

Алкенилиодониевые соли

Н.Ш.Пиркулиев, В.К.Брель, Н.С.Зефиров

Институт физиологически активных веществ Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской области, факс (095)913–2113

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

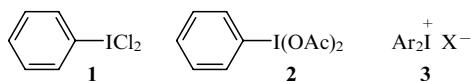
Проанализированы и обобщены новые данные по синтезу и химическим превращениям алкенилиодониевых солей. Библиография — 146 ссылок.

Оглавление

I. Введение	118
II. Методы получения алкенилиодониевых солей	119
III. Химические свойства алкенилиодониевых солей	125
IV. Заключение	132

I. Введение

Первый пример синтеза трехкоординированного иода, содержащего по крайней мере одну связь иод—углерод, был впервые описан немецким химиком Вильгеродтом в 1886 г.¹ Вслед за (дихлор- λ^3 -иоданил)бензолом[†] (**1**), полученным хлорированием иодбензола, Вильгеродтом вскоре были синтезированы (диacetокси- λ^3 -иоданил)бензол (**2**) и другие органические производные три- и поликоординированного иода. К 1914 г., когда Вильгеродт опубликовал исчерпывающую монографию² по химии гипервалентного иода, в которой суммировал результаты по синтезу органических производных иода(III) и иода(V), было известно уже около 500 таких соединений. Подробнее всего к этому времени были изучены соли диарилиодония **3**.



Химия органических соединений поливалентного иода периодически освещалась в обзورах (см., например,^{3–5}), однако она развивалась настолько бурно, что в настоящее

время невозможно рассмотреть все ее аспекты в рамках одной журнальной публикации.

Имеется краткий обзор⁶ по иодониевым солям; они рассматриваются в монографии⁷ в главе, посвященной органическим соединениям поливалентного иода. Химия диацилоксиодиларенов отображена в обзоре⁸, их применение в качестве окислителей описано в монографии⁹. Использованию соединений поливалентного иода (главным образом органических) в органическом синтезе посвящен обзор¹⁰. Интересные данные по химии иодониевых солей можно найти в сборнике «Проблемы органической химии»^{11,12}, а сведения по химии диацилоксиодиларенов — в книгах^{13,14}; производные иодозиларенов обсуждены в обзоре¹⁵.

В современной органической химии органические производные три- и поликоординированного иода являются широко используемыми реагентами. Области синтетического применения соединений поливалентного иода определяются их структурными особенностями, в частности числом органических лигандов у атома иода,^{4,7} электроотрицательностью и нуклеофильностью гетероатомных лигандов.

Соединения поливалентного иода можно разделить на несколько групп. К первой относятся соединения с одним углеродным лигандом (RIX_2 и RIX_4): [гидроксий(сульфонилокси)- λ^3 -иоданил]арены, периодинаны, замещенные бензо-иодоксолы и азиды трехвалентного иода.^{8,10,16–30} Их используют для селективного окисления различных органических субстратов. Вторая группа соединений поливалентного иода включает иодониевые соли $R_2I^+X^-$, которые содержат два углеродных лиганда.^{8,10,16–30} Иодониевые соли не проявляют сильных окислительных свойств, и в основном используются для трансформации одного углеродсодержащего лиганда в нуклеофильный субстрат.

В зависимости от природы лиганда R иодониевые соли могут быть разделены на следующие классы: соли алкилиодония, полифторалкилиодония, алкенил- и алкинилиодония. Алкилиодониевые соли — $Alk_2I^+X^-$ или $Alk(Ph)I^+X^-$ — в

Н.Ш.Пиркулиев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии соединений фтора ИФАВ РАН. Телефон: (095)939–5155, e-mail: prnmsh@chem.org.msu.su
Область научных интересов: синтез и свойства соединений гипервалентного иода и ксенона.

В.К.Брель. Доктор химических наук, заведующий той же лабораторией. Телефон: (095)524–5062, e-mail: brel@ipac.ac.ru
Область научных интересов: синтез и изучение реакционной способности непредельных элементоорганических соединений.

Н.С.Зефиров. Академик, директор ИФАВ РАН, заведующий кафедрой органической химии Химического факультета МГУ. Телефоны: (095)939–1620, (095)524–5062.

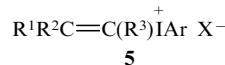
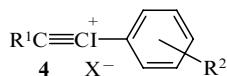
Область научных интересов: органический синтез, математическое моделирование химических реакций, синтез и свойства соединений гипервалентного иода и ксенона.

Дата поступления 8 октября 1999 г.

[†] Здесь и далее мы используем номенклатуру в соответствии с рекомендациями IUPAC от 1993 г. В дальнейшем обозначение λ^3 может быть опущено.

основном нестабильны, за исключением некоторых,³¹ и поэтому не нашли широкого применения в органическом синтезе. В то же время полифторалкилиодониевые соли $R_f(Ph)I^+X^-$ стабильны и являются эффективными электрофильными полифторалкилирующими реагентами.³² Соединения трикоординированного иода с тремя органическими лигандами, как правило, неустойчивы при комнатной температуре (известно лишь несколько стабильных соединений этого класса^{33–35}).

Производные **4**, содержащие алкинильную группу в качестве одного из органических заместителей, до недавнего времени оставались неизвестными. Химия алкенилиодониевых солей **5** активно начала развиваться в последние годы, хотя первый представитель этого класса соединений описан еще в 1914 г.²



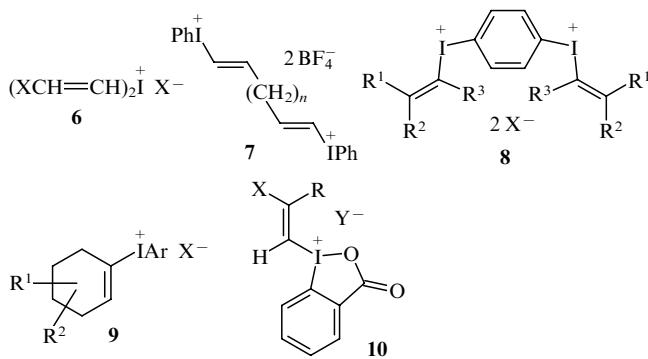
К настоящему времени синтетические аспекты химии алкенилиодониевых солей хорошо разработаны и обсуждены, например, в монографиях^{36–38} и в обзорах^{25, 39, 40}. В одном из разделов обзора²⁵ обсуждается химия алкенилиодониевых солей. Она бегло рассмотрена в обзоре⁴¹, посвященном органическим соединениям поливалентного иода. Однако новые и важные результаты, полученные в этой области в последние годы, заслуживают обобщения.

Целью настоящего обзора является систематизация и анализ литературных данных, опубликованных в основном в течение последних 10–15 лет, по синтезу и свойствам алкенилиодониевых солей. Более ранние публикации цитируются лишь в той мере, в которой они необходимы для понимания существа обсуждаемых проблем.

II. Методы получения алкенилиодониевых солей

В последние десятилетия интерес к алкенилиодониевым солям резко возрос. Синтезированы алкенилиодониевые соли, содержащие у двойной связи не только алкильные группы, но и другие заместители — арильные, трифлатные, мезилатные и т.д. Продемонстрирована перспективность их использования в органическом синтезе в качестве полу-продуктов.

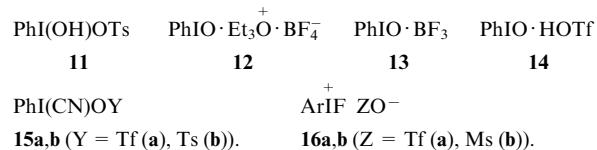
В настоящее время известны следующие структурные типы алкенилиодониевых солей: соли, содержащие одну (**5**) или две (**6–8**) алкинильные группы, а также циклические алкенилиодониевые соли типа **9, 10**.



Некоторые методы синтеза алкенилиодониевых солей рассмотрены в обзоре⁷. Следует отметить, что до недавнего времени не было удобного способа их получения. В настоящее время разработаны разнообразные методы получения алкенилиодониевых солей, которые, однако, не освещены в обзорах^{25, 41}. В связи с этим в данном разделе мы системати-

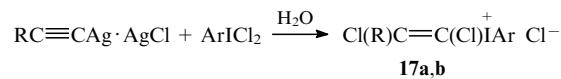
зировали литературные данные по способам синтеза алкенилиодониевых соединений.

Синтез этих соединений базируется на использовании электрофильных λ^3 -иоданов. Среди соединений поливалентного иода ключевыми реагентами являются реагент Козера **11**, комплексы иодозилбензола **12, 13**, алкинилиодониевые соли **4**, комплекс иодозилбензола с трифторметансульфоновой кислотой **14**, трифлат и тозилат гидрокси(циано)- λ^3 -иоданилбензола (**15a,b**), сульфонаты гидрокси(фтор)- λ^3 -иоданиларенов **16a,b**.



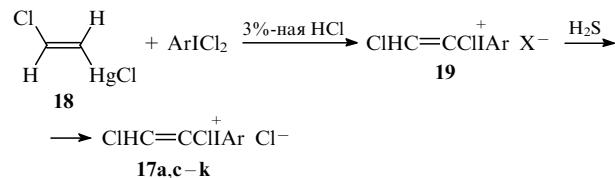
1. Синтезы на основе дихлор- λ^3 -иоданилбензола и дихлор- λ^3 -иоданилалканов

Ранние методы синтеза алкенилиодониевых солей основаны на реакциях металлоорганических производных ацетилена с дихлориоданиларенами. Таким способом были синтезированы алкенилиодониевые соли **17a,b**.² Однако в целом этот метод неэффективен и имеет ряд ограничений.



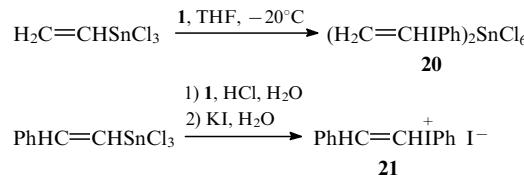
R = H, Ar = Ph (**17a**); R = Me, Ar = C₆H₄Me-2 (**17b**).

Позже было предложено^{42–44} синтезировать алкенилиодониевые соли реакцией ртутьорганических производных алканов с (дихлориоданил)аренами. В частности, обработка *транс*-хлорвинилмеркурхлорида (**18**) различными дихлориоданиларенами в разбавленной соляной кислоте приводит к меркуратам винил(арил)иодония **19** с выходами 5–53%. Последние могут быть превращены в соответствующие хлориды виниларилиодония **17a,c–k** при взаимодействии с сероводородом.



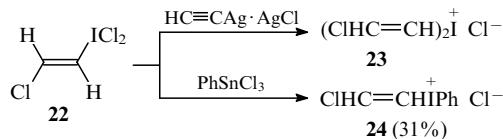
Ar = Ph (**a**), 2-MeC₆H₄ (**c**), 3-MeC₆H₄ (**d**), 4-MeC₆H₄ (**e**), 2-ClC₆H₄ (**f**), 3-ClC₆H₄ (**g**), 4-C₆H₄ (**h**), 2-MeOC₆H₄ (**i**), 4-MeOC₆H₄ (**j**), 3-NO₂C₆H₄ (**k**); X = Cl⁺·HgCl₂, Cl⁺·2HgCl₂.

Взаимодействие трихлорида винилсттанна или стирилсттанна с дихлориоданилбензолом (**1**) приводит к алкенилиодониевым солям **20** или **21**.^{45, 46}

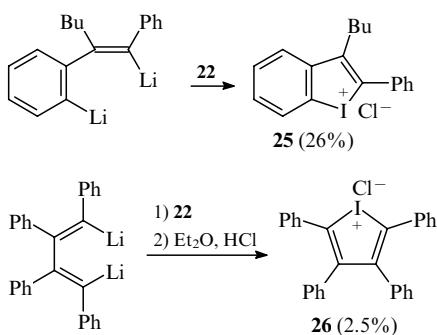


1-Дихлориоданил-2-хлорэтилен **22** был впервые синтезирован при взаимодействии *транс*-хлоридэтапена с хлором.⁴⁷ Позже⁴⁸ соединение **22** было получено с высоким выходом при реакции ацетилена с трихлоридом иода. Соединение **22** нестабильно при комнатной температуре, но может хранится при температуре ниже –20°C в течение 2 мес. без видимых изменений. Этот реагент применяют для

синтеза алкенилиодониевых солей. Например, при его взаимодействии с серебряной солью ацетилена или трихлоридом фенилстанина получаются соединения **23** и **24**.⁴⁶



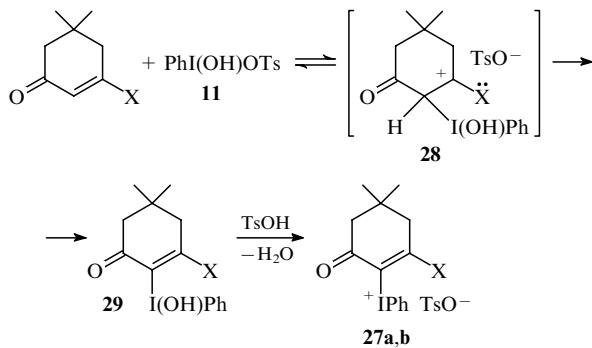
Из 1-дихлориодинил-2-иодэтилена вместо винилиодониевой соли типа **24** образуется хлорид дифенилиодония с выходом 50%.⁴³ Реакцией соединения **22** с литийорганическими производными получены циклические иодониевые соли **25** и **26**.⁴⁹



Следует отметить, что взаимодействие эквивалентного количества виниллития с дихлориодинилбензолом в ТГФ при -70°C приводит к хлориду дифенилиодония с низким выходом (5%).⁴⁹

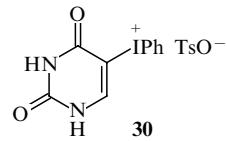
2. Синтезы на основе тозилата дигидрокси- λ^3 -иоданилбензола

Доступность производных иоданиларенов, стабильность при хранении и хорошая растворимость позволяют использовать их в синтезе солей алкенилиодония. При реакции тозилата дигидрокси- λ^3 -иоданилбензола (**11**) с 3-амино- и 3-этокси-5,5-диметилциклогекс-2-еноном в хлороформе образуются винилиодониевые соли **27a,b** с выходами 87 и 40% соответственно.⁵⁰ Предполагаемый механизм этой реакции включает первоначальную атаку иона гидрокси(фенил)иодония на двойную связь, депротонирование образующегося при этом интермедиата **28** и метатезис гидроксида винил(арил)иодония **29** с *n*-толуолсульфокислотой.

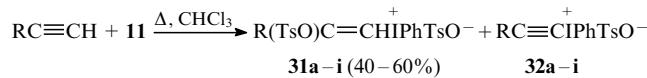


$X = \text{NH}_2$ (**a**), OEt (**b**).

При конденсации урацила с диацетоксиоданилбензолом в диметилформамиде в присутствии $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ образуется соединение **30** с выходом 78%.⁵¹ По-видимому, в данном случае реакция протекает через стадию образования тозилата **11**.



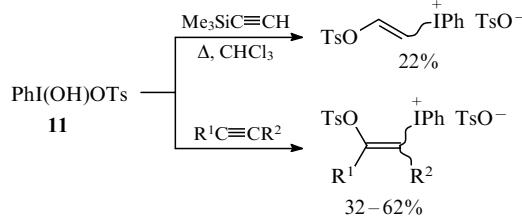
Более общим и простым методом синтеза тозилатов [β -тозилокси]винилиодония **31** является взаимодействие тозилата дигидроксиоданилбензола (**11**) с терминалльными ацетиленами.⁵²⁻⁵⁶



$R = \text{Pr}^n$ (**a**), Bu^n (**b**), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (**c**), Pr^i (**d**), $\text{sec-C}_4\text{H}_9$ (**e**), Bu^i (**f**), $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$ (**g**), Bu^t (**h**), Ph (**i**).

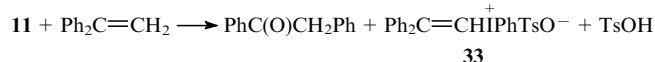
В зависимости от природы заместителя в терминалльном ацетилене образуются либо алкенил-, либо алкинилиодониевые соли, либо их смесь.⁵⁴ Так, пент-1-ин реагирует с образованием исключительно алкенилиодониевой соли **31a** (58%), 3,3-диметилбут-1-ин дает тозилат алкинилиодония **32h** (74%), 3-метилбут-1-ин образует смесь алкенил- (**31d**) (11%) и алкинилиодониевых солей **32d** (15%). Между степенью разветвленности заместителя и направлением реакции наблюдается некоторая корреляция. Если заместитель более разветвлен, чем изопропильная группа (например, Bu^t , $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$), то образуются алкинилиодониевые соли. Из 3-метилбут-1-ина и 4-метилпент-1-ина, имеющих разветвление в β -положении, образуется смесь обеих солей.

Триметилсилилацетилен реагирует с соединением **11** с отщеплением триметилсилильной группы, давая тозилат фенил(2-тозилоксивинил)иодония.⁵⁴ Дизамещенные ацетилены при взаимодействии с соединением **11** дают винилиодониевые соли с выходами до 62%.⁵³

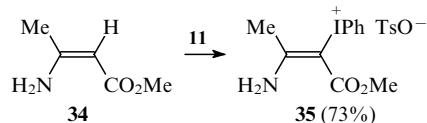


$R^1, R^2 = \text{Me}, \text{Bu}^n, n\text{-C}_5\text{H}_{11}, \text{Ph}$.

В работе⁵³ было исследовано взаимодействие соединения **11** с алканами. Среди продуктов реакции с 1,1-дифенилэтиленом обнаружена алкенилиодониевая соль **33** (выход 5%).



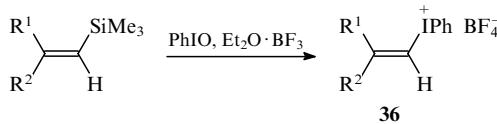
При реакции 3-аминоокротоната **34** с тозилатом **11** при 20°C тозилат [2-амино-1-метоксикарбонил-(*E*)-проп-1-енил]-фенилиодония (**35**) является основным продуктом.⁵⁷



3. Синтезы на основе иодозилбензола в присутствии кислот Льюиса

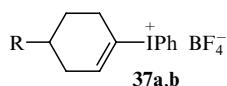
Первый общий метод синтеза алкенилиодониевых солей был предложен в середине 1980-х годов.^{58,59} Он основан на реакции силилированных производных алkenов с иодозилбензолом в присутствии кислот Льюиса. Реакция в присутствии эфирата трехфтористого бора приводит к стереоселективному образованию тетрафтороборатов алкенилиодония

36 с высокими выходами. Универсальность этого метода была продемонстрирована получением широкого круга алкенилиодониевых солей. Выходы продуктов реакций достигают 89%.



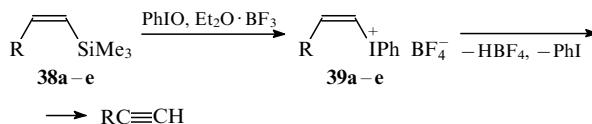
$R^1 = H, Me, n\text{-}C_8H_{17}, Ph(CH_2)_2; R^2 = H, Me, n\text{-}C_8H_{17}, Ph, PhCH_2, Ph(CH_2)_2, p\text{-BrC}_6H_4OCH_2, p\text{-ClC}_6H_4(CH_2)_2$.

Этим методом синтезированы циклические алкенилиодониевые соли — тетрафторбораты 4-R-циклогекс-1-енил(фенил)иодония **37a,b**.^{58,59}



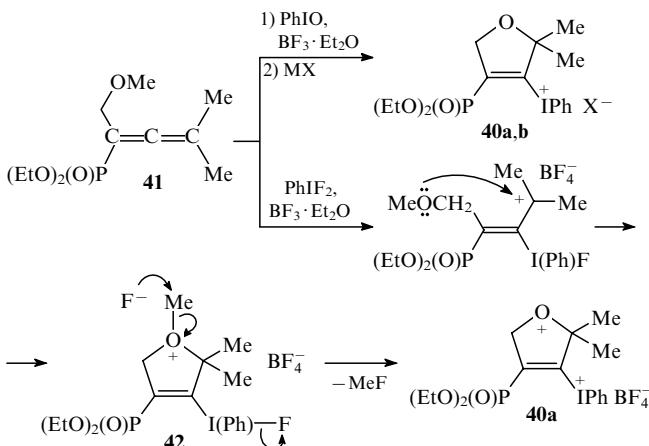
$R = H$ (**a**), Bu^t (**b**).

При взаимодействии 1-триметилсилилдец-1-ена с иодозилбензолом в присутствии эфира трехфтористого бора образуется дец-1-ин.^{60,61} С помощью ЯМР-спектроскопии установлено, что в реакции алкена **38a** интермедиатом является нестабильная алкенил(фенил)иодониевая соль **39a**.⁵⁸ Обработка солей **39a–e** водным раствором $KClO_4$ позволила синтезировать и охарактеризовать (*Z*)-алкенилиодониевые соли **39a–e** в виде стабильных перхлоратов.⁶¹



$R = n\text{-}C_8H_{17}$ (**a**), $Me_2CH(CH_2)_4$ (**b**), $cyclo\text{-}C_5H_9CH_2$ (**c**), Ph (**d**), $Ph(CH_2)_3$ (**e**).

Для синтеза алкенилиодониевых солей было использовано электрофильтное присоединение комплекса $PhIO$ с $BF_3 \cdot Et_2O$ к алленам. Так, соль **40a** получена при взаимодействии диэтилового эфира 1-метокси-4-метилпента-2,3-диенил-2-фосфоновой кислоты (**41**) с двумя эквивалентами иодозилбензола в присутствии эфира трехфтористого бора.⁶² Соответствующий перхлорат **40b** был получен с выходом 48% при обработке реакционной смеси насыщенным водным раствором $LiClO_4$. Соль **40** образуется также при взаимодействии аллена **41** с системой $PhIF_2 - BF_3 \cdot Et_2O$.⁶²

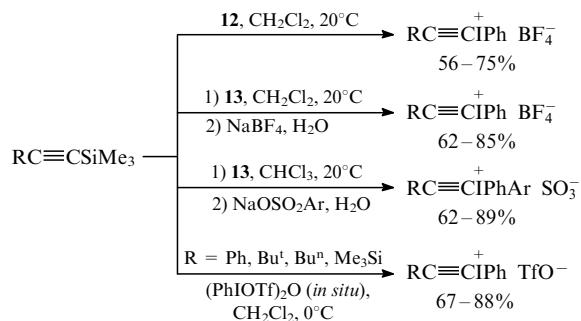


$X = BF_4$ (**a**), ClO_4 (**b**).

Необычное направление этой реакции объясняется тем, что электрофильтный фрагмент $I(Ph)F$ в интермедиате **42**

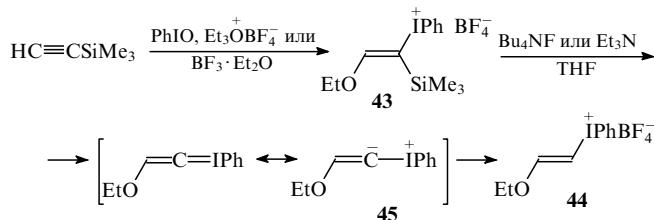
имеет *Z*-ориентацию по отношению к фосфорильной группе. Во всех определенных ранее структурах,^{63–71} полученных в результате электрофильтного присоединения к алленилфосфонатам, наблюдается преимущественно *E*-ориентация заместителей при двойной связи, что приводит к образованию оксафосфоленов.

Взаимодействие алкинитриметилсиланов с иодозилбензолом в присутствии BF_3 или $Et_3O^+ \cdot BF_4^-$ приводит к алкенилиодониевым соединениям.^{72–77}

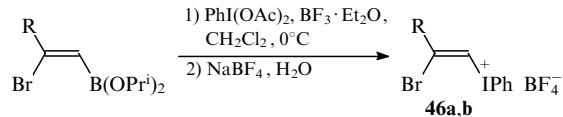


$R = Ph, PhCH_2, PhCH_2CH_2, n\text{-}C_8H_{17}, cyclo\text{-}C_6H_{11};$
 $Ar = 4\text{-MeC}_6H_4, 4\text{-NO}_2C_6H_4$.

Присоединение $PhIO$ к триметилсилилацетилену в присутствии тетрафторбората триэтилоксония или эфира трехфтористого бора проходит с образованием тетрафторбората (*E*)-(1-триметилсилил-2-этоксивинил)фенилиодония с выходом 68%.⁷⁸ Обработка соединения **43** фторидом тетра-*n*-бутиламмония или триэтиламмином приводит к винилиодониевой соли **44**. Полагают,⁷⁸ что реакция протекает через промежуточное образование илида **45**.



Описан⁷⁹ стереоселективный способ получения алкенилиодониевых солей из борных кислот или их эфиров. Реакция (*Z*)-(диизопропокси)-2-бромвинилборанов с диацетокси-иоданилбензолом в дихлорметане при 0°C в атмосфере азота с последующим обменом аниона приводит к тетрафторборатам (*Z*)-винил(фенил)иодония. Наряду с иодониевой солью **46b** в этой реакции образуются (*Z*)-2-бромдец-2-еналь (9%), 2,2-дигромдценаль (3%) и (*Z*)-1,2-дигромдцен-1-ен (5%). Если реакцию проводить в присутствии эфира трехфтористого бора, выход алкенилиодониевой соли увеличивается до 85%.



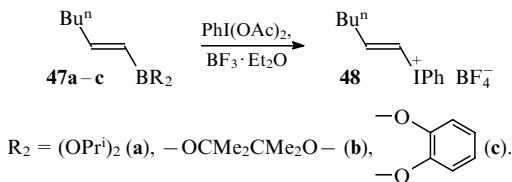
$R = Bu^n$ (**a**), $n\text{-}C_8H_{17}$ (**b**).

Выход солей **46** зависит также от природы растворителя: в дихлорметане, бензole, этилацетате и метаноле выход выше (> 80%), чем в ацетонитриле или диэтиловом эфире.

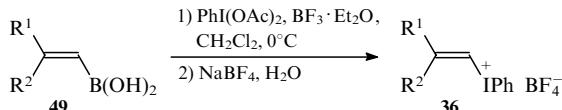
С другими производными $I(III)$ — $PhIO$ в присутствии эфира трехфтористого бора и тозилатом дигидрокси-иоданилбензола (**11**) или $PhI(OCOCF_3)_2$ — алкосибораны также образуют алкенилиодониевые соли.⁷⁹ При взаимодействии (*Z*)-(диизопропокси)-2-бромгекс-1-енилборана с бис(трифторацетокси)иоданилбензолом из реакционной

смеси помимо основного продукта был выделен трифторацетат [(*Z*)-2-бромгекс-1-енил]фенилиодония.

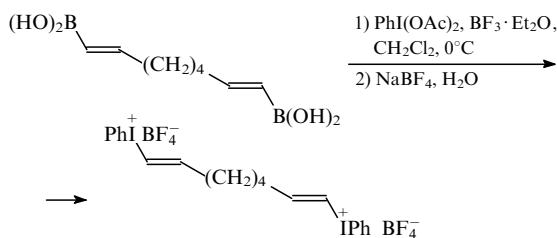
Взаимодействие (*E*)-(дизопропокси)гекс-1-енилборана (**47a**) с PhI(OAc)₂·BF₃·Et₂O приводит к стереоселективному образованию (*E*)-винилиодониевой соли **48** с выходом 47% и гексеналя в качестве побочного продукта (12%). Использование эфиров **47b** или **47c** не влияет на выход иодониевой соли.



Винилборные кислоты **49** реагируют с PhI(OAc)₂·BF₃·Et₂O в дихлорметане при 0°C в атмосфере азота с образованием винилиодониевых солей **36**.⁷⁹ Эта методика позволяет синтезировать из соответствующих винилборных кислот не толькоmono-, но и бис(винилиодониевые) соли.⁷⁹

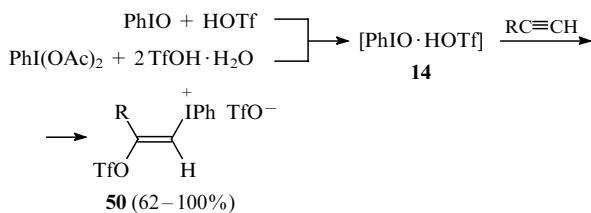


R¹ = n-C₄H₉, n-C₈H₁₇, Ph(CH₂)₃, Cl(CH₂)₃, NC(CH₂)₃, cyclo-C₅H₉CH₂, Me₂CH(CH₂)₂, Bu^t, Ph; R² = H, Me, Ph.



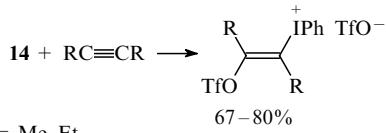
4. Синтезы, основанные на активации иодозилбензола трифторметансульфокислотой или ее производными

Еще одним методом синтеза алкенилиодониевых солей является взаимодействие с алкинами систем PhIO-HOTf (**14**), PhIO-Tf₂O или PhIO-Me₃SiOTf.⁸⁰⁻⁸² Эта реакция приводит к стереоселективному образованию (*E*)-алкенилиодониевых солей **50**. Комплекс **14** генерируют *in situ* из иодозилбензола и трифторметансульфокислоты при соотношении реагентов 1:1 или из диацетоксиоданилбензола и TfOH·H₂O при соотношении реагентов 1:2.



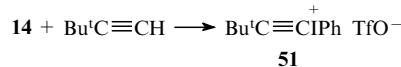
R = H, Prⁿ, Buⁿ, n-C₆H₁₃, Ph.

Комплекс **14** также стереоселективно реагирует с дизамещенными ацетиленами с образованием (*E*)-алкенилиодониевых солей.⁸²

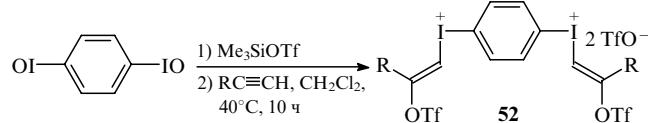


R = Me, Et.

Однако пространственно затрудненный 3,3-диметилбут-1-ин при реакции с PhIO-HOTf образует трифлат алкинил-иодония **51** с выходом 42%.⁸²

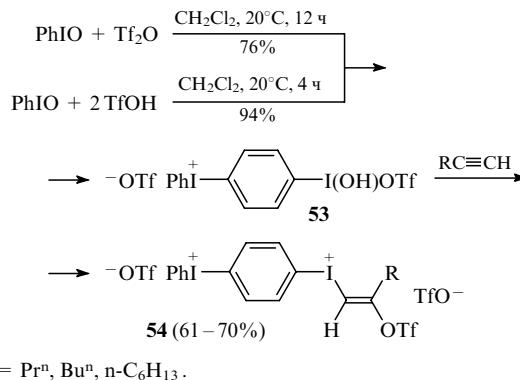


Активация бис(иодозил)бензола trimetilsilyl triflatом и последующая обработка соответствующими терминальными алкинами приводят к бис(алкинил)иодониевым солям **52** с выходами 50–66%.⁸³



R = H, Me, Et, Ph.

При взаимодействии иодозилбензола с двумя эквивалентами трифторметансульфокислоты или одним эквивалентом Tf₂O образуется бис(иодозо)производное **53**, которое активно реагирует с терминальными алкинами, давая соответствующие алкенилиодониевые соли **54** с *E*-конфигурацией заместителей.^{84,85}

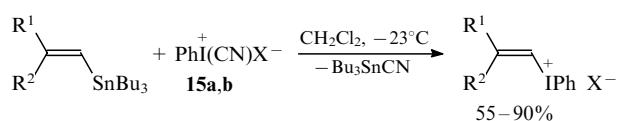


R = Prⁿ, Buⁿ, n-C₆H₁₃.

Следует отметить, что при взаимодействии реагента **53** с 1-trimethylsilylзамещенными алкинами происходит элиминирование trimetilsilyльной группы и образуются соответствующие mono(алкинил)иодониевые соли.⁸⁵

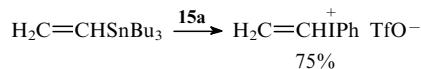
5. Синтезы на основе трифлата гидрокси(циано)-λ³-иоданилбензола

Более универсальным методом синтеза алкенилиодониевых солей, позволяющим в широких пределах варьировать заместители при двойной связи, является реакция сульфонатов гидрокси(циано)-λ³-иоданилбензола **15a,b** с оловозамещенными алканами.⁸⁶⁻⁸⁸



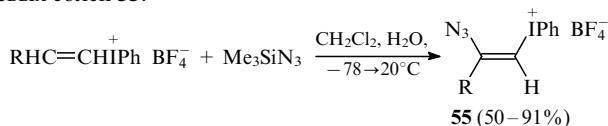
R¹, R² = Me, Buⁿ, Et, Ph; X = OTf (**a**), OTs (**b**).

Реакция протекает в мягких условиях и приводит к стереоселективному образованию алкенилиодониевых солей с хорошими выходами. Этим методом был синтезирован трифлат винил(фенил)иодония, исходя из винилтиробутилсттанна.⁸⁸



6. Синтезы на основе алкинилиодониевых солей

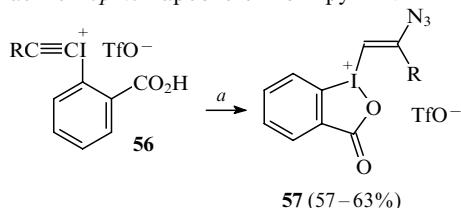
Реакция алкинилиодониевых солей с нуклеофилами в протонных растворителях является удобным подходом к стереоселективному синтезу (*Z*)- β -функционализированных алкинилиодониевых солей. Соотношение продуктов реакций замещения и присоединения зависит от природы противоиона и нуклеофила. При использовании триметилсилилазида в качестве нуклеофила (в присутствии воды) продукт присоединения образуется с высоким выходом, и эту реакцию используют для получения (*Z*)-(β-азидоалкенил)иодониевых солей **55**.⁸⁹



R = Me, Bu^t, n-C₈H₁₇, cyclo-C₅H₉CH₂.

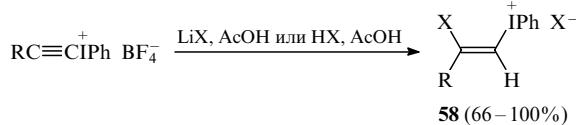
Однако обработка азидом натрия алкинилиодониевых тозилатов в присутствии метанола приводит к соответствующим тозилатам (*Z*)-(β-азидоалкенил)иодония с относительно низким выходом.⁹⁰

При обработке алкинилиодониевых солей **56** азидом натрия в присутствии краун-эфира 18-C-6 получены (*E*)-(β-азидовинил)изобензоиодафуреноны **57**.⁹¹ Необычный путь присоединения в этом случае можно объяснить внутримолекулярным переносом водорода и последующей циклизацией с участием *ортого*-карбоксильной группы.



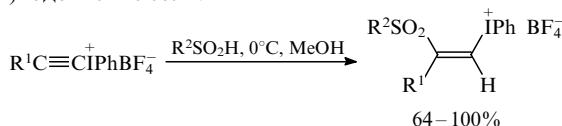
R = Buⁿ, n-C₆H₁₃, n-C₈H₁₇, n-C₁₀H₂₁;
a) NaN₃, 18-C-6, CH₂Cl₂, -80 → 20°C.

Осуществлен также стереоселективный синтез (*Z*)-(β-галогенвинил)иодониевых солей **58** взаимодействием тетрафторборатов алкинилиодония с галогенид-анионами в кислой среде.^{92,93} Фторид-анион в этих условиях не реагирует, а присоединение иодид-аниона приводит к сложной смеси продуктов, по-видимому, из-за низкой стабильности первоначальных продуктов присоединения.⁹² (*Z*)-(β-Галогенвинил)иодониевые соли (**58**) являются полезными интермедиатами для генерирования галогеналкилиденкарбенов.⁹³



R = PhCH₂, PhCH₂CH₂, Bu^t, n-C₈H₁₇, cyclo-C₅H₉CH₂; X = Cl, Br.

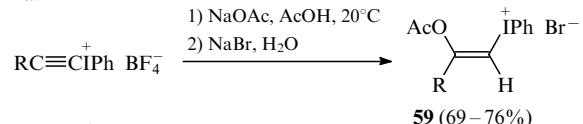
При сопряженном присоединении сульфиновых кислот в метаноле стереоселективно образуется (*Z*)-(β-сульфонилвинил)иодониевые соли.^{94,95}



R¹ = Me, Ph(CH₂)₃, n-C₈H₁₇, cyclo-C₅H₉CH₂, HO(CH₂)₂, cyclo-C₆H₁₁(CH₂)₂; R² = Ph, 4-NO₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, Buⁿ.

Недавно⁹⁶ аналогичный подход был применен для синтеза бромидов (*Z*)-(β-ацетоксивинил)фенилиодония **59**.

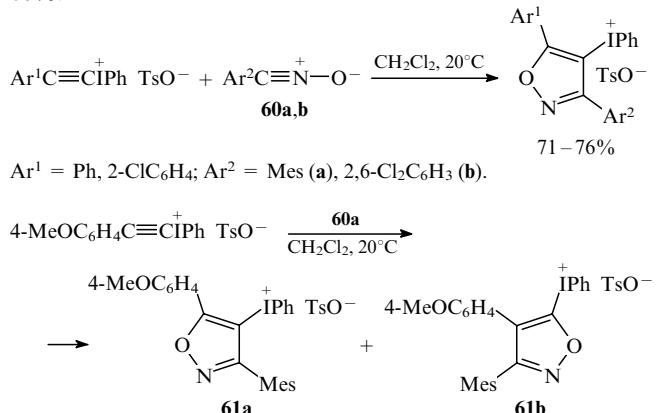
Последовательность реакций включает сопряженное присоединение к алкинилиодониевым солям ацетата натрия в уксусной кислоте и обмен анионов в водном растворе бромида натрия. Выход продуктов **59** зависит от количества ацетата натрия. Оптимальным является 0.1 экв. ацетата натрия; реакция с использованием больших количеств приводит к значительному снижению выхода целевого продукта.⁹⁶



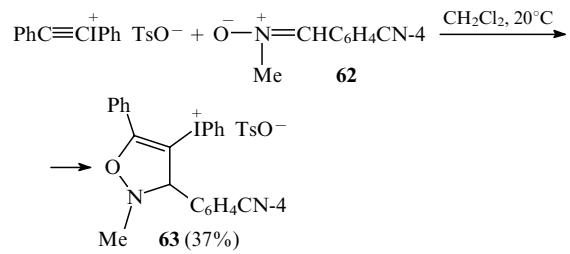
R = Me, Bu^t, n-C₈H₁₇.

Алкинилиодониевые соли представляют собой активированные электронодефицитные алкены с сильно поляризованной тройной связью. Благодаря дипольарной структуре они могут быть использованы как диполярофилы в различных реакциях дипольарного циклоприсоединения. Это открывает путь к синтезу различных алкинилиодониевых солей.

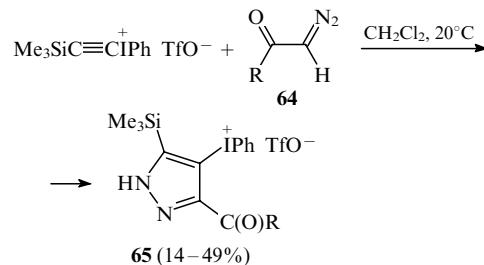
Так, реакция тозилатов (арилэтинил)иодония с нитрилоксидами **60a,b** приводит к циклоаддуктам с высокими выходами.⁹⁷ В аналогичных условиях реакция тозилата [(4-метоксифенил)этинил]иодония приводит к смеси двух изомерных аддуктов **61a** и **61b** в соотношении 1 : 1 с общим выходом 60%.⁹⁷



Нитрон **62** реагирует с тозилатом (фенилэтинил)иодония, давая аддукт **63**.⁹⁷

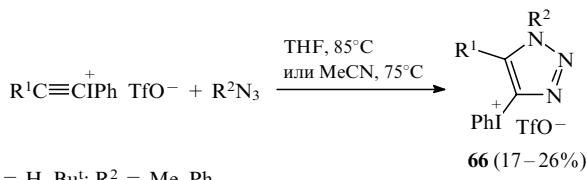


Диазокарбонильные соединения **64** вступают в реакцию циклоприсоединения с трифлатом (2-триметилсилилэтинил)фенилиодония, образуя соответствующие аддукты **65**.⁹⁸



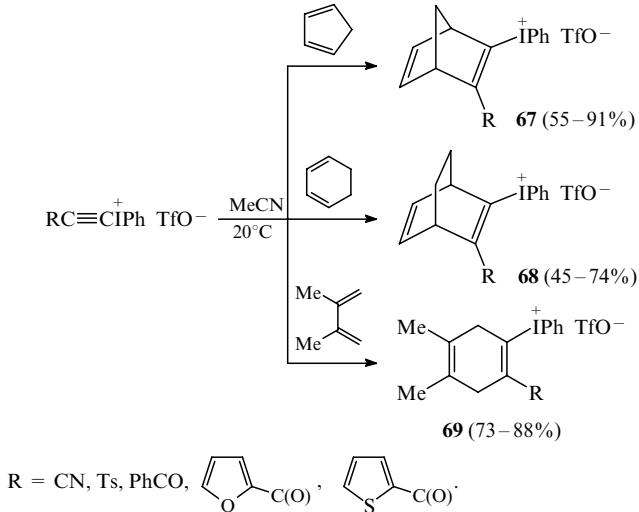
R = OMe, OEt, Ph, Bu^t.

Метил- и фенилазиды реагируют с трифлатами алкинил-иодония при нагревании в тетрагидрофуране или ацетонитриле, давая триазолилиодониевые соли **66**.⁹⁸

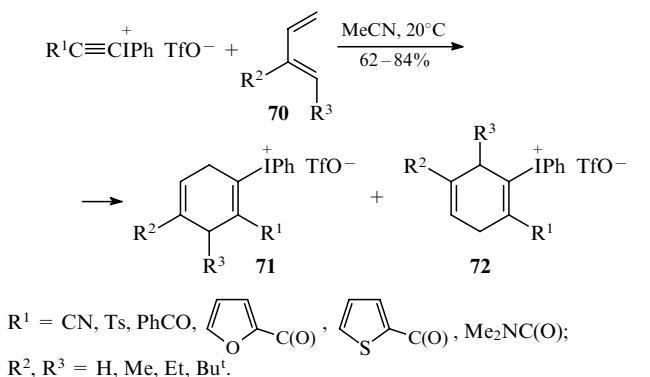


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Bu}^t; \text{R}^2 = \text{Me, Ph.}$

Алкинилиодониевые соли вступают в реакцию циклоприсоединения не только с 1,3-диполярофилами, но и с 1,3-диенами.⁹⁹ Аддукты **67–69** представляют собой стабильные кристаллические вещества и могут быть использованы в дальнейших превращениях, так как содержат две функциональные группы.

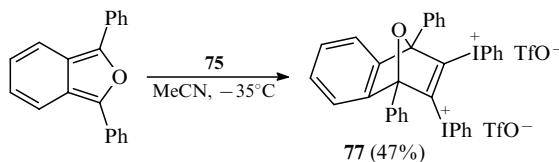
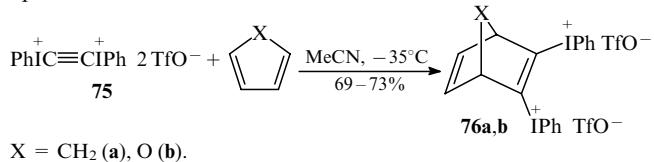


Взаимодействие алкинилиодониевых солей с несимметрично замещенными диенами **70** приводит к смеси двух региоизомерных циклогексадиенов **71** и **72** с общим выходом 62–84%.¹⁰⁰ Обычно при реакции с 2-замещенными диенами региоселективность низкая, тогда как 1-замещенные диены реагируют более селективно. Так, взаимодействие пента-1,3-диена с алкинилиодониевой солью **73** приводит к единственному региоизомеру **74**, структура которого однозначно доказана методом PCA.¹⁰⁰



Бисиодониевая соль ацетилена **75** более реакционноспособна и реагирует с цикlopентадиеном, фураном и 1,3-ди-

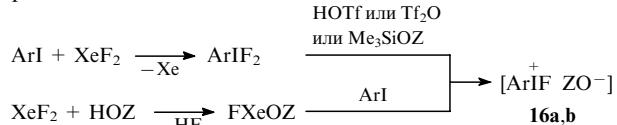
фенилизобензофураном в ацетонитриле в мягких условиях.¹⁰¹ Аддукты **76a,b** и **77** стабильны и могут быть использованы для реакции с различными нуклеофилами или при кросс-сочетании с алкинами.^{102–104}



7. Синтезы на основе сульфонатов гидрокси(фтор)- λ^3 -иоданиларенов

Большинство органических производных трехвалентного иода, применяемых в синтезе устойчивых винилиодониевых солей, недостаточно реакционноспособны. Для повышения их электрофильности эти соединения превращают в производные сильных кислот, содержащие в качестве лиганда нуклеофильные группы. Этот способ генерирования реакционноспособных иодониевых соединений представляет собой двухстадийный процесс, первой стадией которого является получение легкодоступных производных I(III) из арилиодидов.

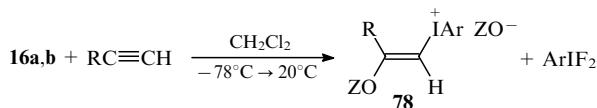
Недавно был предложен новый одностадийный способ генерирования иоданиларенов непосредственно из арилиодидов.^{105–108} Установлено, что в результате окисления арилиодидов фторсульфонатом ксенона получаются иодониевые соли **16a,b**, которые являются удобными исходными веществами для синтеза разнообразных диарил- и алкенилиодониевых сульфонатов. Соединения **16a,b** получены взаимодействием дифтороиданиларенов с соответствующей сульфоновой кислотой, ее ангидридом или trimetilсилиловым эфиrom.¹⁰⁵



$\text{Z} = \text{Tf (a), Ms (b).}$

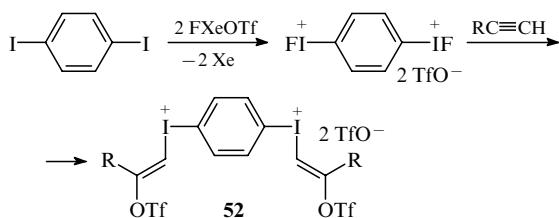
Существенной особенностью реагентов **16** является наличие высоконуклеофильной сульфонатной группы, и, вероятно, они имеют ионное строение. Следует отметить, что реагенты **16** представляют собой частный случай соединений общей формулы $[\text{ArI}^+ \text{X} \text{ Z}^-]$, где X — гетероатомный заместитель, а Z — нуклеофильная группа. Известны, в частности, производные с $\text{X} = \text{OH, Z = OTf};^{82}$ $\text{X} = \text{OH, Z = FSO}_3;$ ⁴¹ $\text{X} = \text{OH, Z = HSO}_4;$ ⁷ $\text{X} = \text{OH, Z = BF}_4;$ ⁴¹ $\text{X} = \text{F, Z = BF}_4.$ ^{41,62} В большинстве случаев структура этих соединений точно не установлена. Иногда эти интермедиаты обнаруживаются по их реакциям с различными субстратами и предполагают структуру на основе этих превращений. Например, реакции с ацетиленами, ароматическими соединениями и силиловыми эфирами енолов приводят к иодониевым солям^{41,58,59,62,82} и β -дикетонам.⁴¹

Сульфонаты гидрокси(фтор)иоданиларенов **16** стереоселективно реагируют с терминальными алкинами с образованием сульфонатов (E) -[β -(сульфонилокси)алк-1-енил](арил)-иодания **78**;^{105,109} структура одного из них доказана методом PCA.¹⁰⁸



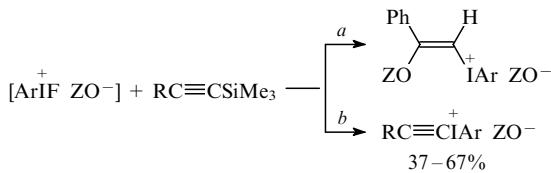
$Z = Tf, Ms; Ar = Ph, 4-\text{MeC}_6\text{H}_4, 2-\text{MeC}_6\text{H}_4, 4-\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4;$
 $R = H, \text{Pr}^n, \text{Bu}^n, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{OMe}, \text{CH}_2\text{Cl}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}.$

Ранее сульфонаты (*E*)-(2-трифторметилсульфонилокси)-винил(арил)иодония **78** были получены в результате электрофильного присоединения реагента $[\text{PhIO}-\text{HOTf}]$ к ацетиленам.⁸² Однако такой способ синтеза β -функционально замещенных винилиодониевых солей требует предварительного превращения иодбензола в иодозобензол с дальнейшей активацией последнего метансульфокислотой. В то же время использование нового окислителя — фторсульфоната ксенона, уже содержащего в своей структуре сульфонатную группу, — позволяет получить β -функционально замещенные винилиодониевые соли в одну стадию непосредственно из иодбензола и терминалных ацетиленов. Помимо этого, интермедиаты **16** более реакционноспособны, чем реагент $[\text{PhIO}-\text{HOTf}]$, по отношению к ацетиленам и взаимодействуют с ними даже при -70°C . Показано, что этот метод пригоден для синтеза бис(алкенил)-*n*-фенилиодониевых солей **52**.¹¹⁰



$R = H, \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}, \text{Pr}^n, n\text{-C}_8\text{H}_{17}, \text{CH}_2\text{Cl}.$

Важно, что в случае 1-триметилсилазамещенного фенилацетилена образуются алкенилиодониевые соли с *Z*-конфигурацией заместителей.^{106, 109} Строение одной из них однозначно установлено методом РСА.¹⁰⁶ Этот стереохимический результат принципиально отличается от результата присоединения к ацетиленам аддуктов иодозобензола с фторсульфоновой или трифторметансульфоновой кислотами,^{81, 82} когда продуктами этой реакции являются β -замещенные иодониевые соли, имеющие *E*-конфигурацию заместителей. Следует отметить, что при взаимодействии других алкинилтриметилсиланов с реагентами **16a, b** образуются соответствующие алкенилиодониевые соли.

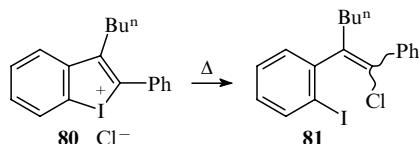
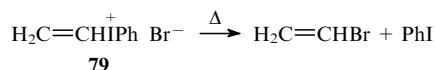


$Z = Tf: Ar = Ph (58\%), p\text{-MeC}_6\text{H}_4 (53\%); Z = Ms, Ar = Ph (56\%);$
 $a) R = Ph, HOZ, \text{CH}_2\text{Cl}_2, -78 \rightarrow 20^\circ\text{C}; b) R = H, \text{Bu}^n, \text{Bu}^t,$
 $\text{MeOCH}_2, \text{CH}_2\text{Cl}; \text{CH}_2\text{Cl}_2, -78 \rightarrow 20^\circ\text{C}.$

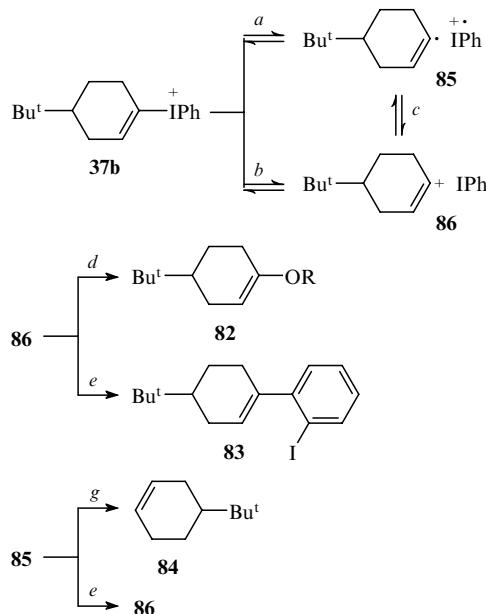
III. Химические свойства алкенилиодониевых солей

Изучение химических свойств алкенилиодониевых солей началось лишь в середине 80-х годов. Хотя большинство алкенилиодониевых солей являются достаточно стабильными соединениями и могут храниться сравнительно долго без видимых изменений, многие из них при нагревании подвергаются термической деструкции. Термическое разло-

жение алкенилиодониевых солей протекает, как правило, с разрывом связи между I^+ и углеродом алкенильного фрагмента. Реакция термического разложения *транс*-хлорвинилиодониевых солей проходит с образованием ацетилена.^{42, 43, 46} При термическом разложении бромида винил(фенил)иодония **79** в твердой фазе образуются иодбензол и винилбромид в соотношении 1 : 1; другие продукты разложения отсутствуют.⁴⁶ Термическое разложение циклической соли иодония **80** при температуре плавления приводит к смеси *цикло*- и *транс*-изомеров замещенных стиленов **81**.⁴⁹

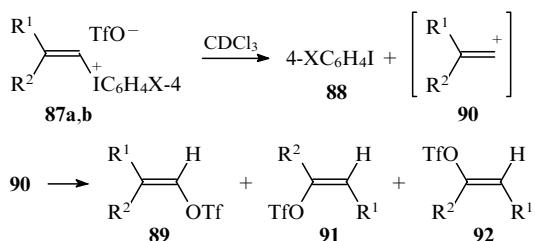


Алкенилиодониевые соли склонны к сольволизу и фрагментации. В работе¹¹¹ изучен механизм сольволиза тетрафторбората (4-*трем*-бутилциклогекс-1-енил)фенилиодония (**37b**) в спирте и водных растворах. Было показано, что фенилиодозильная группа почти в 10^6 раз превосходит трифлатную группу в качестве уходящей группы. При сольволизе кроме ожидаемых продуктов **82** и иодбензола образуются еще продукт внутреннего возврата **83** и незначительное количество 4-*трем*-бутилциклогексена (**84**), получившегося в результате одноэлектронного переноса. Предложенный¹¹¹ механизм, вероятно, включает первоначальный гетеролиз с образованием тесной ионной пары **85** с последующим одноэлектронным переносом, приводящим к интермедиату **86**. Возможен также гомолиз связи $\text{C}-\text{I}^+$, в результате которого образуется интермедиат **86**.



a) гетеролиз связи $\text{C}-\text{I}^+$; *b)* гомолиз связи $\text{C}-\text{I}^+$; *c)* одноэлектронный перенос (SET); *d)* ROH (сольволиз); *e)* внутренний возврат; *g)* $-\text{PhI}$.

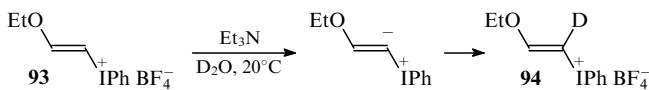
Фрагментация 2,2-дизамещенных алкенилиодониевых солей **87a, b** в CDCl_3 происходит по аналогичному механизму, однако в этом случае помимо продуктов сольволиза **88** и **89** образуются продукты катионной перегруппировки интермедиата **90** — трифлаты **91** и **92**.¹¹²



$R^1 = R^2 = Me$, $X = CF_3$ (**87a**); $R^1 = Ph$, $R^2 = Et$, $X = H$ (**87b**).

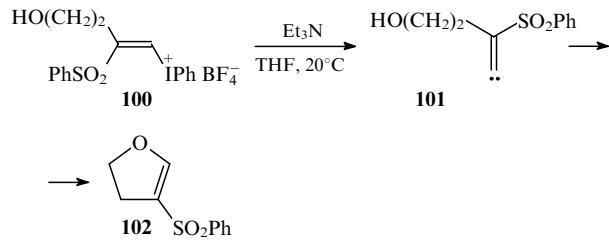
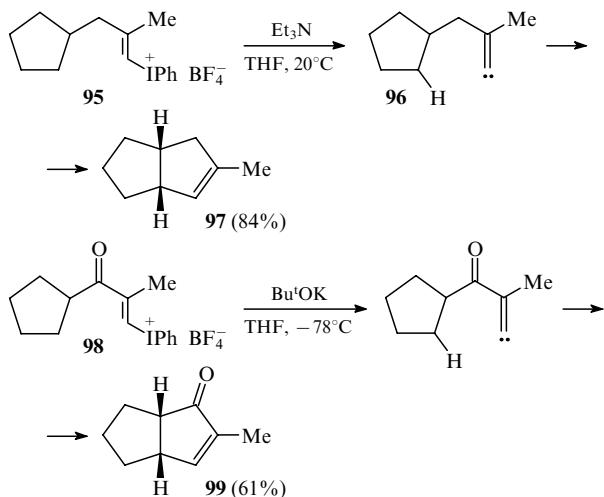
Очевидно, что наличие фрагмента I^+ArX^- оказывает влияние на распределение электронной плотности в молекуле в целом и в группах, расположенных в непосредственной близости. Так, на основании спектров ЯМР ^1H E - и Z -изомеров алкенилиодониевых солей установлено, что протон в алкенильной группе, находящийся в α -положении к фрагменту I^+Ar , является достаточно кислым.^{58, 61} Группа I^+ArX^- существенно увеличивает С—Н-кислотность и других соединений.¹¹³

Высокая кислотность α -водорода в алкенилиодониевых солях приводит к тому, что даже такие слабые основания, как амины, способны их отщеплять.^{78, 114} При взаимодействии (*E*)-(2-этоксивинил)фенилиодониевой соли **93** с триэтиламином и D₂O в ТГФ происходит обмен α -винильного протона на дейтерий с образованием дейтеропроизводного **94**. Предполагают, что реакция протекает через образование винилиодониевого илида **45**.¹¹⁴

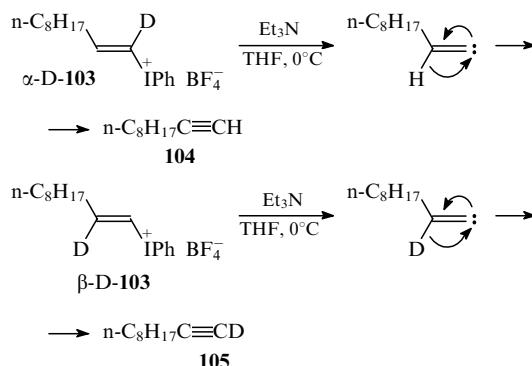


1. Генерирование алкилиденкарбенов из винилиодониевых солей

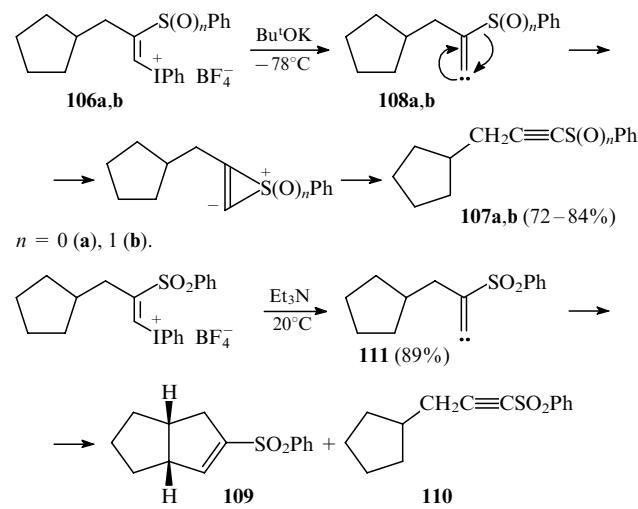
Благодаря высокой нуклеофугности группы I^+ArX^- винил-иодониевые соли склонны к реакции восстановительного элиминирования иодбензола. При этом генерируются реакционноспособные алкилиденкарбены, которые могут превращаться в циклопентены за счет внутримолекулярного региоселективного внедрения в связь C—H (1,5-внедрение). Так, α -элиминирование в иодониевой соли **95** и последующее 1,5-внедрение в интермедиате **96** протекают в мягких условиях (Et_3N , $25^\circ C$), давая 2-метилбицикло[3.3.0]окт-1-ен (**97**). Аналогично из иодониевой соли **98** получается кетон **99**.¹¹⁵ Эта методика применима также к алкенилиодониевым солям, содержащим OH-группу. Например, соединение **100** элиминирует иодбензол, давая карбен **101**, в котором происходит внедрение в связь O—H с образованием производного 2,3-дигидроурана **102**.⁹⁵



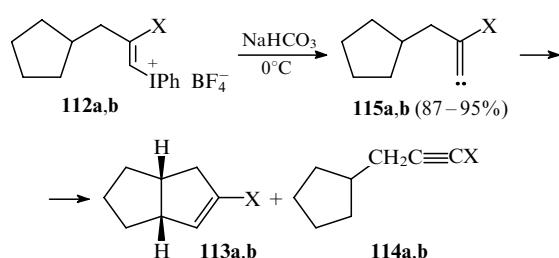
Реакция дейтерированных алкенилиодониевых солей **103** с триэтиламином при 0°C приводит к количественному образованию терминальных алкинов **104** (10% дейтерия) и **105** (89% дейтерия). Состав продуктов реакции указывает на то, что образование алкилиденкарбенов посредством α -элиминирования и последующего 1,2-водородного сдвига доминирует над процессом *син*- β -элиминирования.¹¹⁵ Отсутствие в реакционной смеси производных циклопентена свидетельствует о том, что 1,5-внедрение алкилиденкарбенов в C–H-связь не может быть завершено 1,2- α -водородной миграцией.¹¹⁶



Элиминирование иодбензола из иодониевых солей **106a,b** под действием *трем-бутилата калия* приводит в основном к алкинам **107a,b**. α -Фенилтио- и α -фенилсульфинильная группы в алкилиденкарбенах **108a,b** являются хорошими уходящими группами. Их миграция, по-видимому, протекает через илиды серы.⁹⁵ В отличие от соединений **106a,b** иодониевая соль, содержащая α -фенилсульфонильную группу, дает преимущественно 2-фенилсульфонилбисцикло[3.3.0]окт-1-ен (**109**) (соотношение **109 : 110 = 4 : 1**). Таким образом, в карбене **111** происходит преимущественно внедрение в C—H-связь, а не миграция серосодержащего заместителя,¹¹⁶ хотя известна склонность к миграции серосодержащих группировок.

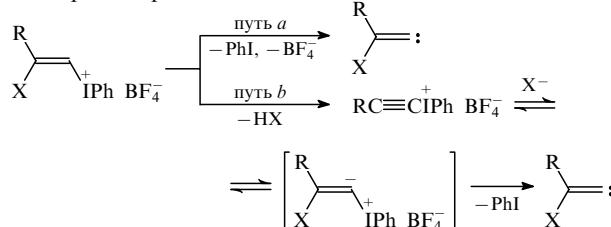


Результат реакции аналогично построенных алкенилиодониевых солей, содержащих галоген, зависит от его природы. Так, из хлорзамещенной соли **112a** образуется смесь веществ: продукт 1,5-внедрения карбена в C—H-связь **113a** и продукт перегруппировки — алкин **114a** — в соотношении 38:62. Из бромпроизводного **112b** образуется только бромалкин **114b**, т.е. в карбене **115b** доминирует процесс миграции брома.⁹³

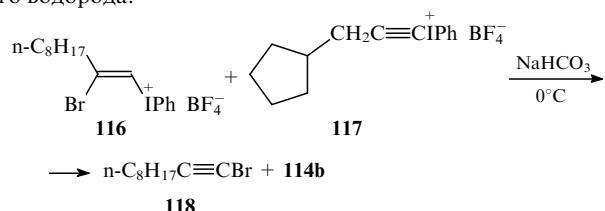


X = Cl (a), Br (b).

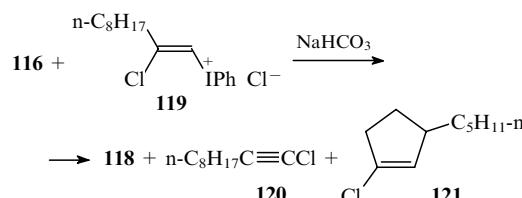
α -Элиминирование иодбензола из (*Z*)-(2-галогеналкенилиодониевых солей также приводит к генерированию α -галогеналкилиденкарбенов. Однако, по-видимому, механизм реакции включает не только α -элиминирование (путь *a*), но и более предпочтительное с точки зрения стереоэлектронных требований *анти*- β -элиминирование HX под действием основания с образованием солей алкинилиодония по Михаэлю и восстановительное элиминирование иодбензола завершают реакцию.^{93, 117, 118}



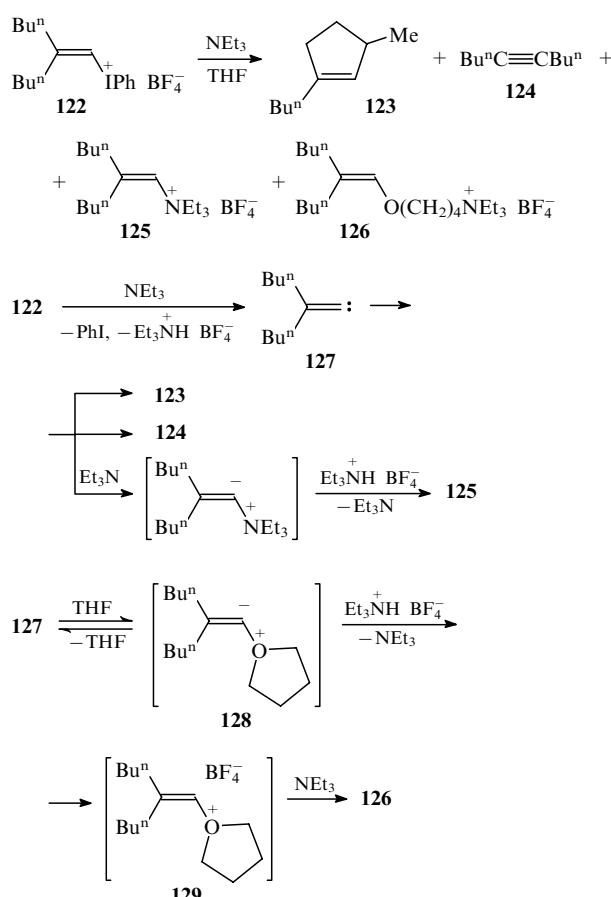
Возможные превращения образующегося карбена были изучены при перекрестной реакции тетрафторборатов (*Z*)-(2-бромалкинил)иодония **116** и алкинилиодония **117** с гидрокарбонатом натрия. При этом образовалась смесь алкинов **118** и **114b** в соотношении 7:3, т.е. генерирование α -бромалкилиденкарбена включает не только α -элиминирование фенил-иодильной группы, но и *анти*- β -элиминирование бромистого водорода.⁹³



2-Бромвинилиодониевая соль **116** проявляет большую склонность к *анти*- β -элиминированию, чем соответствующая хлорвинилиодониевая соль **119**. Это видно при исследовании перекрестной реакции этих солей с NaHCO₃, в результате которой образовалась смесь соединений **118**, **120** и **121** в соотношении 78:13:9.⁹³



Установлено,^{119–121} что на направление реакции с участием алкилиденкарбенов влияет используемый растворитель. При этом в эфире или ТГФ наблюдается образование комплексов алкилиденкарбена с растворителем (оксоний-илидов). Так, обработка алкинилиодониевой соли **122** триэтиламином в ТГФ приводит к смеси продуктов **123**–**125**, которые образуются в результате 1,5-внедрения карбена **127** в C—H-связь, 1,2-миграции бутильной группы, а также взаимодействия соли **122** с триэтиламином. Кроме этого реализуется нуклеофильная атака тетрагидрофурана промежуточным карбеном **127** с образованием оксониевого илида **128** и дальнейшее его превращение в соединение **126** через оксониевую соль **129**.¹²²



Было обнаружено, что направление реакции зависит от температуры (табл. 1). При понижении температуры уменьшается выход продуктов **123**–**125**, которые образуются из алкилиденкарбена **127**, и увеличивается выход эфира **126**.

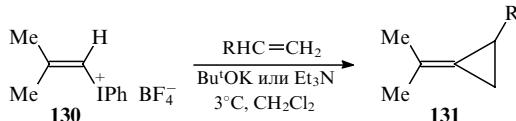
Таблица 1. Соотношение продуктов реакции соединения **122** с Et₃N в ТГФ.

Темп- рата, °C	Вре- мя, ч	Общий выход, %	Выход продуктов реакции, %				Соотношение (123 + 124 + 125) : 126
			123	124	125	126	
60	10	90	74	14	<1	2	98:2
40	10	95	75	11	<1	9	90:10
20	10	99	75	8	1	15	85:15
0	10	98	71	3	1	23	77:23
0 ^a	10	78	48	2	1	27	65:35
0 ^b	10	87	44	2	1	40	54:46
0 ^c	10	92	44	3	3	42	54:46

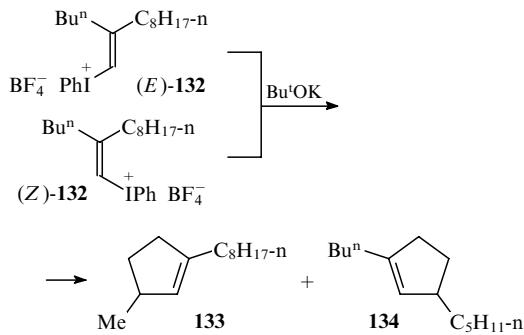
Предварительно выдерживали: ^a 2 дня при –20°C; ^b 2 дня при –40°C; ^c 2 дня при –60°C.

который получается из винилоксониевого илида **128**. Такая температурная зависимость была объяснена¹²² обратимостью процесса образования оксониевого илида **128**, однако существование равновесия между свободным алкилиденкарбеном и оксониевым илидом не было строго доказано.

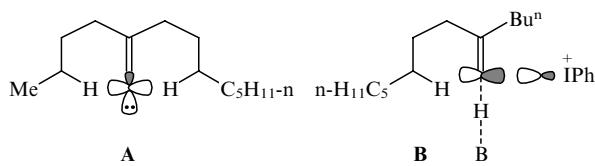
Алкилиденкарбен, генерированный из алкенилиодониевой соли **130**, присоединяется к олефинам, давая алкилиденциклогептапаны **131**.¹²³ Присоединение к *цис*- и *транс*-4-метилпент-2-енам происходит стереоспецифично.



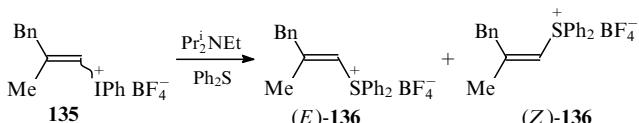
Соотношение изомерных циклопентенов **133** и **134**, образавшихся из *Z*- или *E*-изомеров иодониевой соли **132**, под действием Bu^4OK постоянно (1 : 1) и не зависит от геометрии исходного вещества и условий реакций,¹¹⁵ что свидетельствует в пользу протекания реакции через стадию образования алкилиденкарбена.



Полная потеря региоселективности свидетельствует об образовании истинного карбена (структура **A**), а не карбеноида (структуре **B**), в котором в некоторой степени наблюдался бы эффект памяти.



Генерирование алкилиденкарбенов в присутствии сульфидов приводит к винилсульфониевым солям через трансформацию ониевых ионов. Возможность участия свободных алкилиденкарбенов была предположена на основе стереохимического результата этих реакций.¹²² Так, при взаимодействии как *E*-, так и *Z*-изомеров иодониевых солей **135** с длизопропиламином в присутствии дифенилсульфида в качестве основного продукта получается (*E*)-винилсульфониевая соль (*E*)-**136** (соотношение (*E*)-**136**:(*Z*)-**136** = 69 : 31). Такая стереоселективность обусловлена, по-видимому, существенным различием объемов двух α -заместителей в образующихся алкилиденкарбенах.



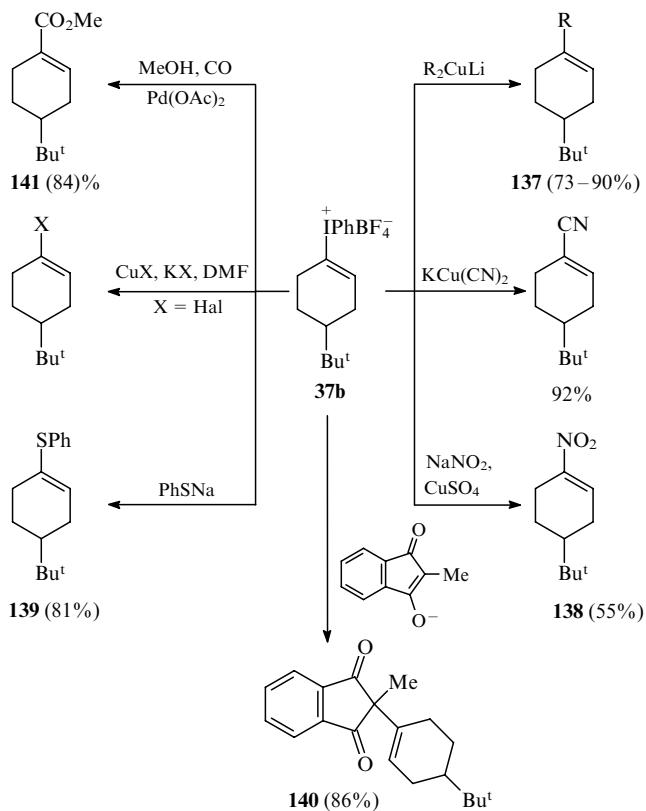
Были измерены¹²³ относительные скорости реакций 2-метил-1-пропилидена, генерированного из соли **130**, с различными производными стирола и вычислены значения ρ для реакций со стиролом ($\rho = -0.56$ в присутствии Et_3N и -0.55 в присутствии Bu^4OK). Свободный алкилиденкарбен является мягким электрофилом и имеет незначительное

отрицательное значение ρ , тогда как карбеноиды, генерированные из других предшественников, имеют более ярко выраженные электрофильные свойства и большое отрицательное значение ρ .

2. Винильное нуклеофильное замещение в алкенилиодониевых солях

Известно, что арилиодониевая группа в реакциях нуклеофильного замещения является одной из лучших уходящих групп.^{111, 124} Поэтому винил(арил)иодониевые соли можно формально рассматривать как эквиваленты винил-катионов, генерируемых в очень мягких условиях. На схеме 1 приведены примеры реакций тетрафторбората (*4-трит-бутилциклогекс-1-енил*)иодония **37b** с различными нуклеофилами.^{58, 59}

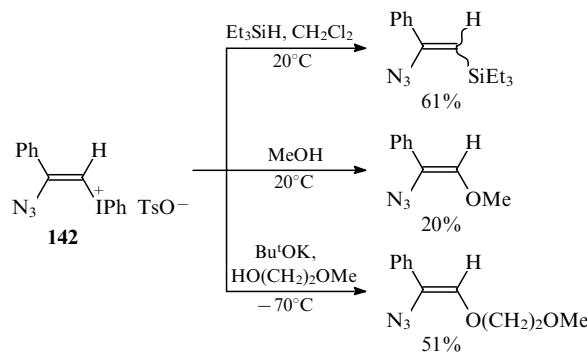
Схема 1



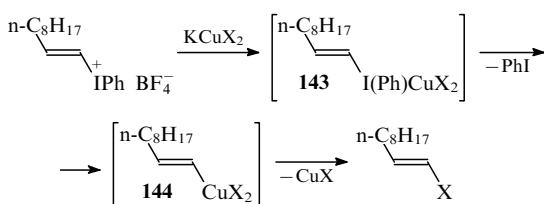
137: R = Me, Ph, Bu.

Алкилирование алкенилиодониевых солей металлоорганическими соединениями с образованием замещенных циклогексенов **137** проходит успешно только при использовании органокупратов лития; другие металлоорганические соединения окисляются иодониевой солью **37b**. Замещение на галогенид-ион идет в присутствии соответствующего галогенида меди(I) в ДМФА при 20°C с выходами, близкими к количественным. С хорошим выходом проходит реакция с цианид-ионом. Взаимодействие соли **37b** с нитритом натрия в присутствии сульфата меди(II) приводит к нитроалкену **138**; образования нитрита не отмечено. Тиоенолят натрия в диоксане дает фенил-(4-*трит-бутилциклогекс-1-енил*)сульфид (**139**). С енолятом, полученным из инданиона, реакция приводит к продукту С-ванилирования **140** (см. также работу¹²⁵). Винилиодониевая соль **37b** карбонилируется в метаноле при катализе солями палладия, давая эфир **141**.

В работе⁹⁰ изучены реакции с некоторыми нуклеофилами 2-азидаалкенилиодониевых солей **142**, полученных *in situ* присоединением азida натрия к алкинилиодониевым солям. Во всех случаях нуклеофилами замещался иодсодержащий фрагмент.

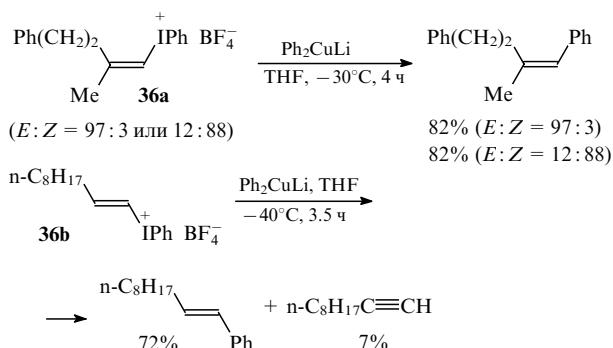


Реакции нуклеофильного замещения в винилиодониевых солях с участием соединений меди протекают стереоспецифично с сохранением конфигурации исходной соли.^{126, 127} На этом основании был опровергнут свободнорадикальный механизм и предложен механизм, включающий промежуточное образование соединений трехкоординированного иода **143** и трехкоординированной меди **144**.^{102, 126, 127}

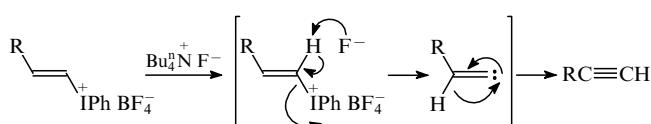


X = Cl, Br.

Стереохимические особенности винильного нуклеофильного замещения были изучены на примере взаимодействия алкинил(фенил)иодониевых солей **36a, b** с Ph₂CuLi в тетрагидрофуране. Оказалось, что реакция соединения **36a** протекает с высоким выходом с полным сохранением конфигурации, а реакция соединения **36b** сопровождается элиминированием с образованием соответствующего алкина.⁵⁸



В отсутствие галогенидов меди(I) замещение иодсодержащего фрагмента в винилиодониевых солях на галоген при действии галогенидов тетрабутиламмония в дихлорметане идет с обращением конфигурации и конкурирует с элиминированием и образованием алкинов.¹²⁸ Для выяснения механизма этой реакции в нее вводили α - и β -дейтерированные субстраты. Полученные данные¹²⁸ позволяют сделать вывод, что при взаимодействии с Bu₄⁺NF элиминирование происходит в результате атаки фторид-иона на α -водород с последующей перегруппировкой образующегося карбена.

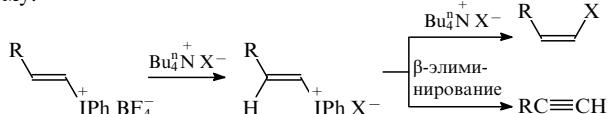


Остальные галогениды-ионы реагируют путем β -элиминирования. Содержание продукта элиминирования возрастает

Таблица 2. Нуклеофильное замещение иодсодержащего фрагмента в соединении **35**.

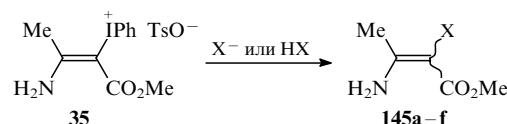
Продукт реакции	X	Условия реакции		Выход, %
		реагент	раство- ритель	
145				
a	Br	Bu ₄ N ⁺ Br ⁻	CH ₂ Cl ₂	12 78
b	NO ₂	NaNO ₂ , CuSO ₄	DMF, H ₂ O	12 20
c	TsO	TsONa	DMF	12 25
d	CN	KCN	DMF, H ₂ O	12 60
e	Et ₂ N	Et ₂ NH	CH ₂ Cl ₂	4 80
f	O-C ₂ H ₅ N	O-C ₂ H ₅ NH	CH ₂ Cl ₂	4 83

в ряду I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ < F⁻ и в ряду заместителей при C(2): *n*-алкил < бензил < фенил. В этом же ряду падает стереоселективность. Соотношение алкин : винилгалогенид заметно уменьшается с увеличением избытка галогенида тетрабутиламмония, что косвенно подтверждает предложенную¹²⁸ схему.

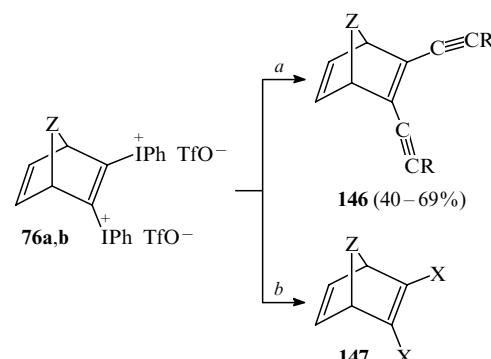


R = n-C₈H₁₇, Ph(CH₂)₃, Ph; X = Cl, Br, I.

Нуклеофильное замещение иодсодержащего фрагмента в иодониевой соли **35** проходит, как правило, с хорошими выходами (табл. 2); соотношение стереоизомеров зависит от природы нуклеофила и условий реакции.⁵⁷

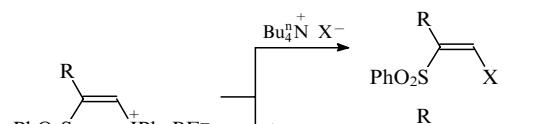


Бисиодониевые соли **76a, b** реагируют с анионными нуклеофилами с образованием продуктов нуклеофильного замещения фенилиодониевой группы **146**, **147**.^{102–104}



Z = O (**a**), CH₂ (**b**); a) CH≡CR, BuLi, CuCN, CH₂Cl₂, -78 → 25°C, 12 ч, R = SiMe₃, Bu^t, Buⁿ, Ph; b) NaX, CuX; X = Br, I, CN, PhCOO.

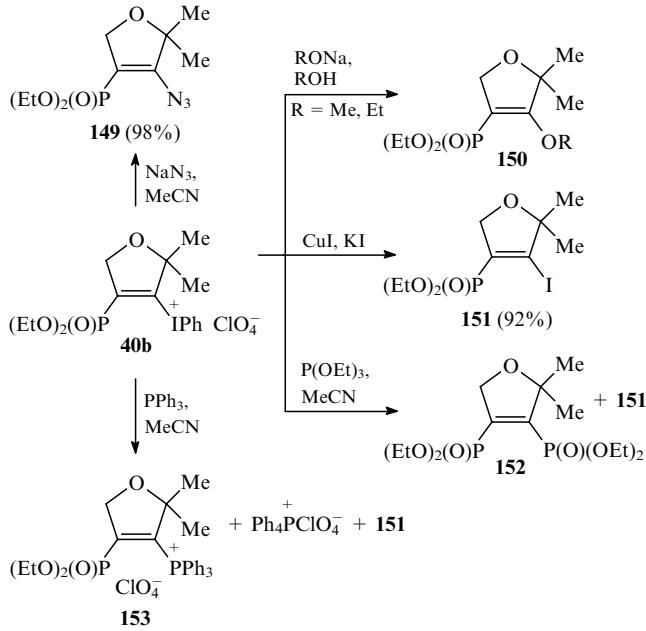
При взаимодействии (*Z*)-(2-фенилсульфонил)алкинил-иодониевых солей **148** с галогенидами тетрабутиламмония или бензолсульфинатом натрия нуклеофильное замещение проходит с сохранением конфигурации.^{94, 129–132}



X = Cl, Br, I.

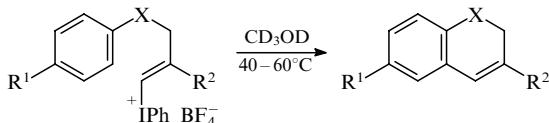
Гетероциклические иодониевые соли также вступают в реакции нуклеофильного замещения. Так, реакции соединения **40b** с нуклеофилами приводят к соответствующим циклическим аддуктам в результате двухстадийного процесса присоединения – элиминирования и(или) атаки нуклеофилом атома иода с последующим восстановительным элиминированием (схема 2).⁶² Перхлорат **40b** реагирует с азидом натрия в ацетонитриле, давая винилазид **149** практически с количественным выходом. Продуктами реакции соединения **40b** с метилатом и этилатом натрия в соответствующих спиртах являются виниловые эфиры **150** (выходы 83 и 91% соответственно). Взаимодействие соединения **40b** со смесью эквимолярных количеств иодидов калия и меди(I) дает винилиодид **151** с выходом 92%. Реакция перхлората **40b** с триэтилfosфитом приводит к дифосфонату **152** (выход 30%) и винилиодиду **151** (выход 67%). При реакции с трифенилфосфином, помимо ожидаемой винилиодониевой соли **153** (выход 20%), образуются винилиодид **151** и продукт фенилирования трифенилфосфина — перхлорат тетрафенилфосфония (выход 22%).

Схема 2

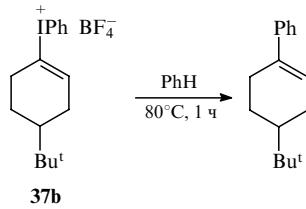


3. Винилирование ароматических соединений с помощью винилиодониевых солей

Известно, что непосредственное введение винильной группы в ароматическое ядро с помощью реакций электрофильного замещения ограничено из-за низкой реакционной способности винилгалогенидов. В отличие от винилгалогенидов винилиодониевые соли способны вступать в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре. При соответствующем строении винилиодониевой соли эти реакции могут протекать внутримолекулярно и приводить к циклическим системам.¹³³ По сравнению с реакцией Фриделя–Крафтса они проходят в более мягких условиях и в отсутствие катализатора.



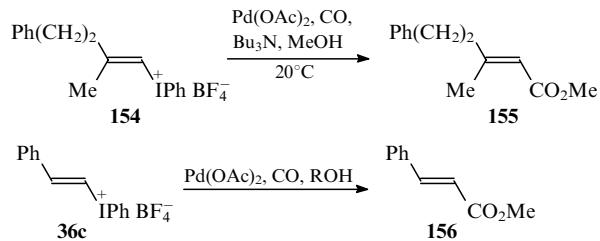
$X = \text{CH}_2, \text{O}; R^1, R^2 = \text{H, Me, Cl, Br}.$



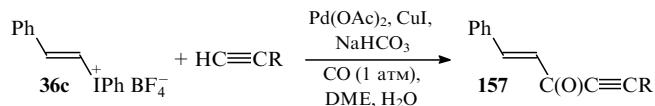
(*Z*)-Алкенилиодониевые соли в этих условиях не циклизуются. Предложен¹³³ механизм обычного $S_E(\text{Ar})$ -замещения, в котором отщепление иодбензола идет через промежуточный иодациклогептан, хотя не исключены и другие механизмы.

4. Катализируемое палладием кросс-сочетание

Винилиодониевые соли оказались способными вступать в реакции кросс-сочетания с активированными олефинами. Условия реакции более мягкие, чем в реакции Хека. Например, катализируемое палладием карбонилирование солей **154** и **36c** проходит при 20°C с сохранением конфигурации с образованием α,β -ненасыщенных эфиров **155** и **156**.^{58, 134}

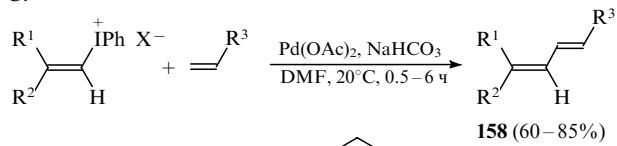


В аналогичных условиях в присутствии иодида меди синтезированы ениновые кетоны **157** из алкенилиодониевой соли **36c** и терминальных алкинов.¹³⁵



$R = \text{Bu}$ (76%), Ph (88%).

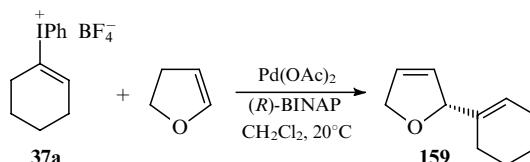
Синтез сопряженных диенов **158**, предложенный в работе¹³⁶, протекает с высокой стереоселективностью при 20°C.



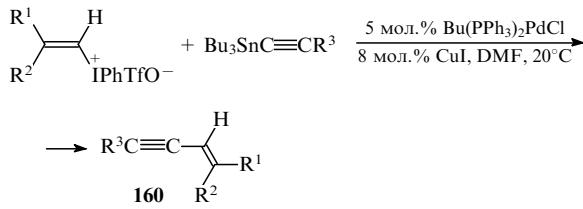
$R^1 = \text{H, Bu}^n, \text{OTs}; R^2 = \text{Bu}^n, \text{Ph, OTs}, \text{cyclohexadienyl};$

$R^3 = \text{Ph, COMe, CO}_2\text{Me, CHO}; X = \text{OTs, BF}_4^-.$

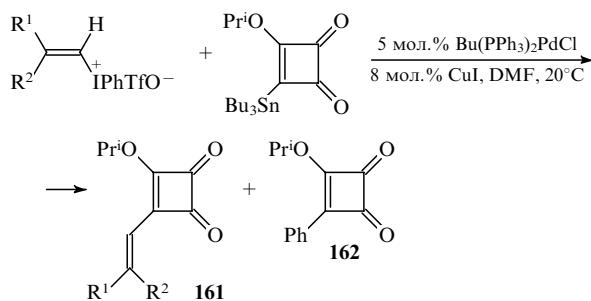
Асимметрический вариант реакции Хека осуществлен в присутствии хиального лиганда — (*R*)-2,2'-бис(дифенилфосфино)-1,1'-бинафтила ((*R*)-BINAP).¹³⁷



Кроме того, алкенилиоданы взаимодействуют с алкинил-,⁸⁶ аллил-,¹³⁸ и алкенилсттаннанами^{86,138} в присутствии палладия в мягких условиях. С алкенилсттаннанами реакция протекает быстрее, но мереес селективно: кроме основного продукта образуется много неидентифицированных веществ.

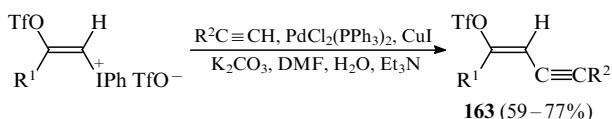


R¹	R²	R³	Выход 160, %
Bu ⁿ	Bu ⁿ	Ph	77
Me	Et	Ph	64
Et	Me	Ph	66
Bu ⁿ	Bu ⁿ	Bu ^t CO	66
Bu ⁿ	Et	C(O)N(CH ₂) ₄	67



$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (70%); $\text{R}^1 = \text{Bu}^n$, $\text{R}^2 = \text{Et}$ (60%);
 $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Bu}^n$ (65%); $\text{R}^1 = \text{Et}$; $\text{R}^2 = \text{Bu}^n$ (76%).

Терминальные ацетилены легко реагируют с алкенил(арил)иодониевыми солями, содержащими в β -положении группу TfO , в $\text{DMF:H}_2\text{O}$ (6:1) при $30-40^\circ\text{C}$ с образованием енинов **163** с высокими выходами.¹³⁹

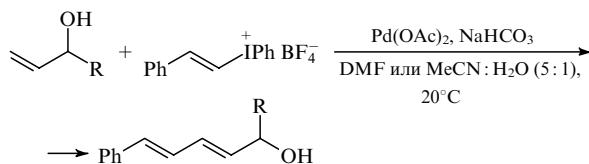


$\text{R}^1 = \text{Bu}^n$, H, CH_2OMe , Ph; $\text{R}^2 = \text{n-C}_8\text{H}_{17}$, Ph, CH_2OMe , SiMe_3 , CH_2Cl , Pr^n .

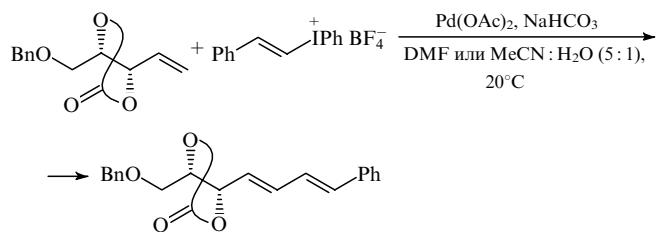
Установлено,¹³⁹ что реакция протекает с большей скоростью в полярных растворителях. Незначительное изменение основности амина мало сказывается на скорости реакции и выходе продукта сочетания. Было найдено, что наиболее активны комплексы палладия с трифенилfosфиновыми лигандами. Использование вместо CuI добавок CuBr не влияет на скорость реакции. В присутствии CuCl наблюдается индукционный период ($\sim 1-2$ ч), по окончании которого скорость реакции становится такой же, как и в присутствии CuI . Оптимальное соотношение $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2 : \text{CuI} = 2 : 3$. Добавление воды в реакционную систему $\text{DMF-Et}_3\text{N-[Pd]}$ приводит к увеличению скорости реакции, причем эффект зависит от используемого соединения палладия. Так, максимальное ускорение реакции при добавлении воды наблюдается в присутствии $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$.

В реакцию с незамещенными алкенилиодониевыми солями в присутствии безлигандного палладиевого катализатора в водной среде вступают также терминальные алкины.¹⁴⁰

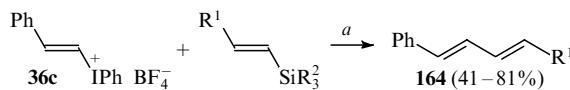
Алкенилиодониевые соли реагируют с аллильными спиртами (в присутствии $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (см.¹⁴¹) или полимерного палладиевого катализатора¹⁴²) и с аллильными циклическими карбонатами.¹⁴³



$\text{R} = \text{H, n-C}_5\text{H}_{11}$.



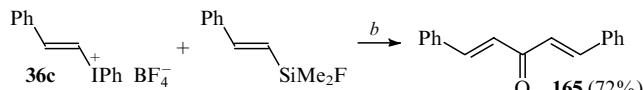
Алкенилиодониевые соли вступают в реакции кросс-сочетания в присутствии палладиевого катализатора с элементоорганическими соединениями.^{144–146} В частности, при взаимодействии тетрафторбората стирил(фенил)иодона **36c** с винилфторсиланами происходит трансформация β -стирильной группы и с высокими выходами образуются соответствующие продукты кросс-сочетания — диены **164**.¹⁴⁵



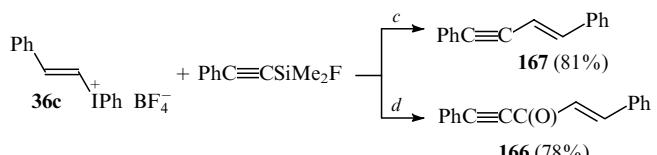
$\text{R}^1 = \text{Bu}^n$, Ph; $\text{R}_2^3 = \text{MeF}_2$, F_3 , Me_2F ;
 $a) \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2, \text{KF}$ или $\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+\text{F}^-$, $\text{DMF}, 20^\circ\text{C}$, 5 мин.

Для катализируемых палладием реакций винилфторсиланов с алкенилиодониевыми солями предложен механизм, включающий взаимодействие электрофильтральной алкенилиодониевой соли с катализически активным $\text{Pd}(0)$, восстановительное элиминирование иодбензола с образованием тетрафторбората алкенилпалладия, и реакцию переметаллизации с винилфторсиланами.¹⁴⁵

Реакции карбонилирования алкенилиодониевых солей в присутствии комплексов Pd могут служить удобным методом синтеза ненасыщенных кетонов **165**, **166** и енинов **167**.^{145,146}



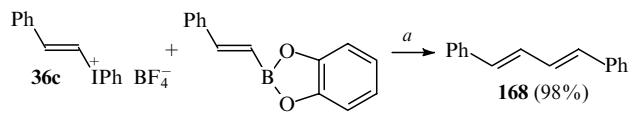
$b) \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2, \text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+\text{F}^-$, DME, CO (1 атм), 20°C , 5 мин.



$c) \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2, \text{KF}$ или $\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+\text{F}^-$, $\text{DMF}, 20^\circ\text{C}$, 5 мин;

$d) \eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2, \text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+\text{F}^-$, DME, CO (1 атм), 20°C , 5 мин.

Кросс-сочетание борных кислот с алкенилиодониевой солью **36c** в системе $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{DMF} - \text{H}_2\text{O}$ было осуществлено для большого числа борных кислот и во всех случаях выход продукта кросс-сочетания **168** практически количественный.¹⁴⁴



$a) [\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4], \text{Na}_2\text{CO}_3$, DME : $\text{H}_2\text{O} = 4 : 1$, 20°C , 10 мин.

IV. Заключение

Из представленного обзора видно, что алкенилиодониевые соли представляют интерес для синтетической органической химии. Они проявляют эффективные окислительные свойства, могут принимать участие в радикальных реакциях. Алкенилиодониевые соли обладают высокой электрофильной реакционной способностью, которую можно изменять в широких пределах путем варьирования лигандов у атома иода, и исключительно высокими нуклеофугными свойствами иодсодержащей группировки.

Все больший интерес привлекают алкенилиодониевые соли, содержащие несколько функциональных групп, на базе которых можно в мягких условиях вводить в субстрат достаточно сложные фрагменты.

Литература

1. C.Willgerodt. *J. Prakt. Chem.*, **33**, 155 (1886)
2. C.Willgerodt. *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Iod*. Enke, Stuttgart, 1914
3. R.B.Sandin. *Chem. Rev.*, **32**, 249 (1943)
4. D.F.Banks. *Chem. Rev.*, **66**, 243 (1966)
5. F.M.Beringer, E.M.Gindler. *Iodine Abstr. Rev.*, **3**, 70 (1956)
6. О.Я.Нейланд. Уч. зап. Рижск. политех. ин-та, **16**, 131 (1956)
7. G.F.Koser. In *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. D*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley, New York, 1983. Ch. 18, P. 721; Ch. 25, P. 1265
8. A.Varvoglis. *Chem. Soc. Rev.*, **10**, 377 (1981)
9. H.Kuppers. In *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl)*. Bd 4/Ib. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1975. S. 935
10. A.Varvoglis. *Synthesis*, 709 (1984)
11. О.А.Птицына. В кн. *Проблемы органической химии*. (Под ред. А.Н.Коста). Изд-во МГУ, Москва, 1970. С. 73
12. Н.А.Несмайнов, Т.П.Толстая. В кн. *Проблемы органической химии*. (Под ред. А.Н.Коста). Изд-во МГУ, Москва, 1970. С. 29
13. Е.Б.Меркушев, М.С.Шварцберг. *Иодистые органические соединения и синтезы на их основе*. Томск. гос. пед. ин-т, Томск, 1978
14. Е.Б.Меркушев. *Препартивные синтезы иодароматических соединений*. Томск. гос. пед. ин-т, Томск, 1985
15. Е.Б.Меркушев. *Успехи химии*, **56**, 1444 (1987)
16. A.Varvoglis. *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*. VCH, New York, 1992
17. A.Varvoglis. *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*. Academic Press, London, 1997
18. A.Varvoglis. *Tetrahedron*, **53**, 1179 (1997)
19. T.Umemoto. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **41**, 251 (1983); *Chem. Abstr.*, **98**, 214835 (1983)
20. R.M.Moriarty, O.Prakash. *Acc. Chem. Res.*, **19**, 244 (1986)
21. M.Ochiai, Y.Nagao. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi*, **44**, 660 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 84682 (1987)
22. M.Ochiai. *Rev. Heteroatom. Chem.*, **2**, 92 (1989)
23. R.M.Moriarty, R.K.Vaid. *Synthesis*, 431 (1990)
24. R.M.Moriarty, R.K.Vaid, G.F.Koser. *Synlett*, 365 (1990)
25. P.J.Stang. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31**, 274 (1992)
26. O.Prakash, N.Saini, P.K.Sharma. *Synlett*, 221 (1994)
27. O.Prakash, N.Saini, P.K.Sharma. *Heterocycles*, **38**, 409 (1994)
28. O.Prakash, S.P.Singh. *Aldrichim. Acta*, **27**, 15 (1994)
29. O.Prakash. *Aldrichim. Acta*, **28**, 63 (1995)
30. V.V.Zhdankin. *Rev. Heteroatom. Chem.*, **17**, 133 (1997)
31. V.V.Zhdankin, S.A.Erickson, K.J.Hanson. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4775 (1997)
32. T.Umemoto. *Chem. Rev.*, **96**, 1757 (1996)
33. G.Wittig, M.Rieber. *Liebigs Ann. Chem.*, **562**, 187 (1949)
34. H.J.Reich, C.S.Cooperman. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5077 (1973)
35. V.V.Zhdankin, R.Tykwinski, B.L.Williamson, P.J.Stang, N.S.Zefirov. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 733 (1991)
36. G.F.Koser. In *The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides. Suppl. D2*. (Eds S.Patai, Z.Rappoport). Wiley-Interscience, Chichester, 1995. P. 1173
37. P.J.Stang. In *Modern Acetylene Chemistry*. (Eds P.J.Stang, F.Diederich). VCH, Weinheim, 1995. P. 67
38. P.J.Stang. In *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups. Suppl. C2. Vol. 2*. (Ed. S.Patai). Wiley, Chichester, 1994. P. 1164
39. V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **54**, 10927 (1998)
40. П.Дж.Стэнг. *Изв. АН. Сер. хим.*, 20 (1993)
41. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *Chem. Rev.*, **96**, 1123 (1996)
42. Р.Х.Фрейдлина, Э.М.Брайнина, А.Н.Несмайнов. *Изв. АН СССР. От-ние хим. наук*, 647 (1945)
43. Э.М.Брайнина, Р.Х.Фрейдлина. *Изв. АН СССР. От-ние хим. наук*, 623 (1947)
44. E.L.Colicman, J.T.Matschiner. *J. Org. Chem.*, **18**, 1124 (1953)
45. А.Н.Несмайнов, Т.П.Толстая, Н.Ф.Соколова, В.Н.Варфоломеева, А.В.Петраков. *Докл. АН СССР*, **198**, 115 (1971)
46. А.Н.Несмайнов, Т.П.Толстая, А.В.Петраков. *Докл. АН СССР*, **197**, 1337 (1971)
47. J.Thiele, H.Haak. *Liebigs Ann. Chem.*, **369**, 131 (1909)
48. J.B.Howell, W.A.Noyes. *J. Am. Chem. Soc.*, **42**, 991 (1920)
49. F.M.Beringer, P.Ganis, G.Avitabile, H.Jaffe. *J. Org. Chem.*, **37**, 879 (1972)
50. О.Я.Нейланд, Б.Я.Кареле. *Журн. орг. химии*, **6**, 885 (1970)
51. Б.Я.Кареле, С.В.Калнинь, И.П.Гринберга, О.Я.Нейланд. *Химия гетероцикл. соединений*, 553 (1973)
52. J.S.Lodaya, G.F.Koser. *J. Org. Chem.*, **55**, 1513 (1990)
53. G.F.Koser, L.Rebrovic, R.H.Wettach. *J. Org. Chem.*, **46**, 4324 (1981)
54. L.Rebrovic, G.F.Koser. *J. Org. Chem.*, **49**, 4700 (1984)
55. G.F.Koser, R.H.Wettach. *J. Org. Chem.*, **45**, 1542 (1980)
56. A.J.Margida, G.F.Koser. *J. Org. Chem.*, **49**, 4703 (1984)
57. I.Papoutsis, S.Spyroudis, A.Varvoglis. *Tetrahedron*, **54**, 1005 (1998)
58. M.Ochiai, K.Sumii, Y.Takaoka, M.Kunishima, Y.Nagao, M.Shiro, E.Fujita. *Tetrahedron*, **44**, 4095 (1988)
59. M.Ochiai, K.Sumii, Y.Nagao, E.Fujita. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 2351 (1985)
60. M.Ochiai, K.Sumii, Y.Nagao, E.Fujita, H.Arimoto, H.Yamaguchi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 697 (1985)
61. M.Ochiai, K.Oshima, Y.Masaki. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 869 (1991)
62. N.S.Zefirov, A.S.Koz'min, T.M.Kasumov, K.A.Potekhin, V.D.Sorokin, V.K.Brel, E.V.Abramkin, Yu.T.Struchkov, V.V.Zhdankin, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **57**, 2433 (1992)
63. В.М.Игнатьев, Х.М.Ангелов, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **45**, 2342 (1975)
64. Х.М.Ангелов, М.Кирилов, Б.И.Ионин, А.А.Петров. *Журн. общ. химии*, **49**, 2225 (1979)
65. R.S.Macomber. *J. Org. Chem.*, **42**, 3297 (1977)
66. R.S.Macomber, G.A.Krudy, K.Seftt, L.E.Rendon-Diazmicon. *J. Org. Chem.*, **48**, 1425 (1983)
67. Kh.Angelov, K.Vachkov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **21**, 237 (1984)
68. Х.М.Ангелов, Х.Ж.Христов. *Журн. общ. химии*, **50**, 1891 (1980)
69. Х.М.Ангелов, Ч.Танчева. *Журн. общ. химии*, **55**, 53 (1985)
70. Kh.Angelov, Kh.Khristov. *Phosphorus Sulfur Relat. Elem.*, **15**, 373 (1983)
71. C.Tancheva, Kh.Angelov, D.Mondeshka. *Heterocycles*, **23**, 843 (1985)
72. M.Ochiai, M.Kunishima, K.Sumii, Y.Nagao, E.Fujita, M.Arimoto, H.Yamaguchi. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 4501 (1985)
73. M.Ochiai, T.Ito, Y.Takaoka, Y.Masaki, M.Kunishima, S.Tani, Y.Nagao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 118 (1990)
74. T.Kitamura, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **53**, 4105 (1988)
75. P.J.Stang, T.Kitamura. *Org. Synth.*, **70**, 215 (1992)
76. P.J.Stang, A.M.Arif, C.M.Crittell. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **29**, 287 (1990)
77. M.D.Bachi, N.Bar-Ner, C.M.Crittell, P.J.Stang, B.L.Williamson. *J. Org. Chem.*, **56**, 3912 (1991)
78. M.Ochiai, M.Kunishima, K.Fuji, M.Shiro, Y.Nagao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1076 (1988)
79. M.Ochiai, M.Toyonari, T.Nagaoka, D.-W.Chen, M.Kida. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 6709 (1996)
80. T.Kitamura, R.Furuki, K.Nagata, H.Taniguchi, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **57**, 6810 (1992)

81. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, **31**, 703 (1990)
82. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **48**, 7149 (1992)
83. P.J.Stang, V.V.Zhdankin, N.S.Zefirov. *Mendeleev Commun.*, 159 (1992)
84. T.Kitamura, R.Furuki, H.Taniguchi, P.J.Stang. *Mendeleev Commun.*, 148 (1991)
85. T.Kitamura, R.Furuki, K.Nagata, L.Zheng, H.Taniguchi. *Synlett*, 193 (1993)
86. R.J.Hinkle, G.T.Poulter, P.J.Stang. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11626 (1993)
87. R.J.Hinkle, P.J.Stang. *Synthesis*, 313 (1994)
88. P.J.Stang, J.Ullmann. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **30**, 1469 (1991)
89. M.Ochiai, M.Kunishima, K.Fuji, Y.Nagao. *J. Org. Chem.*, **53**, 6144 (1988)
90. T.Kitamura, P.J.Stang. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 1887 (1988)
91. T.Kitamura, T.Fukuoka, Y.Fujiwara. *Synlett*, 659 (1996)
92. M.Ochiai, K.Uemura, K.Oshima, Y.Masaki, M.Kunishima, S.Tani. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 4753 (1991)
93. M.Ochiai, K.Uemura, Y.Masaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2528 (1993)
94. M.Ochiai, K.Oshima, Y.Masaki. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 7711 (1991)
95. M.Ochiai, M.Kunishima, S.Tani, Y.Nagao. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3135 (1991)
96. M.Ochiai, Y.Kitagawa, S.Yamamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11598 (1997)
97. E.Kotali, A.Varvoglou, A.Bozopoulos. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 827 (1989)
98. G.Maas, M.Regitz, U.Moll, R.Rahm, F.Krebs, R.Hector, P.J.Stang, C.M.Crittell, B.L.Williamson. *Tetrahedron*, **48**, 3527 (1992)
99. B.L.Williamson, P.J.Stang, A.M.Arif. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 2590 (1993)
100. P.Murch, A.M.Arif, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **62**, 5959 (1997)
101. P.J.Stang, V.V.Zhdankin. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4571 (1991)
102. P.J.Stang, T.Blume, V.V.Zhdankin. *Synthesis*, 35 (1993)
103. P.J.Stang, A.Schwartz, T.Blume, V.V.Zhdankin. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6759 (1992)
104. J.H.Ryan, P.J.Stang. *J. Org. Chem.*, **61**, 6162 (1996)
105. T.M.Kasumov, N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, Yu.K.Grishin, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **53**, 13139 (1997)
106. T.M.Kasumov, V.K.Brel', K.A.Potekhin, E.V.Balašova, H.C.Zeferov. *Dokl. AN*, **351**, 644 (1996)
107. T.M.Kasumov, V.K.Brel', K.A.Potekhin, A.C.Koz'ymin, E.V.Balašova, Yu.C.Struchkov, H.C.Zeferov. *Dokl. AN*, **349**, 634 (1996)
108. T.M.Kasumov, V.K.Brel', K.A.Potekhin, E.V.Balašova, H.C.Zeferov, P.Dž.Cstn'. *Dokl. AN*, **353**, 770 (1997)
109. Н.Ш.Пиркулев, В.К.Брель, Т.М.Касумов, Н.Г.Ахмедов, Н.С.Зеферов. *Журн. орг. химии*, 1633 (1999)
110. N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, T.M.Kasumov, Yu.K.Grishin, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Synthesis*, 1297 (1999)
111. T.Okuyama, T.Takino, T.Sueda, M.Ochiai. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 3360 (1995)
112. R.J.Hinkle, D.B.Thomas. *J. Org. Chem.*, **62**, 7534 (1997)
113. О.Я.Нейланд, Б.Я.Кареле. *Журн. орг. химии*, **7**, 1611 (1971)
114. P.J.Stang, H.Wingert, A.M.Arif. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7235 (1987)
115. M.Ochiai, Y.Takaoka, Y.Nagao. *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6565 (1988)
116. J.C.Gilbert, D.H.Giamalva, U.Weerasooriya. *J. Org. Chem.*, **48**, 5251 (1983)
117. M.Ochiai, Y.Kitagawa, M.Toyanari, K.Uemura, K.Oshima, M.Shiro. *J. Org. Chem.*, **62**, 8001 (1997)
118. T.Okuyama, M.Ochiai. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4785 (1997)
119. J.C.Gilbert, U.Weerasooriya. *Tetrahedron Lett.*, **21**, 2041 (1980)
120. A.Oku, T.Harada, Y.Nozaki, Y.Yamaura. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2189 (1985)
121. A.Oku, K.Kimura, S.Ohwaki. *Acta Chem. Scand.*, **47**, 391 (1993)
122. T.Sueda, T.Nagaoka, S.Goto, M.Ochiai. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 10141 (1996)
123. M.Ochiai, T.Sueda, K.Uemura, Y.Masaki. *J. Org. Chem.*, **60**, 2624 (1995)
124. T.Okuyama, T.Takino, K.Sato, M.Ochiai. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 2275 (1998)
125. F.M.Beringer, S.A.Galton. *J. Org. Chem.*, **30**, 1930 (1965)
126. M.Ishikura, M.Terashima. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 727 (1989)
127. M.Ishikura, M.Terashima. *Heterocycles*, **27**, 2619 (1988)
128. M.Ochiai, K.Oshima, Y.Masaki. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7059 (1991)
129. M.Ochiai. In *Chemistry of Hypervalent Compounds*. (Ed. Kin-ya Akiba). Wiley-VCH, New York, 1999. P. 359
130. M.Ochiai, K.Oshima, Y.Masaki, M.Kunishima, S.Tani. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 4829 (1993)
131. M.Ochiai, K.Oshima, Y.Masaki. *Chem. Lett.*, 871 (1994)
132. M.Ochiai, Y.Kitagawa, M.Toyonari, K.Uemura. *Tetrahedron Lett.*, **35**, 9407 (1994)
133. M.Ochiai, Y.Takaoka, K.Sumi, Y.Nagao. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1382 (1986)
134. S.-K.Kang, T.Yamaguchi, P.-S.Ho, W.-Y.Kim, H.-Ch.Ryu. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 841 (1998)
135. S.-K.Kang, K.-H.Lim, P.-S.Ho, W.-Y.Kim. *Synthesis*, 874 (1997)
136. R.M.Moriarty, W.R.Epa, A.K.Awasthi. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 6315 (1991)
137. Y.Kurihara, M.Sodeoka, M.Shibasaki. *Chem. Pharm. Bull.*, **42**, 2357 (1994)
138. R.M.Moriarty, W.R.Epa. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 4095 (1992)
139. N.Sh.Pirgulyev, V.K.Brel, N.S.Zefirov, P.J.Stang. *Tetrahedron*, **55**, 12377 (1999)
140. S.-K.Kang, S.-B.Lee, S.-B.Jang, P.-S.Ho. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 835 (1996)
141. S.-K.Kang, H.-W.Lee, S.-B.Jang, T.-H.Kim, S.-J.Pyun. *J. Org. Chem.*, **61**, 2604 (1996)
142. S.-B.Jang. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 4421 (1997)
143. S.-K.Kang, K.-Y.Jung, C.-H.Park, S.-B.Jang. *Tetrahedron Lett.*, **36**, 8047 (1995)
144. S.-K.Kang, H.-W.Lee, S.-B.Jang, P.-S.Ho. *J. Org. Chem.*, **61**, 4720 (1996)
145. S.-K.Kang, T.Yamaguchi, R.-K.Hong, T.-H.Kim, S.-J.Pyun. *Tetrahedron*, **53**, 3027 (1997)
146. S.-K.Kang, T.Yamaguchi, P.-S.Ho, T.-H.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1947 (1997)

ALKENYLIODONIUM SALTS

N.Sh.Pirkuliev, V.K.Brel, N.S.Zefirov

*Institute of Physiologically Active Compounds, Russian Academy of Sciences
142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation, Fax +7(095)913-2113
Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932-8846*

New data on the synthesis and chemical transformations of alkenyliodonium salts are summarised and analysed.

Bibliography — 146 references.

Received 8th October 1999