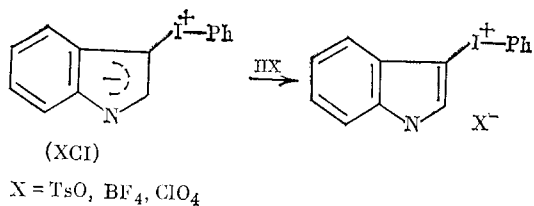
Реакция ФИА с индолом (ХС) приводит к образованию илида со связью углерод — иод (ХСІ) [280]:



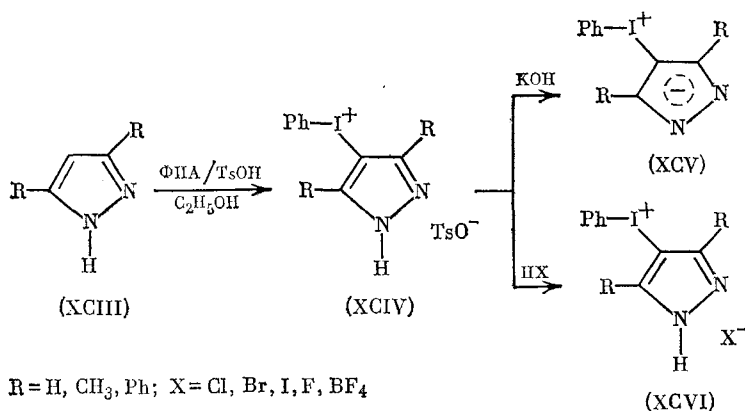
При взаимодействии ФИА с *n*-толуолсульфонамидом получается илрид со связью азот — иод [281]:



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



Иодониевые соли (XCIV), получаемые из пиразолов (XCIII), образуют иодониевые илиды (XCV) или новые иодониевые соли (XCVI) [282]:

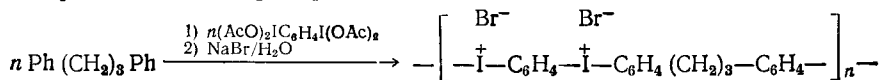


VIII. ПОЛИМЕРЫ С ТРЕХВАЛЕНТНЫМ ИОДОМ

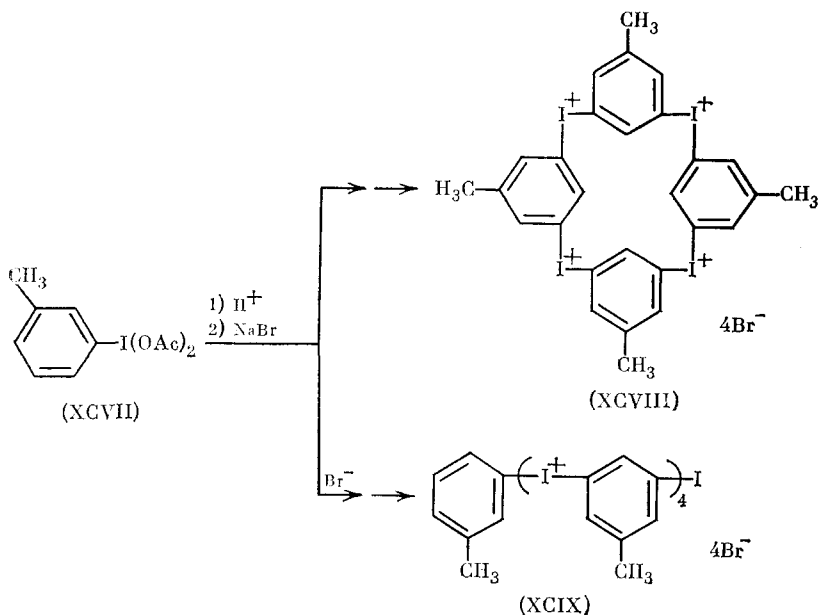
Все эти полимеры можно условно разбить на две группы. К первой относятся те, в молекулах которых трехвалентный атом иода служит для связи отдельных мономерных единиц, а ко второй — те, в которых мономерные звенья соединены посредством других атомов, а поливалентный атом иода входит в состав макромолекулы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

Конденсация иодозобензола с янтарным ангидридом, ФИА с адипиновой кислотой и фенилиодозохлорида с серебряной солью себаценовой 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.

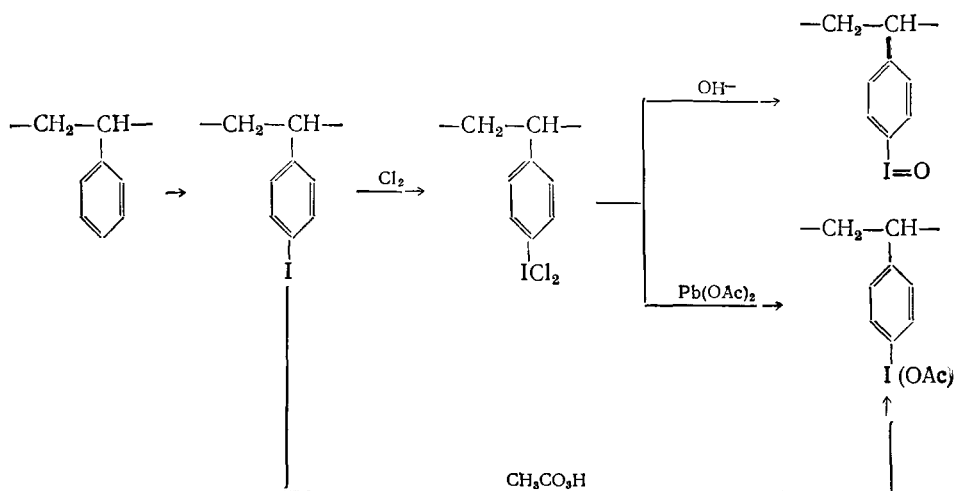
Синтезированы полимеры, в которых мономерные звенья связаны группировками $-\text{I}^+-$ [284]:



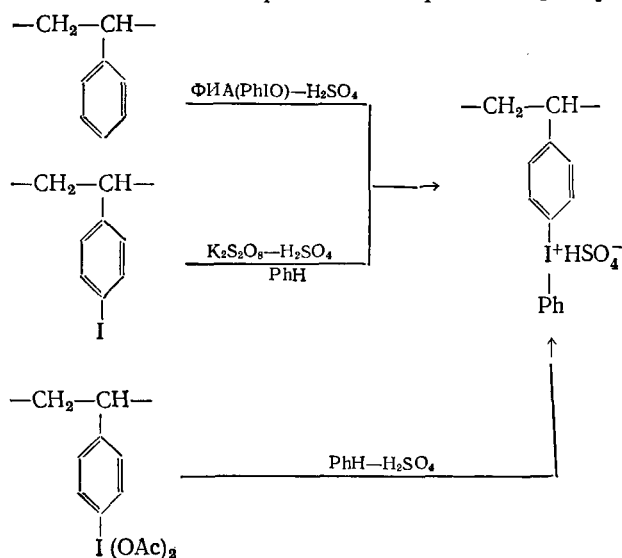
m-Толилиодозоацетат (XCVII) в серной кислоте образует циклические или линейные тетрамерные иодониевые ионы (XCVIII), (XCIX) [284]:



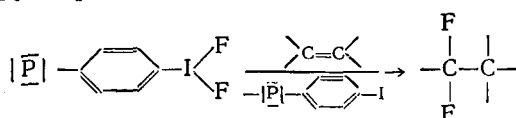
Известен ряд полимеров с поливалентным иодом, приготовленных на основе как линейного, так и сшитого полимера [285—296]. Линейный полистирол можно проиодировать в присутствии окислителей $P_2O_5-H_2SO_4$, $HIO_3-H_2SO_4$ при нагревании в нитробензоле [288, 289] или в присутствии ФИТФА при комнатной температуре 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]:

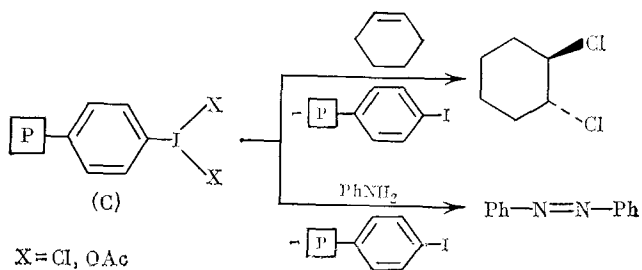


Иодированный сшитый сополимер дивинилбензола со стиролом при обработке дифторидом ксенона образует полимерный реагент с иодозофторидными группировками, фторирующий олефины при комнатной температуре с перегруппировкой [292].

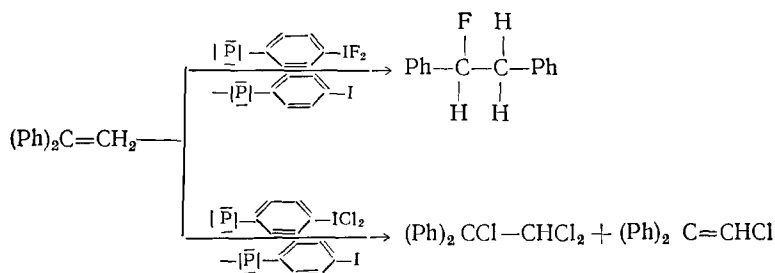


Отработанный полимер отделяется от продуктов реакции простым фильтрованием и после регенерации может быть использован повторно [292].

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

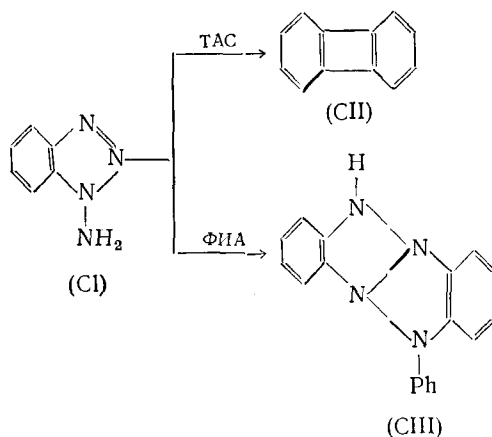


Реакция 1,1-дифенилэтилена с полимерными реагентами на основе сшитого иодополистирола приводит к различным галогенпроизводным [294]:

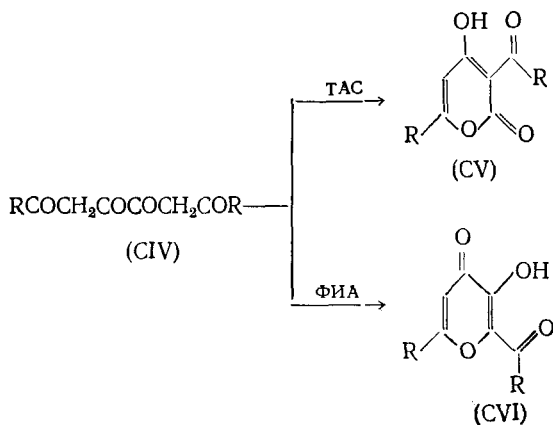


IX. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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-аминобензотриазола (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]:

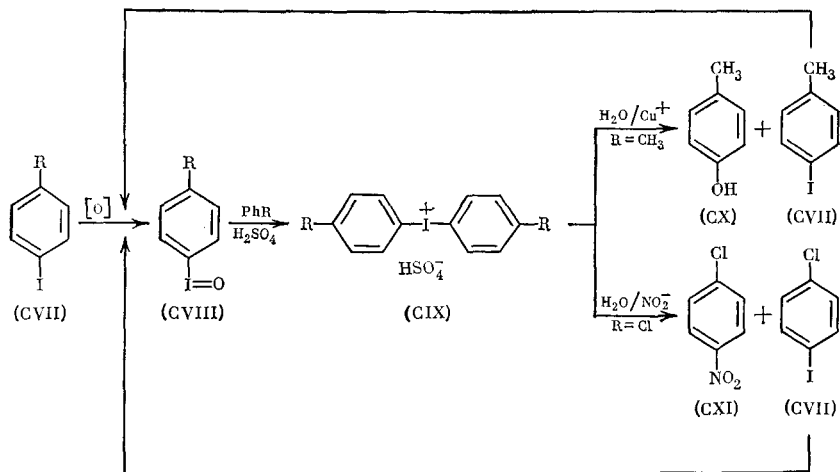


Учитывая определенное сходство между ТАС и ФИА в реакциях окисления, следует отметить одно принципиальное различие между этими реагентами. Продуктами их восстановления являются в первом случае диацетат свинца, во втором — иodobензол, и в препаративном отношении на сегодняшний день существует определенное преимущество в определении органических продуктов окисления от диацетата свинца, нежели от иodobензола. 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 алкенам 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., Tappoport Z. Chichester: Wiley, 1983, ch. 25.
8. Varvoglis 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. Varvoglis 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 подароматических 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., Karniol 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., Ягупольский 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., Ягупольский 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., Varvoglis 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., Varvoglis A. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1983, p. 1999.
47. Зефиоров 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. Зефиоров Н. С., Жданкин В. В., Козьмин А. С. Там же, 1982, с. 1676.
52. Зефиоров 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. Takata T., Tajima R., Ando W. Phosphorus and Sulfur, 1983, v. 16, p. 67.
67. Thiele J., Haack H. Lieb. Ann. Chem., 1909, B. 369, S. 131.
68. Несмеянов А. Н., Фрейдлих П. 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., Kaleya 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., Barbiery 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. Кареле 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., Райда 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. Gregoric A., Zupan M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1976, v. 50, p. 517.
125. Gregoric A., Zupan M. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1977, p. 1446.
126. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии, т. 2. Органическая химия, полутом I, М.: Изд-во ВИНТИ, 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., Макаренченко С. С., Москальчук А. Н., Глушкова 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. Naae D. G., Gougoutas 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., Varvoglis A. Synthesis, 1975, p. 445.
152. Spyroudis S., Varvoglis 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. Меркушева 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 полиэдранов». Волгоград, 1976, с. 52.
169. Hadjiraglou L., Spyroudis S., Varvoglis 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. Kappe Th., Korbuly G., Stadlbauer W. Chem. Ber., 1978, B. 111, S. 3857.
176. Spyroudis S., Varvoglis 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., Varvoglis A. Chimika Chronika. New Series, 1981, v. 10, p. 323.
184. Spyroudis S., Varvoglis A. Chem. Commun., 1979, p. 615.
185. Spyroudis S., Varvoglis 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., Карпицкая 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. Podolosev 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. 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., Iitaka Y. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 3524.
209. Spyroudis S., Varvoglis A. Chimika Chronika. New Series, 1982, v. 11, p. 173.
210. Spyroudis S., Varvoglis A. Synthesis, 1976, p. 837.
211. Narasimhabharathi 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., Varvoglis 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. Podolosev B. D., Bogdanov B. Bull. Soc. chim. Beograd, 1981, v. 46, p. 11.
223. Podolosev 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. Кашик А. Н., Тульчинский М. Л., Бумагин Н. А., Белецкая И. П., Реутов 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., Dörnbrack S. Pharmazie, 1974, B. 29, S. 573.
230. Criegee K. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 173.
231. Vaidyanathan K., Venkatasubramanian N. Indian J. Chem., 1973, v. 11, p. 1146.
232. Bregant N., Matijevic J., Sirola I., Balenovic K. Bull. sci. Cons. Acad. sci. arts RSF Yougosl. 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., Большакова Т. М. А. с. СССР 827471. (1981); Б. И. 1981, № 17, с. 87.
244. Gallos J., Varvoglis A. J. Chem. Res., S, 1982, p. 150.
245. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н., Козай Т. И., Глушкова В. В. Журн. орган. химии, 1972, т. 8, с. 436.
246. Зефиоров 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. наук, 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. A. 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., Кортюг 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., Ванас 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., Трейгуге Л. Э., Калнинь С. В., Гринберга И. П., Нейланд О. Я. Химия гетероцикл. соед., 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 гетероцикл. соед., 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. Commun., 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. Commun., 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.

Томский государственный педагогический
институт им. Ленинского комсомола