

Илиды серы в синтезе гетеро- и карбоциклических соединений

С.Н.Лакеев, И.О.Майданова, Ф.З.Галин, Г.А.Толстиков

Институт биологии Уфимского научного центра Российской академии наук

450054 Уфа, просп. Октября, 69, факс (347)235–2641

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук

450054 Уфа, просп. Октября, 71, факс (347)235–6066

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)234–4752

Проанализированы, систематизированы и обобщены литературные данные последних 15 лет по использованию сульфониевых илидов в синтезе карбоциклических и гетероциклических соединений.

Библиография — 139 ссылок.

Оглавление

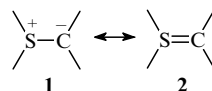
I. Введение	744
II. Перегруппировки циклических илидов серы	745
III. Реакции внутримолекулярной циклизации илидов серы	755
IV. Реакции тиокарбонильных илидов	756
V. Циклоприсоединение илидов к алкенам	759

I. Введение

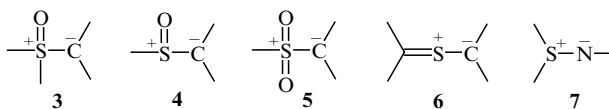
Интерес к химии илидов возник в начале 1950-х годов после открытия Виттигом реакции фосфониевых илидов с карбонильными соединениями, в результате которой получают алкены.¹ Работы Кори² и Франсена,^{3,4} расширившие реакцию Виттига применительно к илидам серы, положили начало интенсивному исследованию сульфониевых илидов. Дальнейшее развитие химии этих соединений показало возможность их широкого использования в органическом синтезе.

Илиды серы представляют собой соединения, в которых отрицательно заряженный атом углерода непосредственно связан с положительно заряженным атомом серы. В общем

виде они могут быть представлены двумя резонансными структурами — илидной **1** и иленовой **2**.⁵



В органическом синтезе чаще всего используют сульфониевые (**1**) и сульфоксониевые (**3**) илиды, содержащие у атома серы два органических заместителя.^{6–9} Известны также сульфинильные (**4**), сульфонильные (**5**), тиокарбонильные (**6**) илиды и иминосульфураны (**7**).⁸



Илиды серы являются нуклеофильными реагентами, причем их реакционная способность обратно пропорциональна их стабильности. Стабилизация илидов происходит за счет делокализации электронной плотности под действием электроноакцепторных заместителей у карбанионного центра. Свойства стабилизированных илидов серы и их сравнение с нестабилизированными илидами представлены в обзорах^{6, 10, 11}.

Наибольшее распространение в органическом синтезе получили реакции илидов серы с соединениями, содержащими связи C=X (X = O, C, N), которые протекают как нуклеофильное присоединение с последующим 1,3-элиминированием серосодержащей группы и образованием эпоксида, циклопропана или азиридина соответственно.⁶

С.Н.Лакеев. Кандидат химических наук, заведующий контрольно-аналитической лабораторией ИБ УНЦ РАН.

Телефон: (347)235–5341, e-mail: bmch@anrb.ru

И.О.Майданова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (347)235–5341.

Ф.З.Галин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией тонкого органического синтеза ИОХ УНЦ РАН.

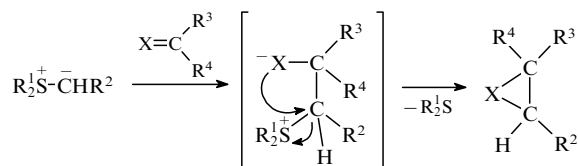
Телефон: (347)235–5288, e-mail: galin@anrb.ru

Г.А.Толстиков. Академик, директор НИОХ СО РАН.

Телефон: (383)234–3850, e-mail: kim@nioch.nsc.ru

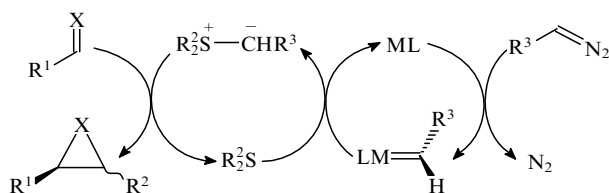
Область научных интересов авторов: химия природных соединений, тонкий органический синтез биологически активных соединений, металлокомплексный катализ в органической химии, химия илидов серы.

Дата поступления 21 декабря 2000 г.



X = O, C, N.

Данные по этим реакциям подробно освещены в монографии Троста⁶ и работах^{7, 12–16}. Цвиттер-ионный характер сульфониевых илидов обуславливает также их широкое использование в перегруппировках, позволяющих формировать новые связи C–C часто с высокой стерео- и региоселективностью.^{16–20} В последнее десятилетие интерес к илидам серы возрос в связи с успешным их применением в асимметрическом синтезе.¹⁶ Несомненным достижением в этой области является разработанный недавно одностадийный метод синтеза оптически активных эпоксидов и азиридинов.^{21, 22} Оптически чистые илиды серы, генерируемые *in situ* при взаимодействии каталитических количеств хиральных сульфидов с диазосоединениями в присутствии тетраацетата диридия или ацетилацетоната меди, реагируют с альдегидами или иминами, давая эпоксиды или азиридины, а освобождающийся сульфид возвращается в каталитический цикл. С использованием этого метода синтезированы различные замещенные эпоксиды и азиридины с хорошими выходами и высокой энантиоселективностью.^{16, 23–25}



X = Me₃Si(CH₂)₂SO₂N, O; ML = Rh₂(OAc)₄, Cu(acac)₂.

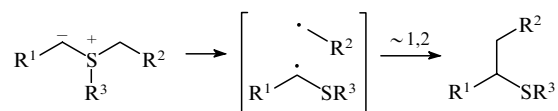
Илиды серы нашли широкое применение в синтезе других циклических, а также гетеро-, макро- и полициклических структур, в том числе природных соединений и их аналогов. Специализированные обзорные статьи на эту тему отсутствуют: есть только одна работа,¹³ охватывающая публикации до 1986 г. В предлагаемом обзоре рассмотрены достижения последних 15 лет по использованию илидов серы в синтезах сложных циклических, гетероциклических и природных соединений. Систематизация и анализ представленных литературных данных позволят более полно оценить возможности использования илидов серы в синтезе сложных структур и перспективы дальнейшего развития этого направления. Авторы предлагаемого обзора исключили из рассмотрения реакции илидов, приводящие к образованию трехчленных карбо- и гетероциклов.

II. Перегруппировки циклических илидов серы

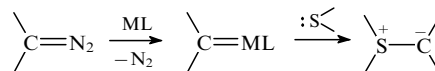
Сигматронным перегруппировкам циклических илидов серы посвящено наибольшее число публикаций, в которых илиды серы используют для синтеза различных карбо- и гетероциклических соединений. Илиды либо генерируют *in situ*, либо применяют заранее полученные индивидуальные соединения. Наибольшее синтетическое применение находят 1,2-перегруппировки Стивенса^{18, 20} и 2,3-сигматронные перегруппировки илидов серы.^{16–20, 26}

1. 1,2-Перегруппировки Стивенса

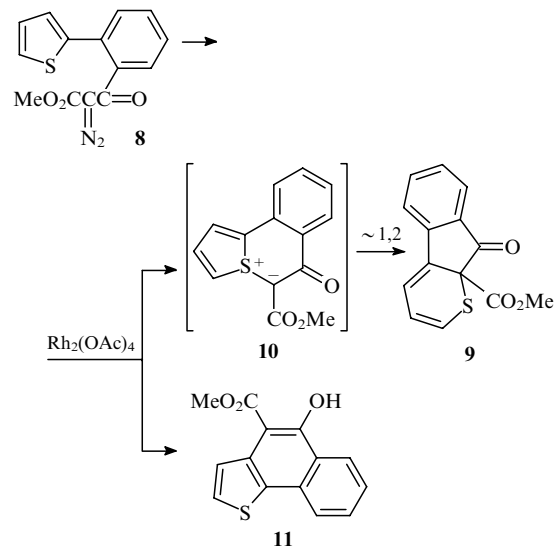
1,2-Перегруппировка Стивенса илидов серы и азота была открыта в 1928 г.²⁷ Согласованный механизм этой термической перегруппировки запрещен правилами орбитальной симметрии,²⁸ поэтому наиболее вероятным является механизм, включающий процесс диссоциации–рекомбинации. В работах^{29, 30} показано, что перегруппировка проходит через образование радикальной пары, причем скорость рекомбинации радикалов выше, чем скорость их диффузии в растворитель.



Использование перегруппировок илидов серы в синтезе циклических соединений стало особенно перспективным в связи с развитием карбенового метода генерирования циклических илидов серы.^{20, 31–34} Образование илидов происходит за счет электрофильного присоединения к атому серы карбеноидной частицы, генерируемой из диазогруппы под действием соединений переходных металлов (преимущественно Rh или Cu).³⁴ Чаще всего в этих реакциях применяют устойчивые диазоэфиры или диазокетоны. Недавно^{35, 36} была показана также возможность успешного использования триметилсилилдиазометана для генерирования илидов серы.



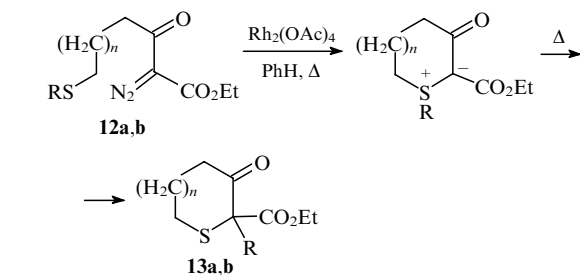
Иногда процесс осложняется побочной реакцией внедрения образующегося карбена в связь C–H. Так, при внутримолекулярной циклизации диазосульфида **8** наряду с основным продуктом реакции **9**, образующимся в результате 1,2-перегруппировки промежуточного нестабильного трициклического тиофениевого илида **10**, в реакционной смеси обнаружили также продукт внедрения в C–H-связь **11**.³⁷



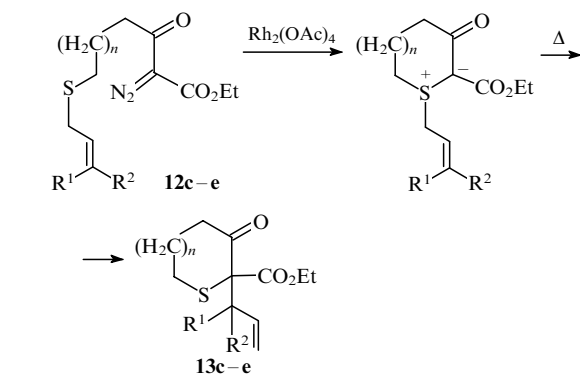
Синтез новых стабильных четырех-семичленных циклических илидов внутримолекулярной циклизацией диазосульфидов и их термические перегруппировки с образованием гетероциклических соединений были осуществлены практически одновременно двумя независимыми группами авторов.^{38–40} В работах^{38, 39} показано, что шести- и семичленные циклические илиды **12a, b** при нагревании претерпевают 1,2-перегруппировку Стивенса и образуют соответствующие

замещенные циклические тиоэфиры **13a,b** с выходами 40–60%.

Катализируемое $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ разложение диазоаллилсульфида **12b** дает сразу перегруппированный тиепан **13b** (выход 59%). Промежуточный циклический сульфониевый ирид обнаружен не был. То, что тиепан **13b** образовался в результате [2,3]-перегруппировки, а не [1,2]-сдвига, было показано на примере диазосульфидов **12c–e**, содержащих при атоме серы пренильный, циннамилный или кротильный заместитель, поскольку в этих случаях происходила аллильная инверсия.



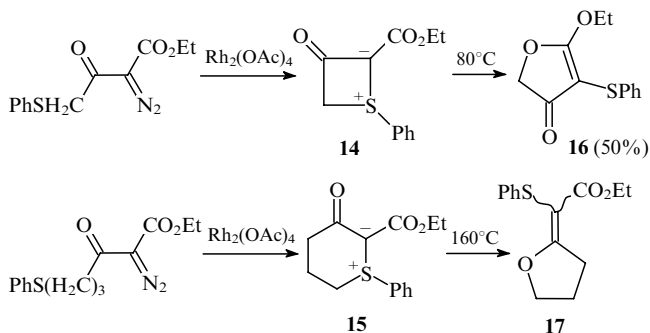
$\text{R} = \text{Bn}, n = 1$ (**a**); $\text{R} = \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2, n = 2$ (**b**).



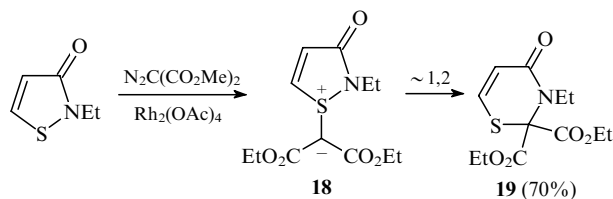
$\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}, n = 1$ (**c**); $\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{R}^2 = \text{H}, n = 2$ (**d**);

$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{R}^2 = \text{H}, n = 2$ (**e**).

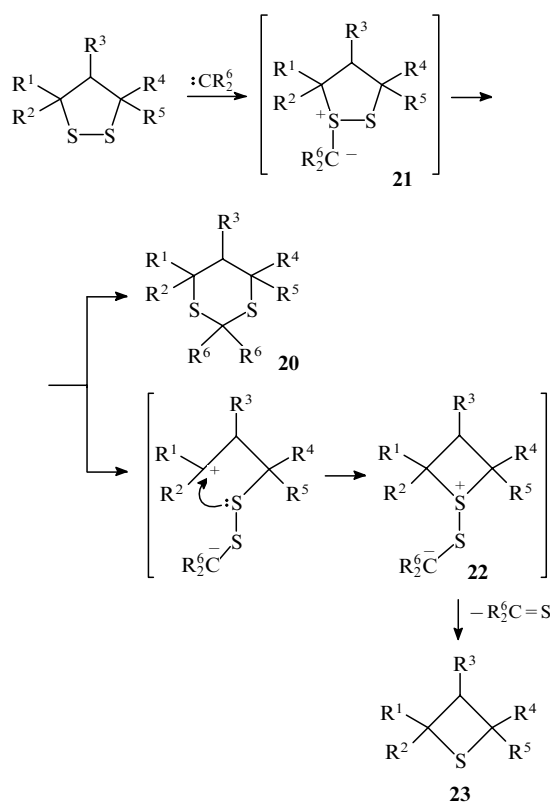
В работе⁴⁰ показано, что четырех- (**14**) и шестичленные *S*-фенилзамещенные (**15**) илиды серы при нагревании подвергаются 1,4-перегруппировкам с образованием производных дигидро- (**16**) и тетрагидрофурана (**17**). Для семичленных и некоторых шестичленных циклических илидов наблюдается распад с образованием непредельных соединений, не содержащих атома серы.⁴⁰



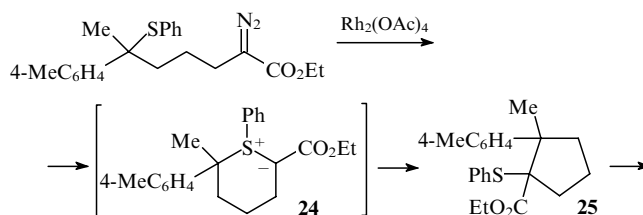
1,2-Перегруппировка стабилизированного двумя этокси-карбонильными группами циклического илида **18**, образующегося при взаимодействии 2,3-дигидроизотиазол-3-она с диазомалоновым эфиром, протекает с внедрением карбена по связи $\text{S}-\text{N}$ и образованием 3,4-дигидро-1,3-тиазин-4(2*H*)-она **19**.⁴¹

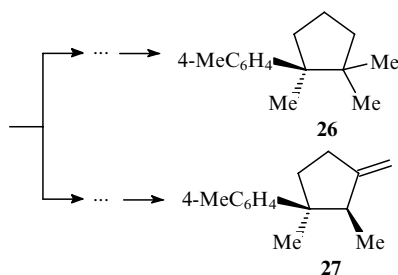


В работе⁴² синтезировали замещенные 1,3-дитианы **20** путем 1,2-перегруппировки с разрывом связи $\text{S}-\text{S}$ промежуточных 1,2-дитиолоновых илидов **21**. Илиды **21** генерировали взаимодействием циклических дисульфидов с карбенами, полученными из диазосоединений в условиях каталитических или фотохимических реакций. Если циклические дисульфиды содержат более четырех заместителей, в илидах **21** может происходить разрыв связи $\text{C}-\text{S}$. Последующее десульфирование интермедиатов **22** приводит к тиетанам **23**.

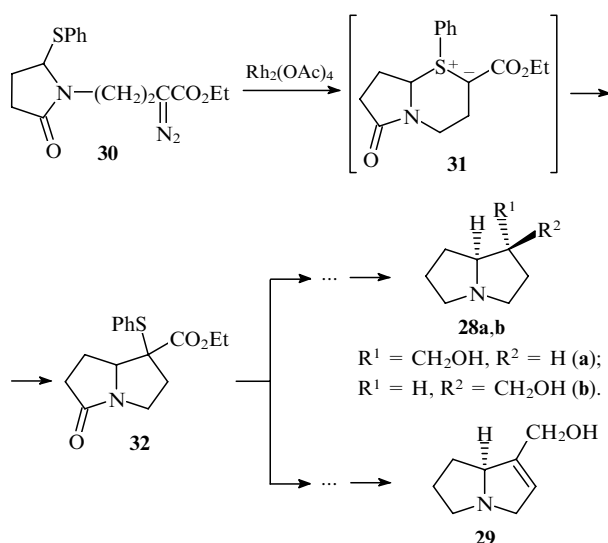


Генерирование циклических илидов путем внутримолекулярной реакции серосодержащих соединений с карбенами и их последующая термическая перегруппировка были успешно использованы в синтезе карбоциклических природных соединений. Так, 1,2-перегруппировка илида **24** протекает с сужением цикла и приводит к замещенному циклопентану **25** — ключевому соединению в синтезе сесквитерпенов (\pm)-купарена (**26**) и (\pm)-лаурена (**27**).^{43, 44}

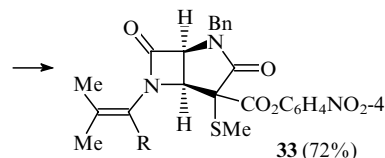
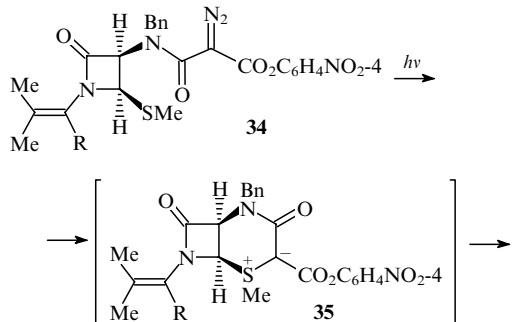




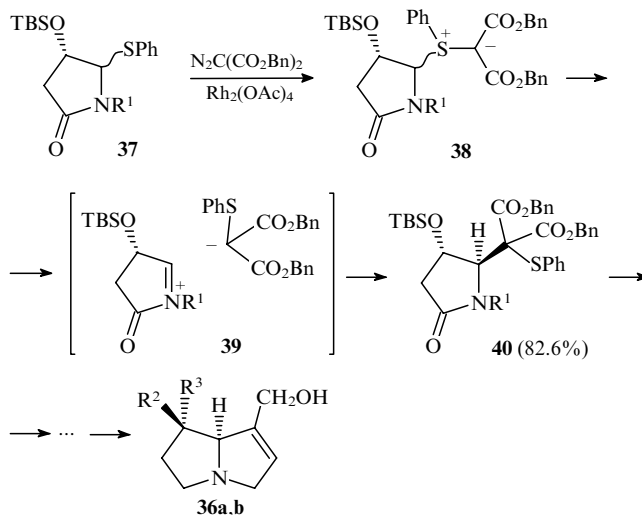
Аналогичная стратегия синтеза использована для получения пирролизидиновых алкалоидов — (±)-трахелантамедина (**28a**), (±)-изоретронеанола (**28b**) и (±)-супенидина (**29**).^{45, 46} Диазокетон **30** под действием родиевого катализатора превращается в бициклический сульфониевый ирид **31**, последующая перегруппировка которого приводит к соединению пирролизидинового ряда **32**. Из него были получены алкалоиды **28a, b** и **29**.



1,2-Перегруппировки протекают с высокой стереоселективностью, особенно при низких температурах и в вязких растворителях. Применение хиральных сульфидов позволяет использовать эти реакции в асимметрическом синтезе.¹⁸ В частности, перегруппировка Стивенса позволяет решить такую ключевую проблему в синтезе природных азотсодержащих соединений, как стереоселективное формирование новых связей C—C в α -положении к атому азота. Так, на примере синтеза бициклического β -лактама **33** продемонстрирован новый подход к 6-амидокарбопенициллановым антибиотикам.⁴⁷ Фотолиз диазокетона **34** приводит к илиду **35**, который перегруппировывается, давая соединение **33** со стереоселективным образованием новой связи C—C.



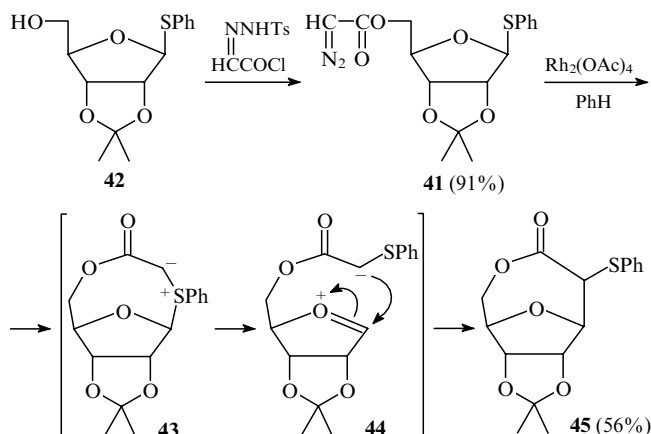
Развивая синтетический подход, использованный в работе⁴⁷, авторы провели стереоселективный синтез алкалоидов (+)-гелиотридина (**36a**) и (+)-ретронецина (**36b**).⁴⁸



TBS — $\text{Bu}^t\text{Me}_2\text{Si}$;
36a: $R^1 = (\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{Bu}^t$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OH}$;
36b: $R^1 = (\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{Bu}^t$, $R^2 = \text{OH}$, $R^3 = \text{H}$.

Оптически активный сульфид **37**, легко получаемый из (S)-яблочной кислоты, в каталитической реакции с дибензильдиазомалонатом образует ирид **38**, 1,2-перегруппировка которого протекает с высокой стереоселективностью. Полагают, что в этой реакции первоначально происходит разрыв связи C—S и образуется соль **39**. Атака карбанионом связи C=N происходит преимущественно с наименее экранированной стороны, в результате чего образуется производное 2,3-*транс*-пирролидона **40**, на основе которого были получены алкалоиды **36a, b**.

Применение внутримолекулярной перегруппировки циклических сульфониевых иридов позволило авторам работы⁴⁹ предложить новый метод получения лактонов, использованных далее в синтезе С-нуклеозидов. Диазоацетилтиогликозид **41** получили по модифицированному методу Кори из предшественника **42**.⁵⁰ При кипячении в бензоле с каталитическим количеством ацетата родия он через ирид

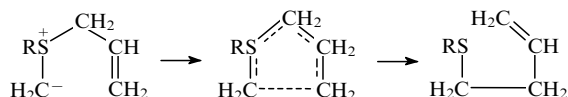


серы **43** и оксониевый интермедиат **44** превратился в лактон **45** — ключевое соединение в синтезе нуклеозидного антибиотика (+)-шоудомидина.

2. 2,3-Сигматропные перегруппировки

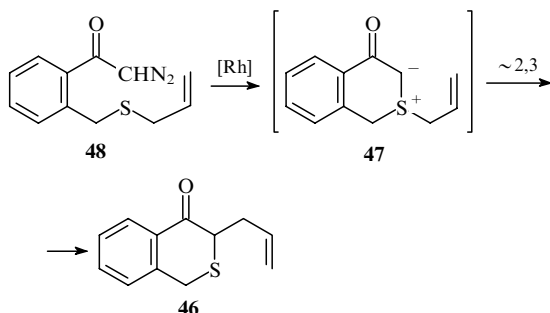
В последние два десятилетия в синтезе циклических соединений наиболее широко используют 2,3-сигматропные перегруппировки аллильных и бензильных илидов серы. Эти исследования были начаты Болдуином^{51–53} еще в 1968 г., и с тех пор 2,3-сигматропные перегруппировки илидов нашли разнообразное применение.

В общем виде перегруппировку аллилилидов в гомоаллильные сульфиды можно представить следующим образом:



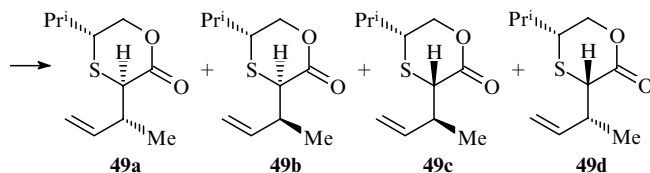
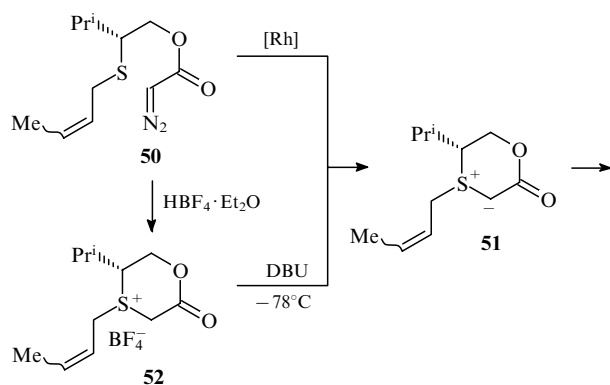
2,3-Сигматропные перегруппировки разрешены правилами орбитальной симметрии²⁸ и происходят при нагревании или фотолизе илидов с полной инверсией аллильного заместителя.^{54,55} Благодаря согласованному механизму, в этих реакциях достигается высокая регио-, диастерео- и энантиоселективность, что представляет особый интерес для использования их в асимметрическом синтезе.

В работе⁵⁶ предложен мягкий и эффективный метод синтеза 3-аллилизотиохроман-4-она (**46**) путем 2,3-сигматропной перегруппировки циклического илида серы **47**, образующегося при внутримолекулярной циклизации диазосульфида **48** под действием родиевого катализатора.



Использование хиральных аллилсульфидов в 2,3-сигматропных перегруппировках открывает широкие возможности для энантиоселективных синтезов циклических соединений, в том числе и аналогов природных веществ.

Так, описан синтез оптически активных тиоксанонов **49a–d**, основанный на 2,3-сигматропной перегруппировке оптически чистого циклического илида серы **51**, протекающей с высокой асимметрической индукцией.^{57,58} Полученный из L-валина кротилтиодиазоэфир **50** преобразуют в соответ-

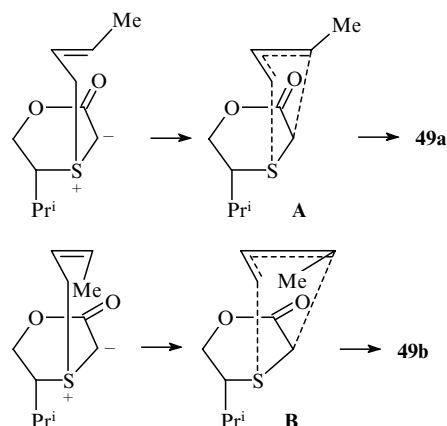


DBU — 1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундец-7-ен.

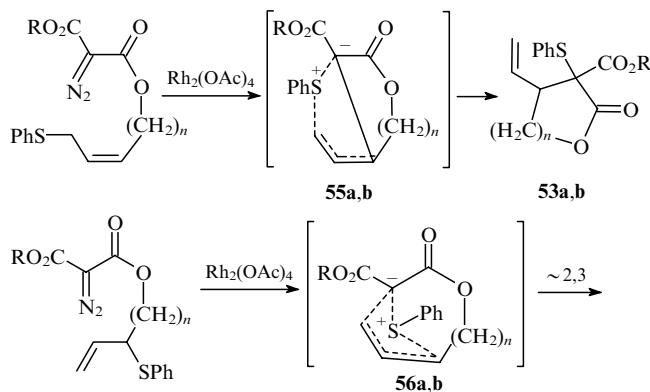
Исходное соединение	Реагент	Общий выход, %	Соотношение изомеров			
			49a	49b	49c	49d
(Z)- 50	[Rh]	35	84	8	7	1
(E)- 50	[Rh]	28	10	83	2	5
(Z)- 52	DBU	66	94	4	2	Следы
(E)- 52	DBU	64	4	93	1	2

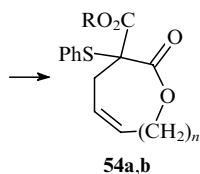
ствующий циклический аллилилид серы либо проведением внутримолекулярной циклизации на родиевом катализаторе, либо депротонированием сульфониевой соли **52**, которая образуется из соединения **50**. Перегруппировка илида **51** приводит к четырем изомерным тиоксанонам **49a–d**. Наилучший выход и диастереоселективность достигаются при депротонировании сульфониевой соли **52**.

При использовании (Z)-изомеров соединений **50** и **52** основным продуктом реакции является тиоксанон **49a**, а при использовании (E)-изомеров — тиоксанон **49b**. Такую стереоселективность объясняют⁵⁹ тем, что в ходе реакции образуются преимущественно переходные состояния **A** или **B**, в которых пятичленный цикл, включающий аллильную перегруппировку, находится в *эндо*-конформации.



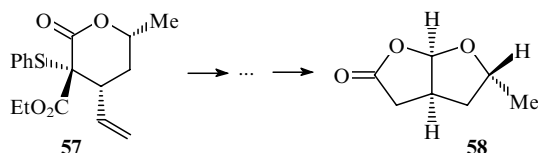
Замещенные пяти-восьмичленные лактоны **53a,b** и **54a,b** получены 2,3-сигматропной перегруппировкой аллилсульфониновых илидов **55a,b** и **56a,b**, образовавшихся из соответствующих диазоэфиров под действием тетраацетата диродия.^{60–63}



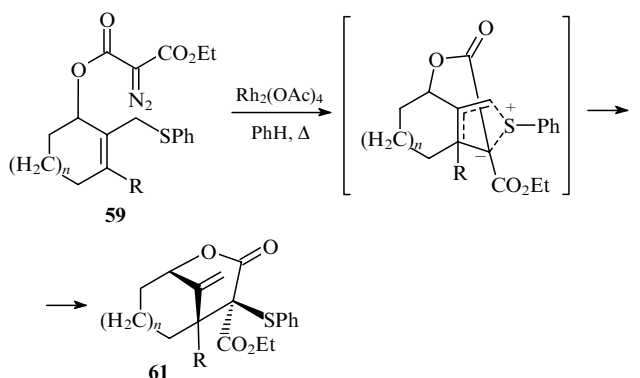


R = Me, Et; n = 1, 2.

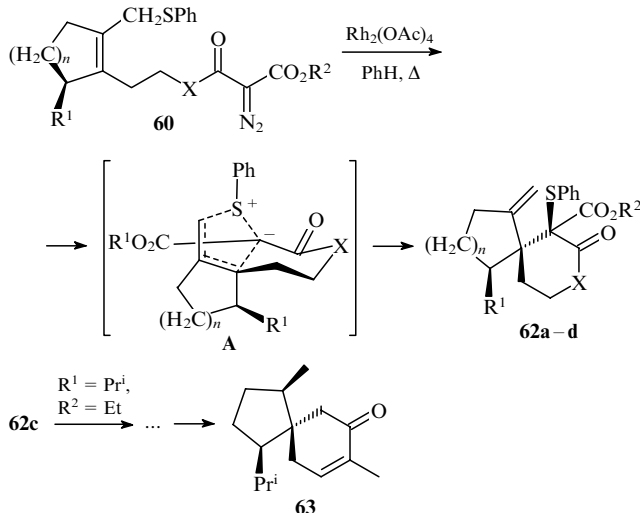
На основе полученного аналогичным способом лактона **57** осуществлен стереоселективный синтез производного пергидрофура[2,3-*b*]фуранона **58**.⁶²



Переэтерификация илидов серы, полученных при обработке тетраацетатом диридия в кипящем бензоле серосодержащих диазоацетонидов **59**, **60**, использована в новом синтезе мостиковых δ -лактонов **61**,⁶⁴ а также спироочлененных пяти- и шестичленных лактонов **62a,b**⁶⁵ и спирокарбодиклещеских соединений **62c,d**.⁶⁶



R = H, Me; n = 1, 2.

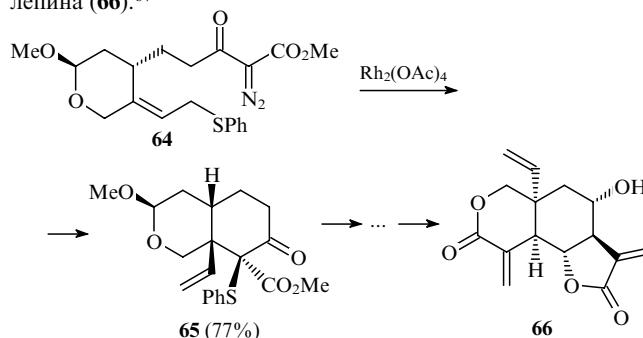


R¹, R² = Alk; X = O, n = 1 (**a**), 2 (**b**); X = CH₂, n = 1 (**c**), 2 (**d**).

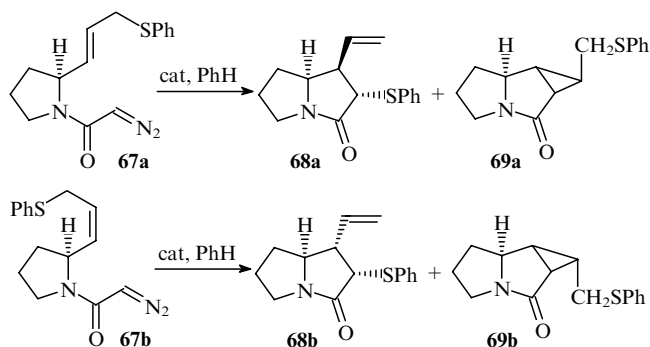
Реакция спироаннелирования с использованием [2,3]-сигматропной переэтерификации через циклический аллилсульфониевый илид применена в энантиоселективном синтезе сесквитерпена — (+)-акорена В (**63**).⁶⁶ Высокая стереоселективность сигматропной переэтерификации объясняется

предпочтительным подходом карбаниона к сульфонию реакционному центру с менее пространственно затрудненной стороны, противоположной изопропильной группе (переходное состояние **A**).

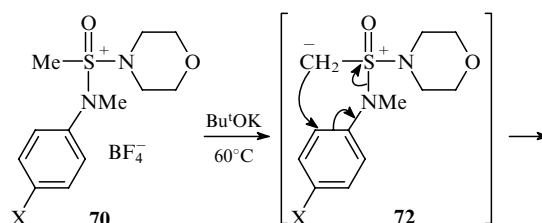
Стереоселективной циклизацией диазосульфида **64** на родиевом катализаторе с последующей 2,3-переэтерификацией образующегося илида получено производное *цис*-2-окса-9-винилдекалина **65** — исходное соединение в синтезе вернолепина (**66**).⁶⁷

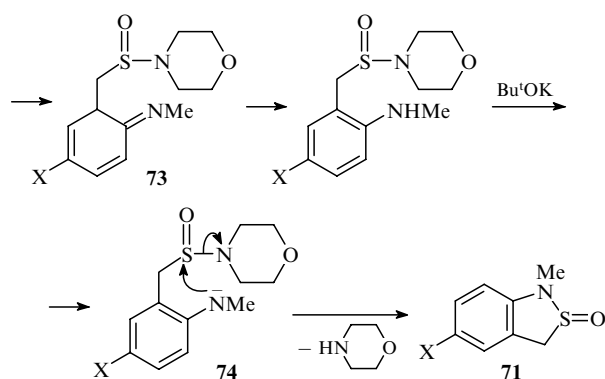


В работе⁶⁸ исследованы стереоселективные реакции диазосульфидов **67a** и **67b**, протекающие под действием родиевых, медных и палладиевых катализаторов. При этом в зависимости от условий могут получаться либо сульфониовые илиды, которые в результате последующей 2,3-сигматропной переэтерификации образуют бициклические соединения **68a** и **68b**, либо трициклические циклопропановые производные **69a** и **69b**. Последние являются продуктами внутримолекулярного циклопропанирования. Преимущественное образование азабициклооктанов **68a,b** наблюдается при разложении диазоамидов **67a,b** в присутствии комплекса родия с капролактамом. В присутствии катализаторов с электроноакцепторными лигандами (Rh₂(OAc)₄, Cu(asac)₂, Cu(OTf)₂, Pd(OAc)₂) преимущественно или селективно получают циклопропановые производные.



Описаны⁶⁹ переэтерификации диаминосульфониевых солей типа **70** с образованием производных дигидро-2,1-бензоизотиазола **71**. При обработке Bu^tOK солей **70**, полученных алкилированием сульфонидами, происходит 2,3-сигматропная переэтерификация промежуточных илидов **72** с образованием на первой стадии производных циклогексадиенимина **73**. В последних происходит перенос

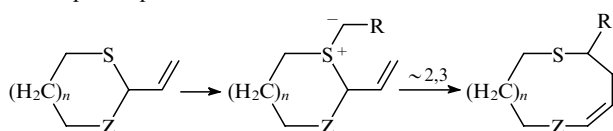




X = Me, Cl.

водорода, сопровождающийся реароматизацией; циклизация интермедиатов **74** приводит к конечным продуктам **71**.

Еще одним перспективным направлением применения илидов серы в синтезе являются 2,3-сигматропные перегруппировки циклических аллилсульфониевых илидов, протекающие с расширением цикла.^{17,70}

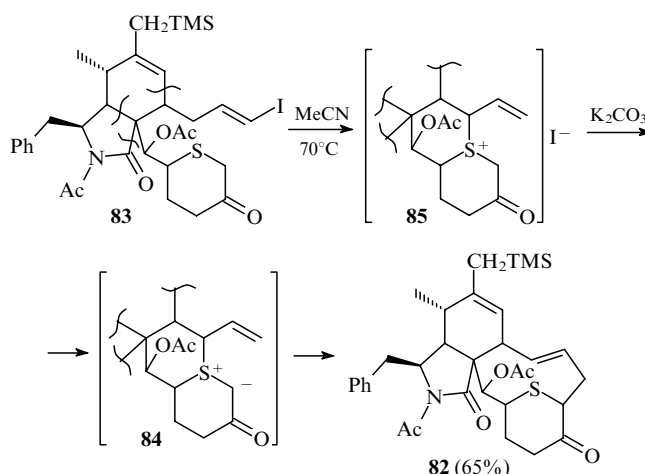


Z — атом углерода или гетероатом.

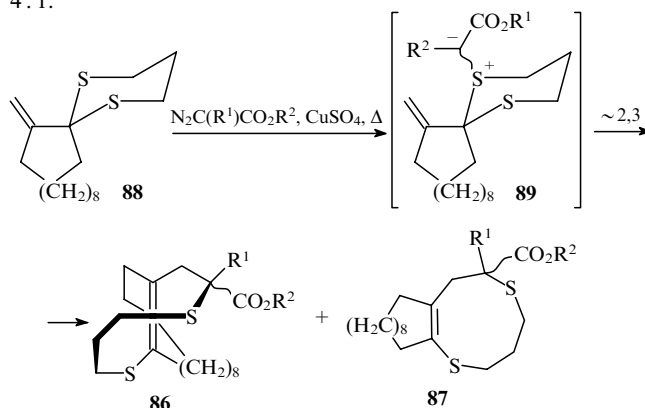
Илиды генерируют путем взаимодействия циклических α -винилсульфидов с диазосоединениями в присутствии медных^{17,70} или родиевых катализаторов,⁷¹ а также действием оснований^{17,70} на сульфониевые соли. Таким способом получены различные макроциклические соединения. Так, синтез производного тиацклоундека-4,7-диена **75**, предшественника агликона макролидного антибиотика метимицина — метинолида **76**, осуществлен исходя из тетразамещенного тиолана **77**.^{72–74} Перегруппировка илида **78**, полученного из соли **79**, дает тиацклооктен **80**, из которого в несколько стадий синтезируют илид **81**. Последующая стереоселективная 2,3-сигматропная перегруппировка илида **81** приводит к тиацклоундекадиену **75** (схема 1).

2,3-Сигматропная перегруппировка бициклических аллилсульфониевых илидов, приводящая к соединению **82**, содержащему фрагмент тиабицикло[6.3.1]ундец-3-ена, использована этими же авторами в полном синтезе цитохалазинов.^{75,76} Исходным веществом послужил винильный иодид **83**. Ключевой стадией в этом синтезе является перегруппи-

ровка илида **84**, полученного из сульфониевой соли **85** при ее обработке поташом.

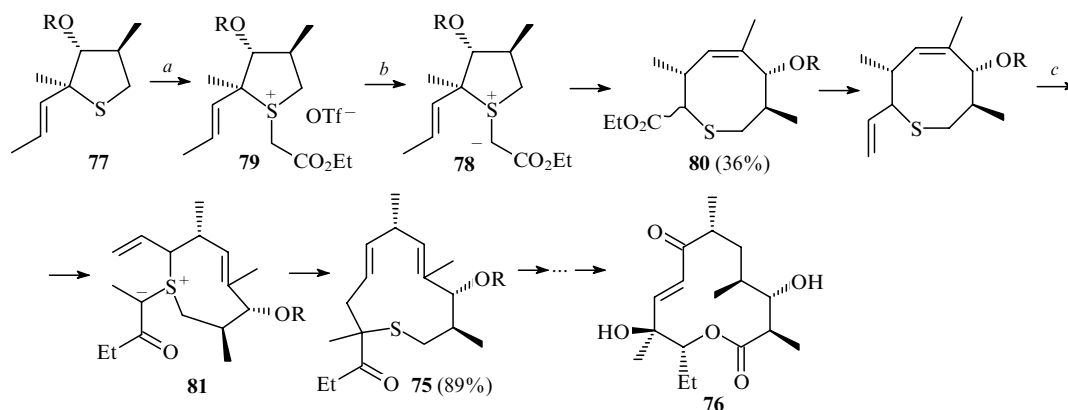


Осуществлен синтез труднодоступных бициклических непредельных дисульфидов **86** (так называемых битвинаненовых структур) и **87**.^{77,78} При нагревании дитиокетала **88** с диазоацетатом в присутствии CuSO_4 получается илид **89**, который в результате 2,3-сигматропной перегруппировки образует два геометрических изомера **86** и **87** в соотношении 4:1.



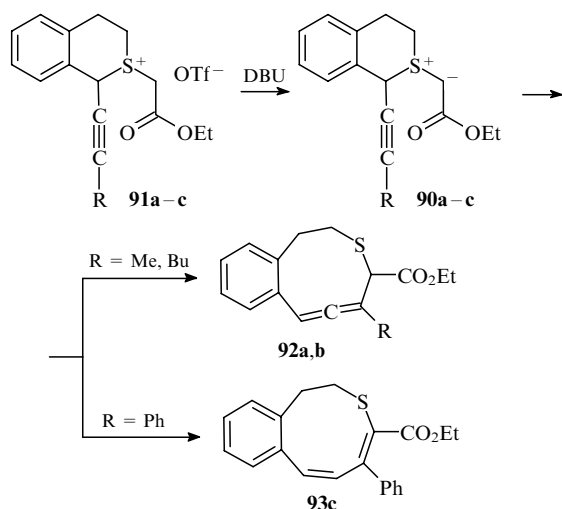
Строение продуктов 2,3-сигматропной перегруппировки ацетиленовых илидов **90a–c**, полученных из соответствующих сульфониевых солей **91a–c**, зависит от характера заместителя при тройной связи. Так, илиды с алкильными заместителями превращаются в алленовые сульфиды **92a,b**,

Схема 1



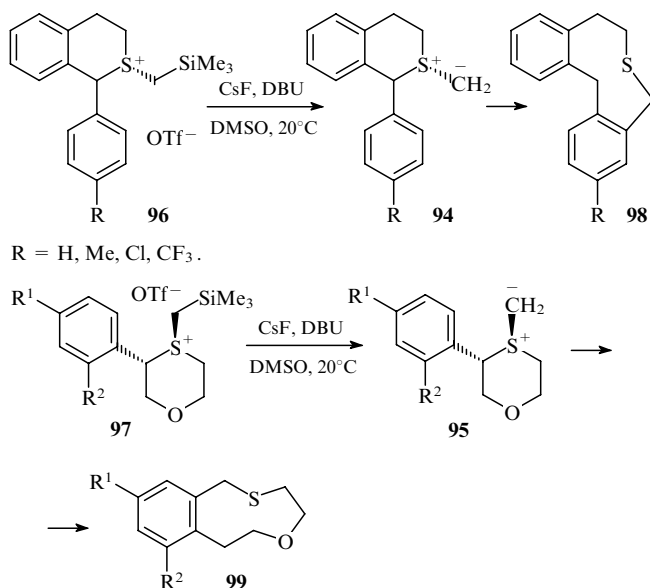
Tf = F_3CSO_2 ; a) $\text{TfOCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$; b) K_2CO_3 ; c) $\text{TfOCHMeCO}_2\text{Et}$, K_2CO_3 .

тогда как фенольный заместитель способствует изомеризации в 1,3-диен **93c**.⁷⁹



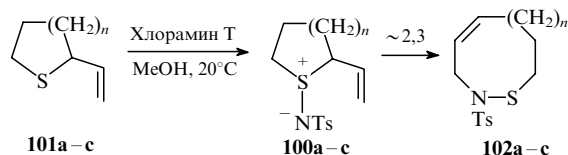
R = Me (a), Bu (b), Ph (c).

Арилзамещенные илиды **94** и **95**, образующиеся при десилилировании солей типа **96**, **97**, подвергаются перегруппировке Соммле–Хаузера с преимущественным образованием замещенных 2,5,8,9-тетрагидродибензо[с, f]тионинов **98**⁸⁰ и 3,4,6,7-тетрагидро-1*H*-5,2-бензоксатионинов **99**.⁸¹



R¹, R² = H, Me, OMe, CF₃.

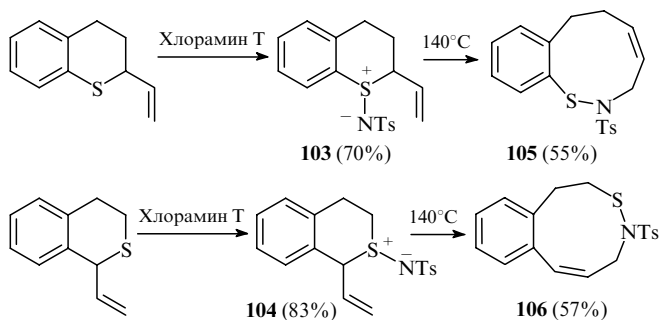
Аналогичные термические 2,3-сигматропные перегруппировки с расширением цикла происходят в случае α-винилиминоссульфурановых илидов **100a-c**, которые получают



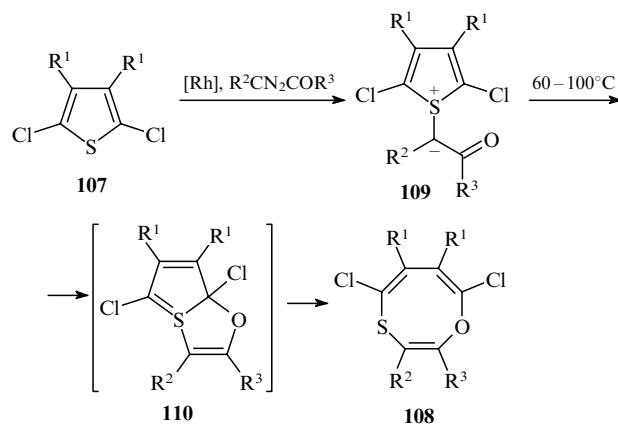
Соединение 101	<i>n</i>	Выход 100 , %	Температура перегруппировки, °C	Выход 102 , %
a	1	70	140	55
b	2	61	140	54
c	3	—	~20	61

при обработке сульфидов **101a-c** хлорамином Т в метаноле при ~20°C.⁸² В результате перегруппировки илидов **100a-c** образуются азатиацклены **102a-c**. Следует отметить, что 2-винилтиепан **101c** при обработке хлорамином Т дает конечный продукт **102c** уже при комнатной температуре. Промежуточный ирид **100c** выделить не удалось.

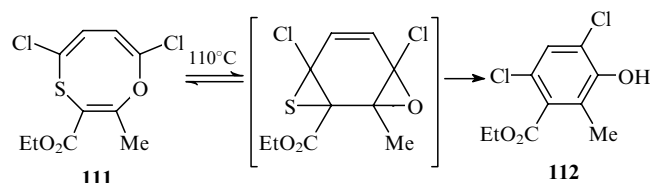
Бензоиминоссульфураны **103**, **104** в тех же условиях образуют 1,2- (**105**) и 3,4-бензотиазоны (**106**).⁸²



Реакцией 3,4-дизамещенных 2,5-дихлортиофенов **107** с диазокетонами в присутствии родиевых катализаторов синтезируются производные новой гетероциклической системы — 1,4-оксатиона **108**.^{83,84} Схема реакции включает образование илидов серы **109** и их последующую термическую 2,3-сигматропную перегруппировку, протекающую через интермедиаты **110**. Нагревание оксатиона **111** при 110°C приводит к производному бензола **112** в результате элиминирования атома серы и 1,2-сдвига атома хлора. Следует отметить, что при взаимодействии с диазокетонами тиофенов, не содержащих атомов хлора в положениях 3 и 5, оксатиониновые производные не образуются.

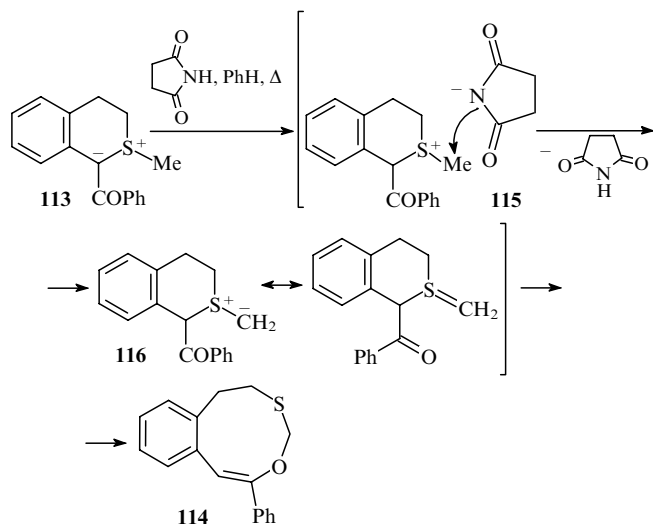


R¹ = H, Cl; R² = CO₂Et, CO₂Bu^t, Ts; R³ = Me;
R²–R³ = COCH₂CMe₂CH₂.

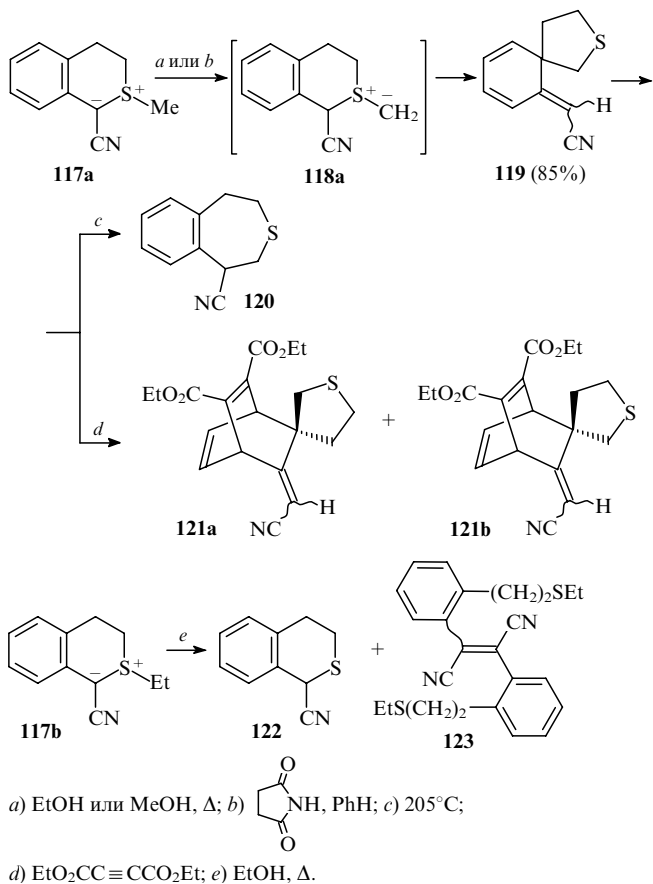


2,3-Сигматропные перегруппировки би- и трициклических илидов серы — производных замещенных тиафенантронов и изотиахроманов — приводят как к продуктам расширения цикла, так и к спиранным соединениям.^{85–88} Направление реакции и строение конечных продуктов в значительной мере зависят от природы заместителей, находящихся у атома серы и в положении 1 исходного илида. Так, при взаимодействии стабилизированного илида **113** с сукцин-

имидом образуется продукт расширения цикла — 2-фенил-4,5-дигидро-3,5-бензооксатионин **114** с высоким выходом. Механизм реакции включает стадию депротонирования интермедиата **115** имид-анионом с образованием экзоциклического метиленда **116**, 2,3-сигматропная перегруппировка которого приводит к целевому продукту **114**.⁸⁵ Аналогично реагирует ирид **113** с фталимидом.



По такому же механизму протекает реакция 1-цианоизохропанового ирида **117a**, однако из-за наличия цианогруппы 2,3-сигматропная перегруппировка промежуточного экзометиленда **118a** происходит по-иному, с образованием спироциклического соединения **119**.⁸⁶ При термоллизе соединение **119** изомеризуется в тетрагидротиепин **120**, а при взаимодействии с эфирами ацетилендикарбоновой кислоты дает циклоаддукты **121a,b**. На ход реакции существенно

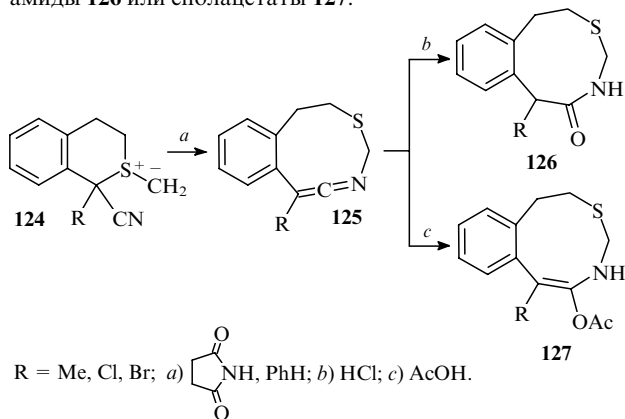


a) EtOH или MeOH, Δ; b) PhH; c) 205°C;

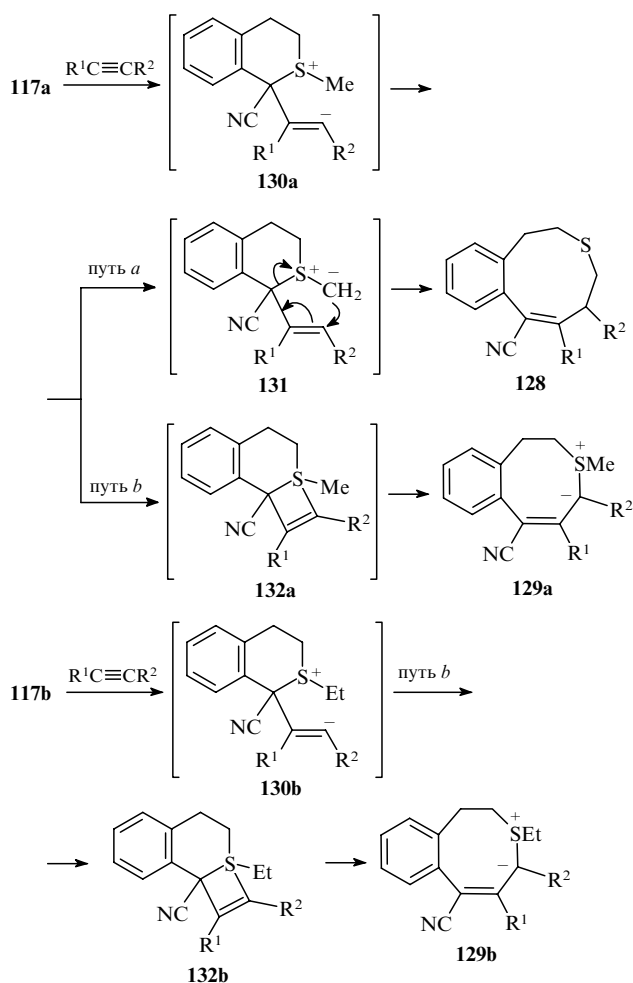
d) EtO₂CC≡CCO₂Et; e) EtOH, Δ.

влияет заместитель у атома серы. Так, более объемный этильный заместитель в ириде **117b** препятствует протеканию 2,3-перегруппировки; в этом случае получается смесь бензотиопирана **122** и димера **123**.

Наличие в иридах **124** в положении 1 еще одного заместителя (Cl, Br, Me) приводит к тому, что реакция идет по пути 2,3-сигматропной перегруппировки, включающей связь S—N. В результате реакции с сукцинимидом образуются кетенимины **125**, которые при кислотном гидролизе дают амиды **126** или енолацетаты **127**.⁸⁶



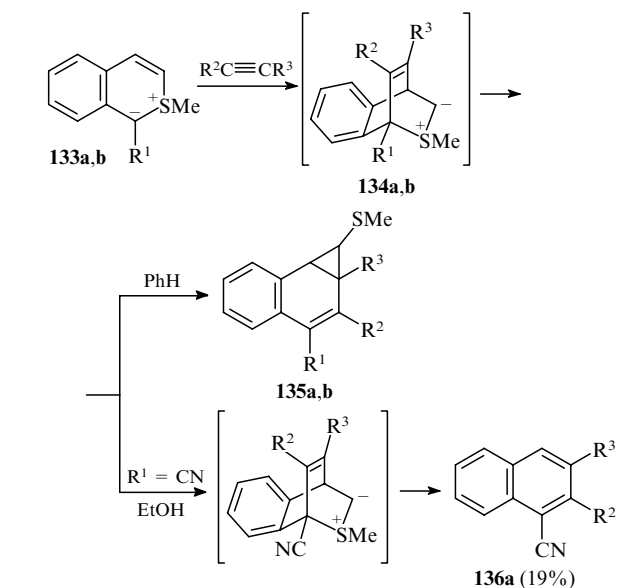
При взаимодействии 1-цианоилидов **117a,b** с активированными ацетиленами (диметилацетилендикарбоксилатом или метилпропиолатом) получают конденсированные сое-



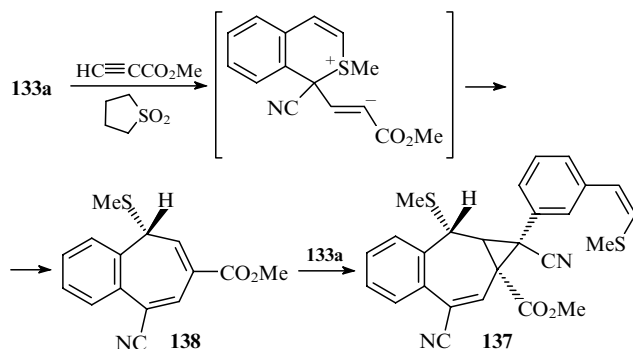
R¹ = H, R² = CO₂Me (**129a**); R¹ = R² = CO₂Me (**129b**).

динения **128** и **129a,b**.⁸⁶ Метильное производное **117a** дает смесь соединений **128** и **129a** (~1:1) с общим выходом 75%. Механизм реакции включает промежуточное образование цвиттер-ионов **130a,b**, которые могут изомеризоваться по двум разным направлениям (путь *a* и путь *b*). При внутримолекулярном депротонировании *S*-метильной группы (путь *a*) образуется илид **131**, 2,3-сигматропная перегруппировка которого приводит к соединению **128**. За счет нуклеофильной атаки винильного аниона на положительно заряженный атом серы получается нестабильный σ -сульфурановый интермедиат **132a**, превращающийся в илид **129a**. Этильное производное **117b** образует только дважды стабилизированный илид **129b** с выходом 31%.

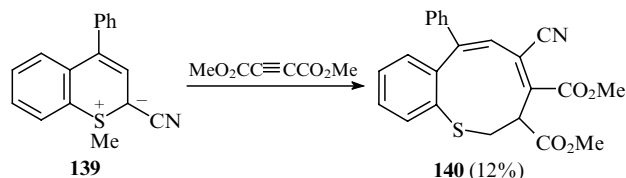
Взаимодействие стабилизированных изотиохроменовых сульфоилидов **133a,b** с ацетиленовыми диенофилами протекает иначе.⁸⁷ Они реагируют как гетеродиеновая система по типу [4+2]-циклоприсоединения с образованием интермедиатов **134a,b**. Последующие превращения этих интермедиатов приводят в зависимости от растворителя либо к производным дигидроциклопропа[а]нафталина **135a,b** (в апротонном растворителе), либо к производному нафталина **136a** (в протонном растворителе). Следует отметить, что реакция соединения **133a** с метилпропиолатом в сульфолане дает с высоким выходом только [2+1]-аддукт **137**, образующийся в результате взаимодействия интермедиата **138** с исходным илидом **133a**.



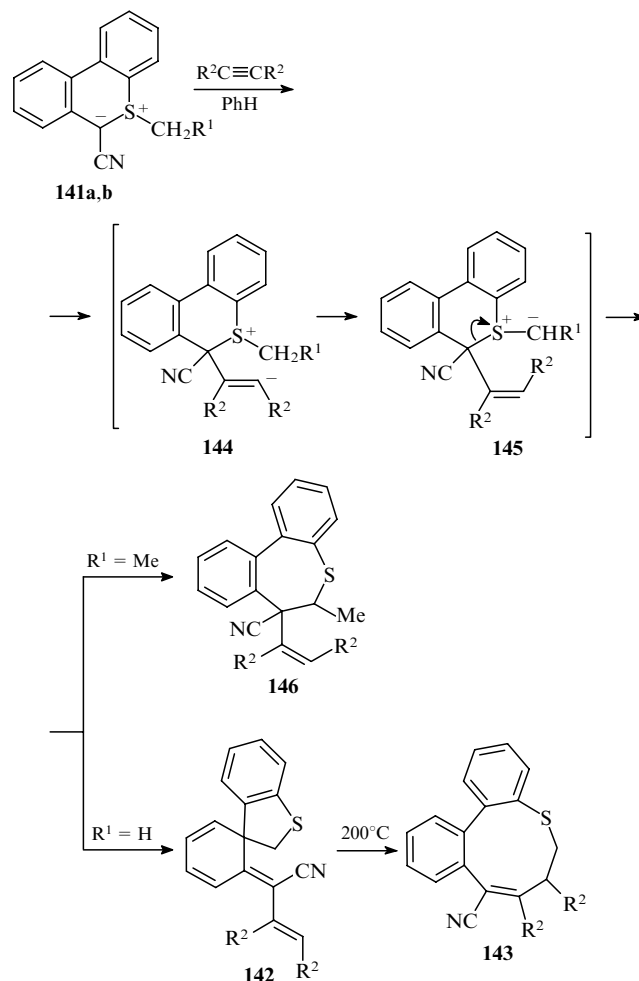
$R^1 = \text{CN (a), CPh (b)}$; $R^2 = \text{H, } R^3 = \text{CO}_2\text{Me}$;
 $R^2 = R^3 = \text{CO}_2\text{Me, CO}_2\text{Et}$.



При взаимодействии 2-циано- α -тиохроменового илида **139** с диметилацетилендикарбоксилатом получен продукт расширения цикла **140** с небольшим выходом.

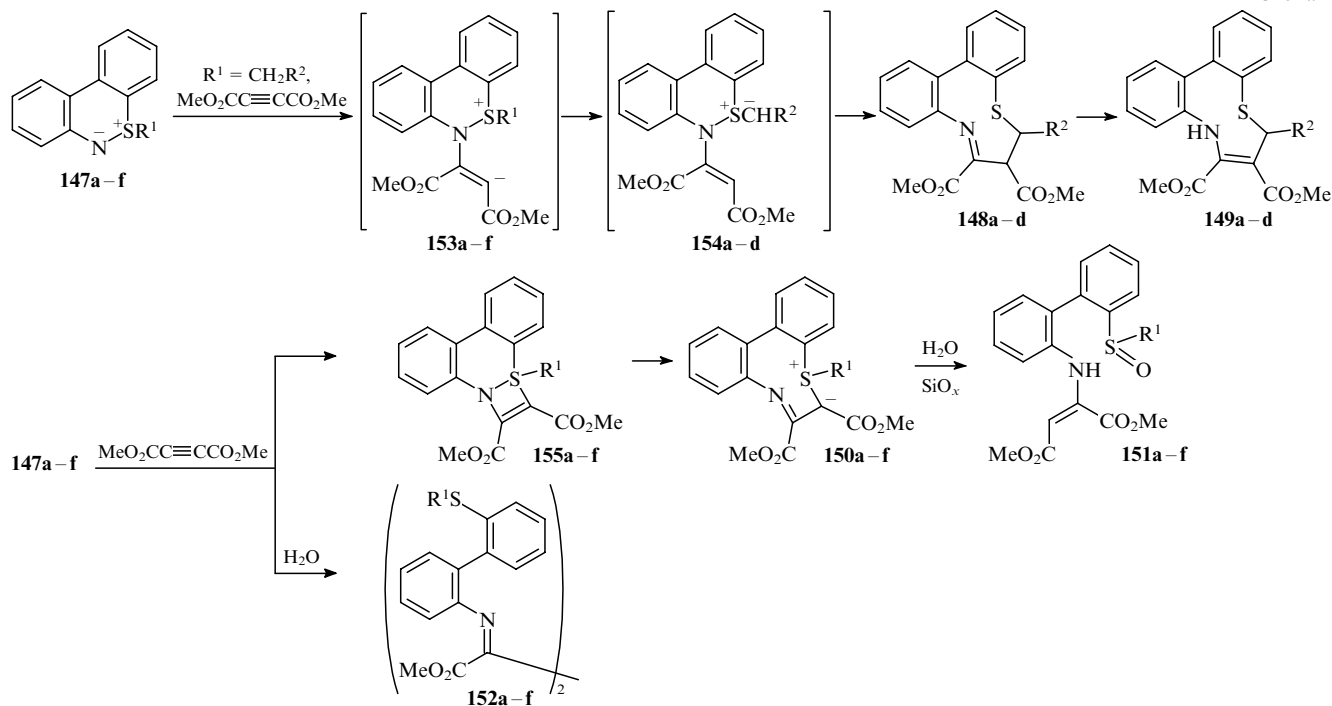


Реакция трициклического илида серы **141a**, стабилизированного соседней цианогруппой, — производного тиафенантрена — с активированными ацетиленами протекает с образованием спироциклических соединений **142** (выходы до 31%), которые при нагревании претерпевают 1,5-перегруппировку, давая дибензотиониновые производные **143** с выходами до 95%.⁸⁸ Предполагают, что механизм реакции включает образование цвиттерионных интермедиатов **144**, которые перегруппировываются в экзоциклические сульфониновые илиды **145**. В илидах **145** может протекать перегруппировка типа Соммле–Хаузера, давая соединения **142**. В случае этилзамещенного илида **141b** спироциклические соединения не образуются: основными продуктами являются дибензотиониновые производные **146** (выходы до 38%). В соединении **141b** этильный заместитель у атома серы создает стерические препятствия для перегруппировки Соммле–Хаузера, в нем протекает 1,2-перегруппировка Стивенса с образованием продукта расширения цикла **146**. Помимо соединений **146** в результате перегруппировки цвиттерионов **144** получают дибензотиониновые производные (выходы до 22%) (см. схему образования соединения **129a**).⁸⁶



$R^1 = \text{H (a), Me (b)}$; $R^2 = \text{CO}_2\text{Me, CO}_2\text{Et}$.

Схема 2



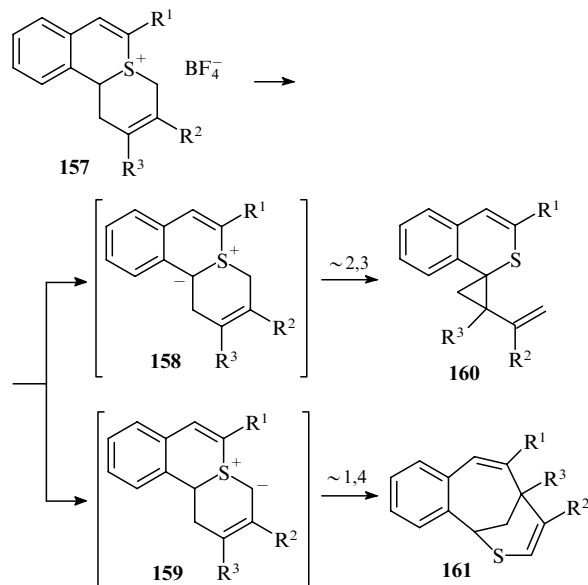
$\text{R}^1 = \text{CH}_2\text{R}^2$ ($\text{R}^2 = \text{H}$ (a), Me (b), Et (c), C_5H_{11} (d)); $\text{R}^1 = \text{Ph}$ (e), $\text{CH}=\text{CPh}_2$ (f).

Реакции илидов серы **147a–f** — 9-алкил-9-тиа-10-азафенантронов — с диметилацетилендикарбоксилатом приводят к производным дибензотиазонины (соединения **148** и **149**), дибензотиазоцины (соединения **150**), 2-алкилсульфинил-2'-виниламинобифенилам **151** и производным бис(бифенилил-имино)этана **152** (схема 2).⁸⁹

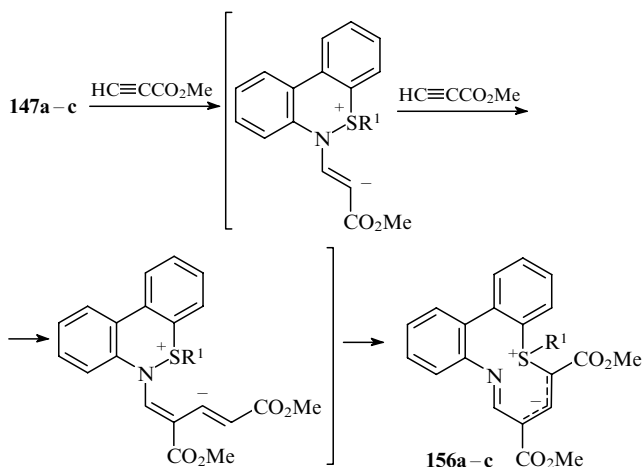
Состав продуктов реакции заметно зависит от заместителя при атоме серы. Так, соединение **147a** образует преимущественно производные дибензотиазонины **149a** и **148a**, в то время как илиды **147b,c,d** дают в основном производные дибензотиазоцины **150** и бифенилы **151**. Илиды **147e,f**, содержащие у атома серы фенильный или винильный заместитель, образуют только дибензотиазоциновые производные **150e,f**. Механизм реакции включает образование цвиттер-ионов **153**, **154**. Экзоциклический илид **154** изомеризуется в соединения **148**, **149**. Цвиттер-ион **153** может также образовывать интермедиат **155**, из которого получают производные **150** и **151**, или прореагировать с водой, давая димеры **152**. Реакции 9-алкилтиаазафенантронов **147a–c** с метилпропиолатом

приводят к аддуктам состава 1 : 2 — производным дибензотиазонины **156a–c**.⁸⁹

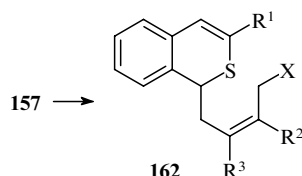
Подробно исследованы перегруппировки трициклических сульфониевых солей **157** под действием различных осно-



R ¹	R ²	R ³	Основание	Выход, %	
				160	161
H	Me	Me	LDA	35	52
Bz	Me	Me	LDA	57	7
H	Me	Me	NaH	28	70
Bz	Me	Me	NaH	75	0
H	H	Me	NaH	44	45
Me	Me	Me	NaH	46	46
H	Me	Me	K ₂ CO ₃	21	22
Bz	Me	Me	K ₂ CO ₃	64	0

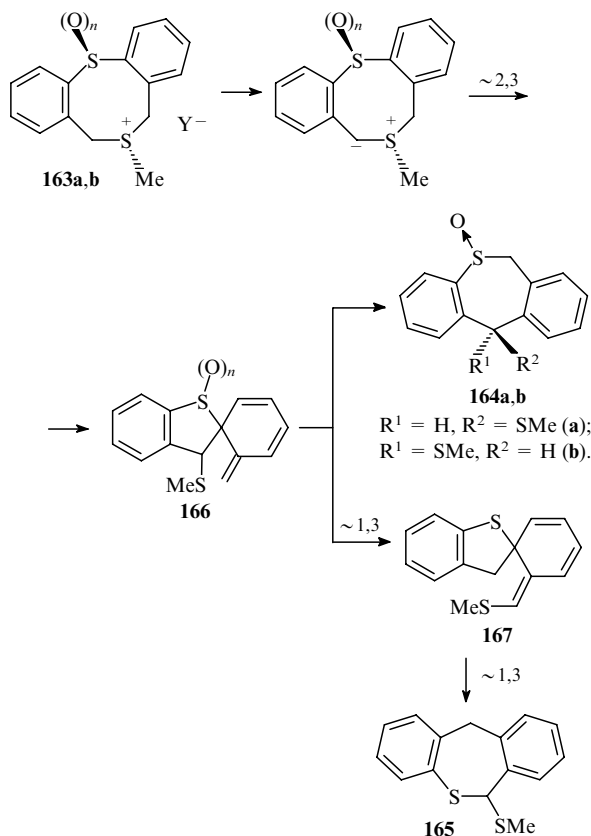


ваний.⁹⁰ Так, в результате обработки сильными основаниями (диизопропиламидом лития (LDA), NaH, K₂CO₃) генерируются илidy **158**, **159**, которые в результате 2,3- и 1,4-сигматропных перегруппировок образуют спировинилциклопропановые производные **160** или трициклические соединения **161**. Соотношение продуктов реакции зависит от используемого основания и природы заместителей. Слабые основания, такие как Et₃N, Et₂NH, BuNH₂, AcOK, в реакциях с солями **157** выступают в роли нуклеофильных реагентов, атакуя соседнюю с электронодефицитным центром группу CH₂. В результате образуются продукты раскрытия цикла **162** с высокими выходами.



X = NEt₃BF₄, NEt₂, OAc, NHBu.

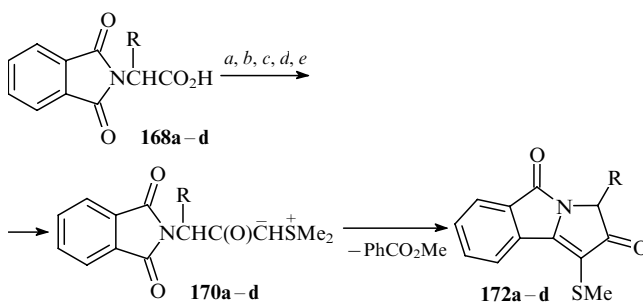
Интересные результаты были получены при изучении перегруппировок дибензодитиоциновых солей **163a,b**, протекающих под действием раствора KOH в метаноле.⁹¹ Так, сульфоксид **163a** превращается в смесь энантиомеров производного дибензотиопина **164a,b** (соотношение ~2:1). В тех же условиях сульфид **163b** неожиданно дает соединение **165**. Предполагаемый механизм реакции включает тандем 2,3- и 1,3-сигматропных перегруппировок с промежуточным образованием спироциклических интермедиатов **166**, **167**.



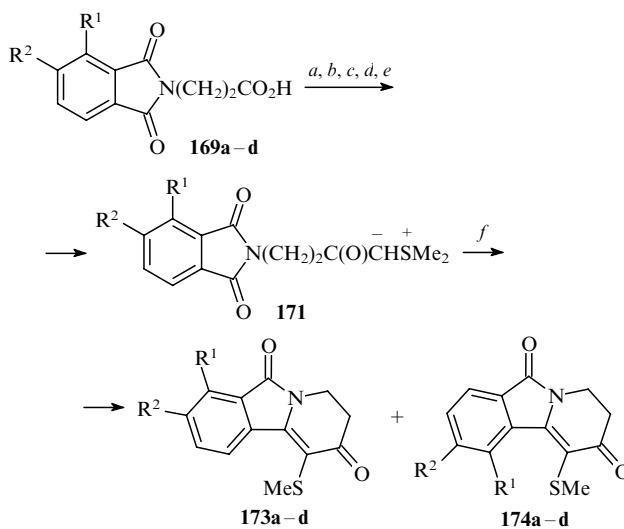
$n = 1$, Y = SbCl₆ (a); $n = 0$, Y = BF₄ (b).

III. Реакции внутримолекулярной циклизации илidy серы

Перспективный путь к синтезу азотсодержащих гетероциклов, в том числе аналогов алкалоидов, открывает реакция внутримолекулярной циклизации фталимидозамещенных илidy серы, стабилизированных карбонильной группой.^{92–98} Из *N*-фталойл- α - (**168**) и β -аминокислот (**169**) в условиях реакции Арндта–Эйстерта⁹⁹ генерируют бромкетоны, а из них — соответствующие сульфониевые соли. Внутримолекулярная циклизация полученных депротонированием этих солей стабилизированных илidy **170**, **171** происходит при нагревании в толуоле с эквимолярным количеством бензойной кислоты.⁹⁶ В результате образуются метилтиозамещенные пирролизидин- (**172**) и индолизидиндионы **173**, **174**. Важно отметить, что при использовании оптически активных илidy рацемизация не происходит. Более длинноцепочечные илidy серы, полученные из γ - и δ -аминокислот, не циклизуются, а образуют в качестве основных продуктов алкилтиокетоны и оксобензоаты.⁹⁶ Изу-



Соединение 172	R	Выход, %
a	H	86
b	Me	85
c	Pr ⁱ	84
d	Bn	83

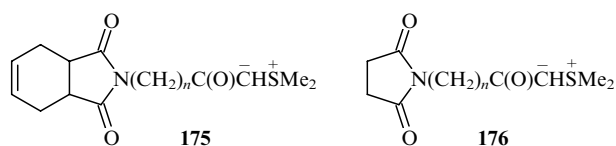


Соединение 169	R ¹	R ²	Выход, %	
			173	174
a	H	H	86	
b	NO ₂	H	52	
c	Cl	H	75	
d	H	NO ₂	38	35

a) SOCl₂; b) CH₂N₂; c) HBr; d) Me₂S; e) NaOH – K₂CO₃; f) PhCO₂H, 110°C.

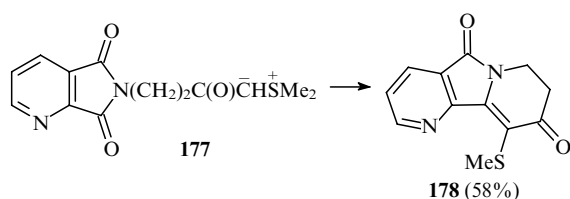
чено также влияние заместителей во фталимидном фрагменте на региоселективность реакции и выход продуктов.⁹⁷

Илиды **175**, **176**, в которых вместо фталимидного присутствует тетрагидрофталимидный или сукцинимидный фрагмент, не циклизуются.⁹⁷

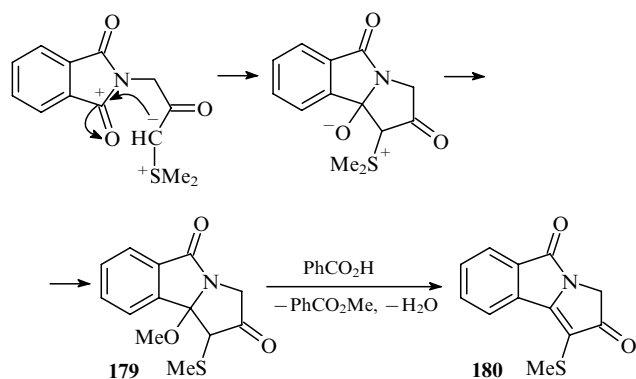


$n = 1, 2$.

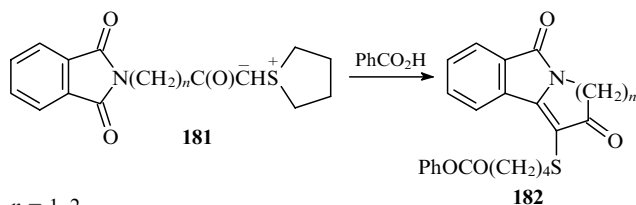
Илид **177**, синтезированный из β -аланина и ангидрида пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты, в условиях реакции циклизации селективно образует трициклическое соединение — 5-метилтио-7,8-дигидро-4,8*a*-диазафлуорен-6,9-дион (**178**).⁹⁸



Предполагаемый механизм новой, не совсем обычной для сульфониевых илидов внутримолекулярной циклизации, вероятно, включает атаку анионным центром одной из карбонильных групп фталимидного фрагмента и последующую миграцию метильной группы.^{100,101} Завершает реакцию отщепление элементов метанола от интермедиата **179** под действием бензойной кислоты с образованием продукта перегруппировки **180**, метилбензоата и воды.

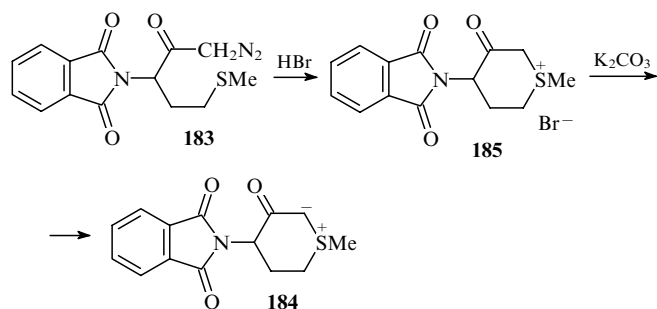


Внутримолекулярная циклизация илидов **181**, в которых атом серы включен в цикл, происходит с образованием бензоатов **182**.

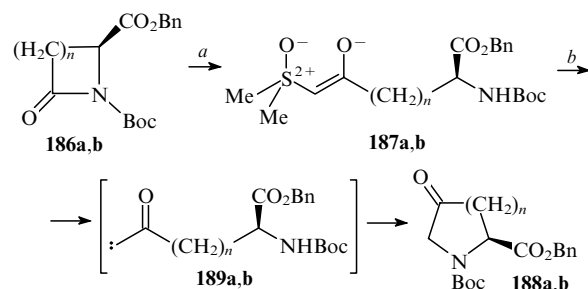


$n = 1, 2$.

Диазосульфиды (*R*)- или (*S*)-**183**, полученные из D- или L-метионина, циклизуются под действием HBr с образованием оптически активных сульфониевых солей (*R*)- или (*S*)-**185** (выходы 54 и 62% соответственно). Последующая обработка этих солей поташом приводит к стабилизированному карбонильной группой циклическим илидам (*R*)- или (*S*)-**184** (выходы 75 и 90% соответственно).¹⁰²



Предложен^{103,104} новый подход к стереоселективному синтезу аминокислот из хиральных лактамов через промежуточное образование β -кетосульфоксониевых илидов. Ранее^{105,106} было установлено, что такие илиды при фотоллизе или под действием переходных металлов превращаются в интермедиаты карбенового типа. В работах^{103,104} показано, что при взаимодействии активированных хиральных лактамов **186a,b** с диметилсульфоксонийметилидом с высокими выходами образуются илиды **187a,b**. Последние под действием родиевых катализаторов стереоселективно дают производные 4-оксопирролидина **188a** или 5-оксопиперидина **188b**, которые получают в результате циклизации промежуточных карбенов **189a,b**. Соединения **188a,b** использованы в синтезе оптически активных α -аминокислот.¹⁰⁷

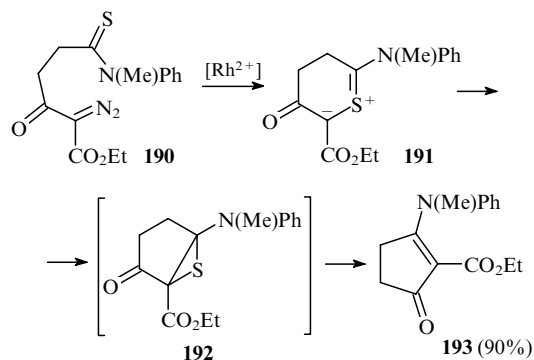


Boc = Bu^tOCO; $n = 1$ (**a**), 2 (**b**);

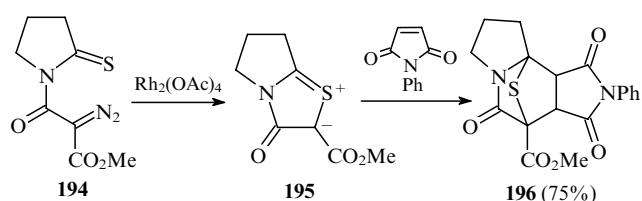
a) Me₂S(O)CH₂⁺, DMSO, 20°C; b) [Rh²⁺].

IV. Реакции тиокарбонильных илидов

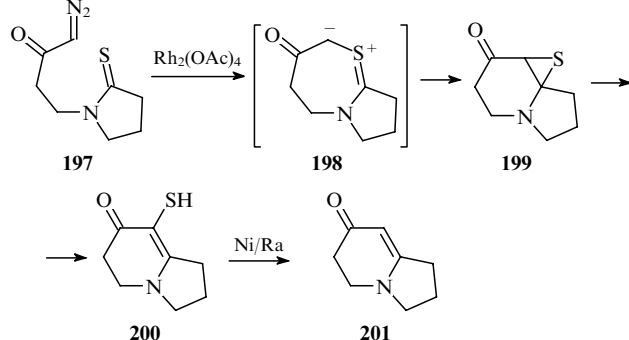
Тиокарбонильные илиды — доступные, весьма реакционно-способные промежуточные соединения, изучению которых в последнее время уделяется большое внимание. Описано несколько способов получения тиокарбонильных илидов: реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения диазосоединений к тиокетонам с образованием 1,3,4-тиадиазолинов и последующим элиминированием азота,¹⁰⁸ присоединение тиокетонных к оксиранам¹⁰⁹ или фотоизомеризация арилвинилсульфидов.¹¹⁰ Тиокарбонильные илиды легко подвергаются перегруппировкам, вступают в реакции циклоприсоединения с дипольофилами и в реакции 1,3- и 1,5-электроциклизации, которые часто проходят с высокой регио- и стереоселективностью. Недавно появились также работы по реакциям тиокарбонильных илидов с соединениями типа RXH (X = N, O, S), которые приводят к аддуктам 1:1.^{111–113} В последнее время для генерирования тиокарбонильных илидов широко используют циклизацию карбенов, получающихся в результате каталитического разложения диазотиаомидов.¹¹⁴ Так, под действием родиевого катализатора диазотиаомид **190** образует циклический тиокарбонильный илид **191**, который в результате элиминирования серы из промежуточного эписульфида **192** превращается в енаминкетон **193**.¹¹⁵



Внутримолекулярная циклизация диазотиоамида **194**, катализируемая тетраацетатом диродия, дает тиокарбонильный илид **195**, стабилизированный за счет ароматической мезоионной структуры. Он реагирует с *N*-фенилмалеимидом по схеме диенового синтеза, образуя аддукт **196**.¹¹⁵

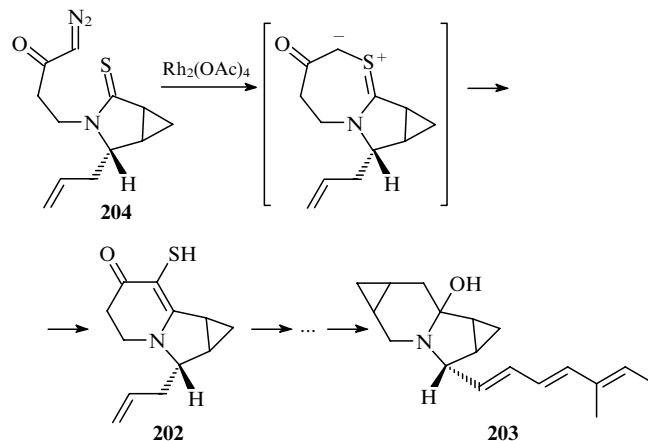


Успешное использование тиокарбонильных илидов в синтезе природных алкалоидов продемонстрировано в работах^{116–120}. Так, из диазотиоамида **197** действием ацетата родия генерируется нестабилизированный илид **198**, перегруппировывающийся в эписульфид **199**. Изомеризация послед-



него приводит к тиооксокетону **200**, при десульфировании которого никелем Ренея образуется дигидропиридон **201**.¹¹⁶

По этой же методике получен дигидропиридон **202** — ключевой интермедиат в полном синтезе антибиотика индол-изомицина **203**.^{117, 118} Исходным веществом послужил диазотиоамид **204**.



В синтезе алкалоидов хиленина (**205**)¹¹⁹ и цефалотаксина (**206**)¹²⁰ использованы соединения **207**, **208**, которые были получены циклизацией в присутствии тетраацетата диродия гидразонов **209**, **210**, синтезированных из замещенных бензальдегидов и *N*-амино-1,2-дифенилазиридина. Реакция идет через соответствующие карбеноиды и циклические тиокарбонильные илиды (схема 3).

Тиокарбонильный илид **211**, генерируемый *in situ* при нагревании суспензии иодониевого соединения **212** в серо-

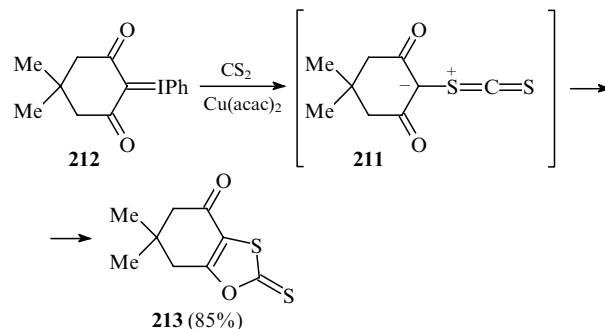
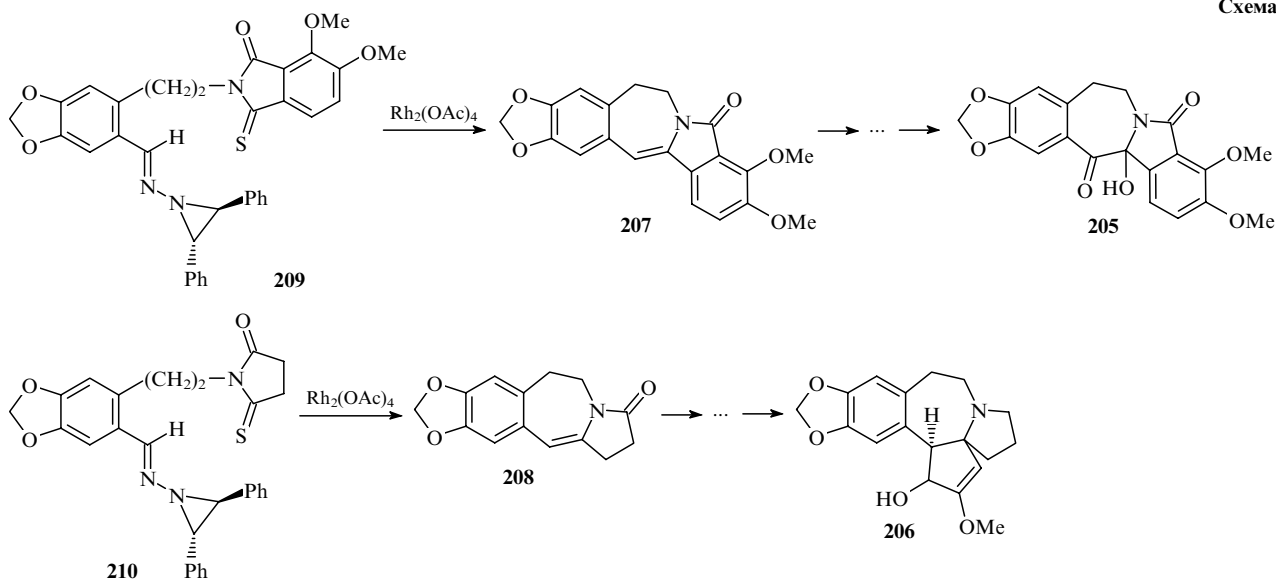
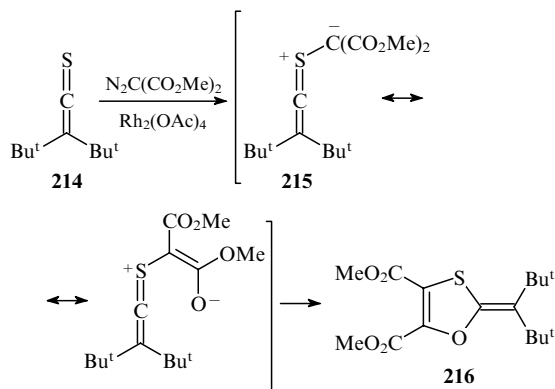


Схема 3



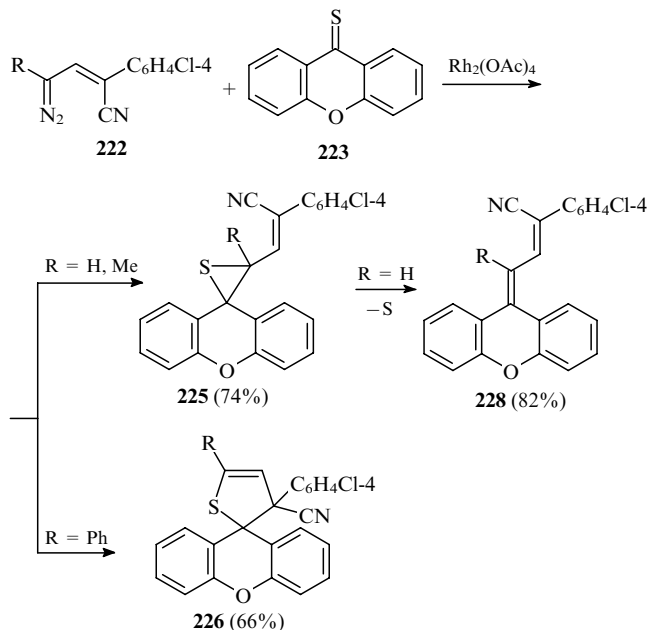
углероде в присутствии ацетилацетоната меди, циклизуется с образованием оксатиолового гетероцикла **213**.¹²¹

При взаимодействии ди-*tert*-бутилтиокетена (**214**) с диазомалонатом образуется тиокетеновый ирид **215**, который циклизуется в 2-алкилиден-1,3-оксатиол **216**.¹²²

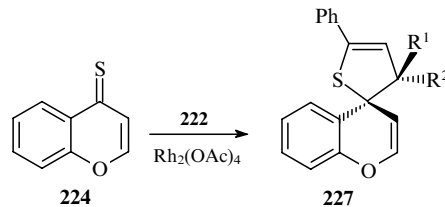


Различные виды кумуленов и кумуленовых эписульфидов получены присоединением алкенилиденкарбенов к тиокетенам.¹²³ Эписульфиды **217** выделены в виде устойчивых кристаллических соединений, которые при нагревании или фотолизе преимущественно десульфировались, давая тетраены **218** с выходами от 50 до 69%, а также частично изомеризуются в эписульфиды типа **219**. В качестве побочных продуктов образуются замещенные тиянтаны **221** (9–20%) за счет межмолекулярного переноса атома серы через бирадикальный интермедиат **220** (схема 4).

Винилтиокарбонильные ириды, генерируемые из винилдиазоалканов **222** и тиохромонов **223** или **224**, дают продукты 1,3- (**225**) или 1,5-электроциклизации **226**, **227** в зависимости от природы заместителей в ириде.¹²⁴ Неустойчивый тиран **225** ($R = H$) сразу превращается в диеновое производное **228**, элиминируя серу. Реакция диазосоединений **222a,b** с тиохромоном **224** проходит с образованием аналогичных диенов. В случае более объемного фенильного заместителя диазосоединение **222c** реагирует с тиохромоном **223**, **224** по типу 1,5-электроциклизации, в результате чего образуются дигидротиофеновые производные **226** и **227**.



$R = H$ (a), Me (b), Ph (c).



$R^1 = CN$, $R^2 = C_6H_4Cl-4$ (55%); $R^1 = C_6H_4Cl-4$, $R^2 = CN$ (28%).

Аминозамещенный тиокарбонильный ирид **229** подвергается внутримолекулярной конденсации нового типа, что открывает путь к 1,6-дитиа-3,9-дiazаспиро[4.4]нон-2-енам **230**.¹²⁵

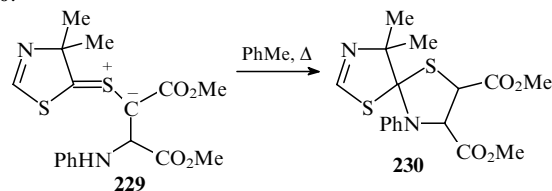
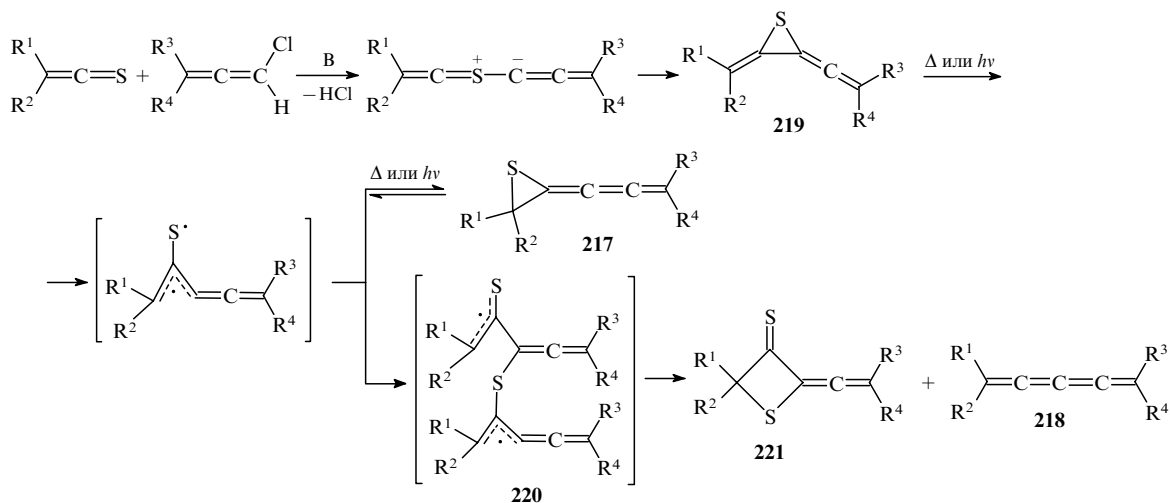
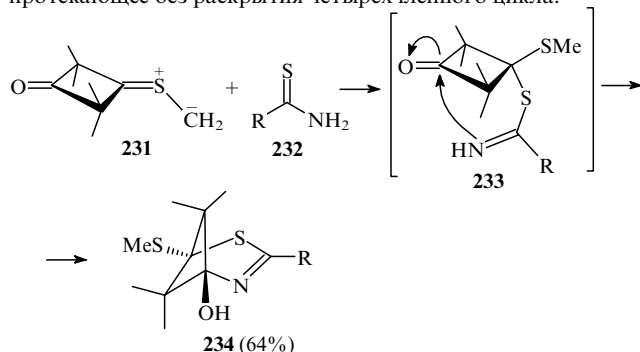


Схема 4



$R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = Bu^t$; $R^1-R^2 = CMe_2(CH_2)_3CMe_2$, $R^3 = R^4 = Bu^t$; B — основание.

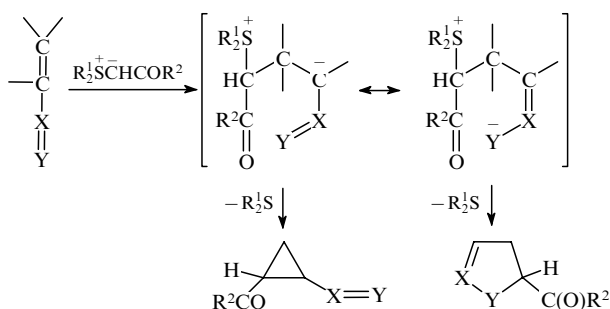
Необычная реакция внутримолекулярной циклизации происходит при взаимодействии тиокарбонильного илида **231** с тиоамидами **232**.¹⁰⁸ Первоначально образующийся аддукт **233** циклизуется в 2-тиа-4-азабицикло[3.1.1]гепт-2-еновое производное **234**. Это первый пример нуклеофильного присоединения к карбонильной группе производного циклобутанона, протекающее без раскрытия четырехчленного цикла.



R = Me, Ph.

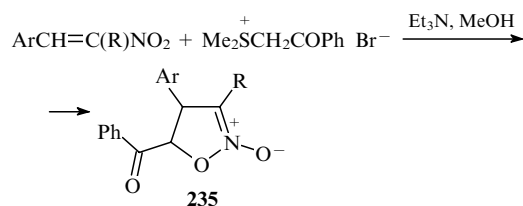
V. Циклоприсоединение илидов к алкенам

В реакциях с электронодефицитными алкенами типа $C=C-X=Y$ стабилизированные сульфониевые илиды дают, как правило, циклопропаны (механизм $Ad_N-E_{1,3}$),⁶ но иногда за счет участия активирующей группировки $X=Y$, где $X=Y=NO_2$, $N=O$, $N=NAr$, могут образовываться и пятичленные гетероциклы (механизм $Ad_N-E_{1,5}$).^{10, 13}



Такие реакции достаточно подробно рассмотрены в обзоре¹³, охватывающем литературу до 1986 г., поэтому в этот раздел мы включили лишь последние наиболее интересные публикации.

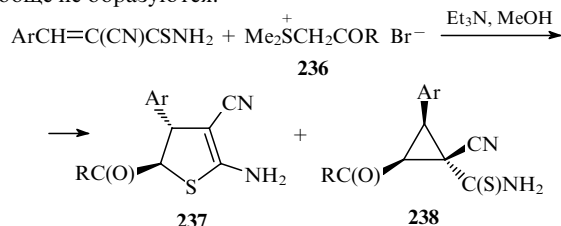
В работах^{126, 127} изучено взаимодействие нитроалкенов со стабилизированными сульфониевыми илидами. При этом стереоселективно образуются как *N*-оксиды *транс*-4,5-дигидроизоксазолов **235**, так и замещенные циклопропаны, причем на соотношение продуктов реакции существенно влияет α -алкильный заместитель в нитроолефинах. В случае более объемных заместителей R выход гетероциклических аддуктов значительно увеличивается.



Ar = 3-NO₂C₆H₄, R = CO₂Et (85%); Ar = Ph, R = Me (41%).

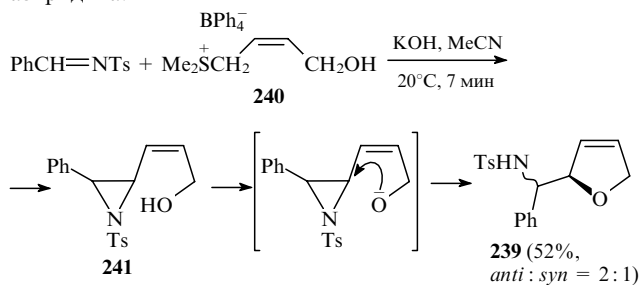
Взаимодействие арилметиленцианотиоацетамидов со стабилизированными илидами серы **236** проходит стереоселективно, давая смесь 2-амино-4,5-дигидротииофенов **237** и

циклопропантиокарбоксамидов **238**.¹²⁸ Преобладающими продуктами в большинстве случаев являются дигидротииофены **237**, а при R = cyclo-C₃H₅ производные циклопропана вообще не образуются.

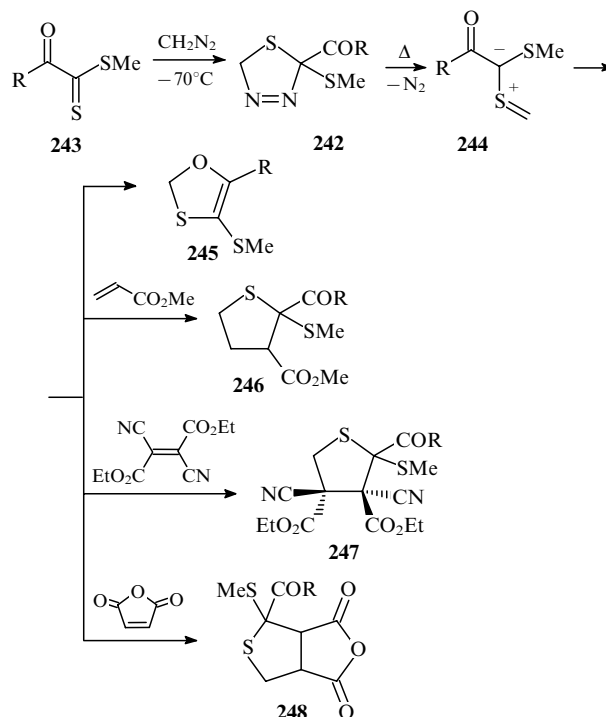


Ar = 2-MeC₆H₄, 2-NO₂C₆H₄, 4-MeOC₆H₄, 3-пиридил, 2-тиенил;
R = Ph, 2-тиенил, cyclo-C₃H₅.

Простой и эффективный метод получения 2,5-дигидрофуранов **239** с *N*-тозиламинозаместителем — реакцией *N*-сульфонилиминов с илидами серы, генерируемыми из *цис*-4-гидроксид-2-енилдиметилсульфониевых солей **240**, — описан в работе¹²⁹. Предполагаемый механизм включает образование производного азиридина **241**, раскрытие цикла за счет атаки внутреннего нуклеофила и последующую циклизацию в 2,5-дигидрофуран. При использовании *транс*-изомера сульфониевой соли **240** образуется только производное азиридина.

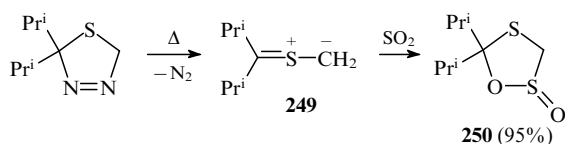


Как уже упоминалось выше, тиокарбонильные илиды легко вступают в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения, давая соответствующие циклоаддукты с высокими выходами и региоселективностью. Так, дигидротиадиазолы **242**, образующиеся при действии диазометана на производ-

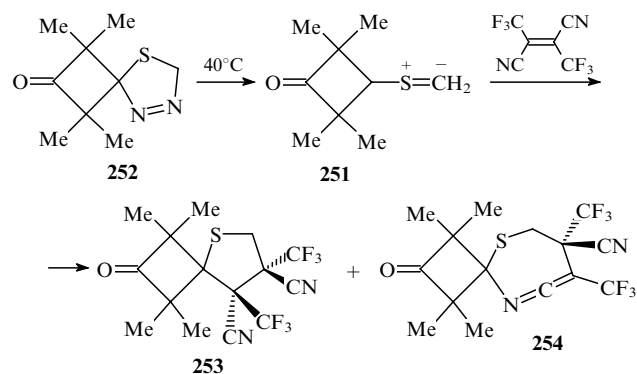


ные оксодитиокарбонных кислот **243**, при нагревании дают интермедиат **244**, реагирующий с диенофилами с образованием замещенных тиоланов **246–248**.¹³⁰ В отсутствие диенофила ирид **244** образует продукт внутримолекулярной циклизации **245**.

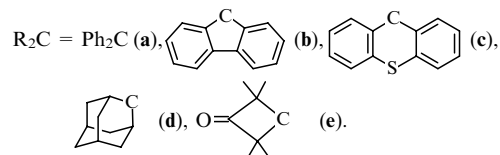
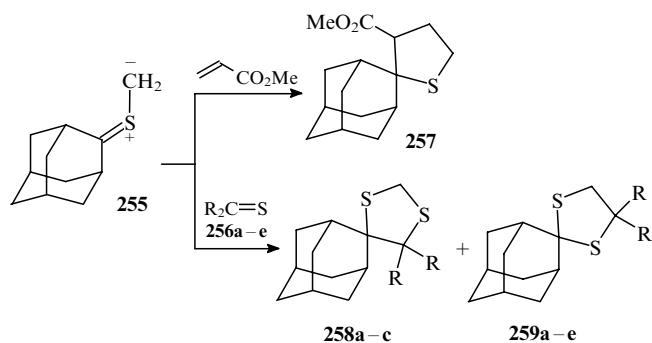
1,3-Диполярное циклоприсоединение тиокарбонильного ирида **249** к диоксиду серы приводит к 1,2,4-оксидитиолан-2-оксиду **250**.¹³¹



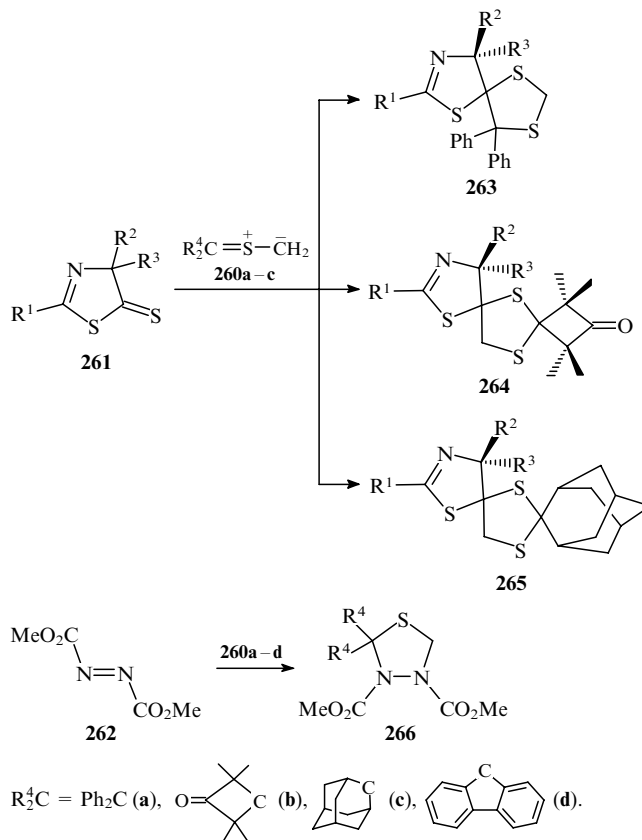
В работе¹³² изучено взаимодействие тиокарбонильного ирида **251**, генерируемого *in situ* из оксоспиро[циклобутан-дигидротиадиазола] **252**, с *транс*-1,2-бис(трифторметил)-1,2-дицианоэтиленом. В результате реакции образуются тиолан **253** и стабильный напряженный циклический кетенимин **254** в соотношении ~1:4.



Адамантантион-*S*-метирид (**255**) реагирует с метилакрилатом с образованием замещенного тиолана **257**, а при взаимодействии с тиокетонами **256** получаются 1,3-дитиоланы **258a–c** и **259a–e**, причем в случае тиобензофенона (**256a**), тиофлуоренона (**256b**) и тиоксантиона (**256c**) образуются два региоизомера.¹³³



С высоким выходом и региоселективностью протекают реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения тиокарбонильных иридов **260** с тиазол-5(4*H*)-тионами **261**¹³⁴ и азодиметилкарбоксилатом **262**,¹³⁵ давая соответствующие спироциклические аддукты **263–266**.



Описаны также реакции циклоприсоединения тиокарбонильных иридов **251** и **260a** к *N*-сульфиниланилину и *N*-сульфинилтозиламиду, в результате которых образуются как замещенные 1,3,4-дитиазолидин-3-оксиды (аддукты по связи N=S), так и 1,2,4-оксидитиолан-2-тозилимиды (аддукты по связи S=O).¹³⁶ Изучены реакции тиокетонных с диазоацетатами при нагревании в ТГФ.^{137,138} В качестве первоначальных продуктов реакции получают ацилзамещенные тиокарбонильные ириды, которые затем подвергаются либо 1,3- и 1,5-диполярной электроциклизации, либо реагируют со второй молекулой тиокетона, давая продукт 1,3-диполярного циклоприсоединения. Опубликована первая реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения тиокарбонильного ирида $\text{CH}_2=\text{S}-\text{CH}_2$ к фуллерену C_{60} с образованием тетрагидрофенового производного, удобного исходного вещества для последующей функционализации.¹³⁹

* * *

Как видно из анализа литературы, в последние годы произошёл быстрый переход от изучения сравнительно простых реакций иридов серы к исследованию более сложных превращений. Мы полагаем, что в ближайшем будущем безусловно лидирующим направлением использования иридов станет синтез гетероциклических соединений уникального строения, а также полный синтез природных продуктов и их биологически активных синтетических аналогов. Особого внимания заслуживают реакции иридов, позволяющие синтезировать алкалоиды и алкалоидоподобные соединения, многие из которых занимают все более значительное место среди лекарственных препаратов онкологического и кардиологического направления. Нет сомнения также в том, что среди сероорганических гетероциклических соединений, получаемых иридными методами, будут обнаружены новые биологически активные вещества.

Литература

1. G.Wittig, G.Geissler. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **580**, 44 (1953)
2. E.J.Corey, M.Chaykovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 1353 (1965)
3. V.Franzen, H.-J.Schmidt, C.Mertz. *Chem. Ber.*, **94**, 2942 (1961)
4. V.Franzen, H.-E.Driesen. *Chem. Ber.*, **96**, 1881 (1963)
5. А.Джонсон. *Химия илюдов*. Мир, Москва, 1969
6. В.М.Трост, Л.С.Мелвин. *Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates*. Academic Press, New York; San-Francisco; London, 1975
7. E.Block. In *The Chemistry of Sulfonium Group*. (Eds C.J.M.Stirling, S.Patai). Academic Press, New York, 1981. P. 673
8. F.Bernardy, G.Csizmadia, A.Magini. *Organic Sulfur Chemistry*. Elsevier, Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1985
9. Yu.G.Gololobov, A.N.Nesmeyanov, V.P.Lysenko, I.E.Boldeskul. *Tetrahedron*, **43**, 2609 (1987)
10. Ю.В.Белкин, Н.А.Полежаева. *Успехи химии*, **50**, 909 (1981)
11. Н.Д.Садеков, В.И.Минкин, В.В.Семенов, С.А.Шевелев. *Успехи химии*, **50**, 813 (1981)
12. C.R.Jonson. *Acc. Chem. Res.*, **6**, 341 (1973)
13. Н.Н.Магдесиева, Т.А.Сергеева. *Химия гетероцикл. соединений*, **147** (1990)
14. D.Romo, J.L.Romine, W.Midura, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **46**, 4951 (1990)
15. D.Romo, A.I.Meyers. *Tetrahedron*, **47**, 9503 (1991)
16. A.-H.Li, L.-X.Dai, V.K.Aggarwal. *Chem. Rev.*, **97**, 2341 (1997)
17. E.Vedejs. *Acc. Chem. Res.*, **17**, 358 (1984)
18. I.E.Marko. In *Comprehensive Organic Synthesis*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming, G.Pattenden). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 913
19. O.Meyer, P.C.Cagle, K.Weickhardt, D.Vichard, J.A.Gladysz. *Pure Appl. Chem.*, **68**, 79 (1996)
20. T.Ye, M.A.McKervey. *Chem. Rev.*, **94**, 1091 (1994)
21. V.K.Aggarwal, H.Abdel-Rahman, R.V.H.Jones, H.Y.Lee, B.D.Reid. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 5973 (1994)
22. V.K.Aggarwal, A.Thompson, R.V.H.Jones, M.C.H.Standen. *J. Org. Chem.*, **61**, 8368 (1996)
23. V.K.Aggarwal, J.G.Ford, R.V.H.Jones, R.Fieldhouse. *Tetrahedron Asymmetry*, **9**, 1801 (1998)
24. V.K.Aggarwal, J.G.Ford, S.Fonquerna, H.Adams, R.V.H.Jones, R.Fieldhouse. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8328 (1998)
25. V.K.Aggarwal. *Synlett*, 329 (1998)
26. R.Bruckner. In *Comprehensive Organic Synthesis. Vol. 3*. (Eds B.M.Trost, I.Fleming, E.Winterfeldt). Pergamon Press, Oxford, 1991. P. 873
27. T.S.Stevens, E.M.Creighton, A.B.Gordon, M.MacNicol. *J. Chem. Soc.*, 3193 (1928)
28. Р.Вудворд, Р.Хоффман. *Сохранение орбитальной симметрии*. Мир, Москва, 1971
29. W.D.Ollis, M.Rey, I.O.Sutherland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1009 (1983)
30. K.Chantrapomma, W.D.Ollis, I.O.Sutherland. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1049 (1983)
31. J.Adams, D.M.Spero. *Tetrahedron*, **47**, 1765 (1991)
32. A.Padwa, S.F.Hornbuckle. *Chem. Rev.*, **91**, 263 (1991)
33. M.P.Doyle, M.A.McKervey, T.Ye. *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: from Cyclopropanes to Ylides*. Wiley, New York, 1998
34. M.P.Doyle, D.C.Forbes. *Chem. Rev.*, **98**, 911 (1998)
35. D.S.Carter, D.L.van Vranken. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1617 (1999)
36. V.K.Aggarwal, M.Ferrara, R.Hainz, S.E.Spey. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8923 (1999)
37. H.Storflor, J.Skramstad, S.Nordenson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 208 (1984)
38. C.J.Moody, R.J.Taylor. *Tetrahedron Lett.*, **29**, 6005 (1988)
39. C.J.Moody, R.J.Taylor. *Tetrahedron*, **46**, 6501 (1990)
40. H.M.L.Davies, L.van T.Crisco. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 371 (1987)
41. W.D.Crow, I.Gosney, R.A.Ormiston. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 643 (1983)
42. W.Ando, Y.Kumamoto, T.Takata. *Tetrahedron Lett.*, **26**, 5187 (1985)
43. T.Kametani, K.Kawamura, M.Tsubuki, T.Honda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1324 (1985)
44. T.Kametani, K.Kawamura, M.Tsubuki, T.Honda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 193 (1988)
45. T.Kametani, H.Yukawa, T.Honda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 651 (1986)
46. T.Kametani, H.Yukawa, T.Honda. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 833 (1988)
47. T.Kametani, A.Nakayama, A.Itoh, T.Honda. *Heterocycles*, 2355 (1983)
48. T.Kametani, H.Yukawa, T.Honda. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 685 (1988)
49. G.Kim, S.Kang, S.N.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **34**, 7627 (1993)
50. E.J.Corey, A.G.Myers. *Tetrahedron Lett.*, **25**, 3559 (1984)
51. J.E.Baldwin, R.E.Hackler, D.P.Kelly. *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4758 (1968)
52. J.E.Baldwin, R.E.Hackler, D.P.Kelly. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 537; 538 (1968)
53. J.E.Baldwin, D.P.Kelly. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 899 (1968)
54. W.Ando, S.Kondo, K.Nakayama, K.Ichibori, H.Kohoda, H.Yamato, I.Imai, S.Nakaido, T.Migita. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 3870 (1972)
55. W.Ando, T.Yagihara, S.Kondo, K.Nakayama, H.Yamato, S.Nakaido, T.Migita. *J. Org. Chem.*, **36**, 1732 (1971)
56. A.Padwa, G.E.Hornbuckle, G.E.Fryxell, P.D.Stull. *J. Org. Chem.*, **54**, 817 (1989)
57. M.J.Kurth, S.H.Tahir, M.M.Olmstead. *J. Org. Chem.*, **55**, 2286 (1990)
58. S.H.Tahir, M.M.Olmstead, M.J.Kurth. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 335 (1991)
59. Y.-D.Wu, K.N.Houk. *J. Org. Chem.*, **56**, 5657 (1991)
60. F.Kido, S.C.Sinha, T.Abiko, A.Yoshikoshi. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1575 (1989)
61. F.Kido, S.C.Sinha, T.Abiko, M.Watanabe, A.Yoshikoshi. *Tetrahedron*, **46**, 4887 (1990)
62. F.Kido, S.C.Sinha, T.Abiko, M.Watanabe, A.Yoshikoshi. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 418 (1990)
63. F.Kido, A.B.Kazi, A.Yoshikoshi. *Chem. Lett.*, 613 (1990)
64. F.Kido, Y.Kawada, M.Kato, A.Yoshikoshi. *Tetrahedron Lett.*, **32**, 6159 (1991)
65. F.Kido, T.Abiko, A.B.Kazi, M.Kato, A.Yoshikoshi. *Heterocycles*, **32**, 1487 (1991)
66. F.Kido, T.Abiko, M.Kato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 229 (1992)
67. F.Kido, T.Abiko, M.Kato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2989 (1995)
68. T.A.Chappie, R.M.Weekly, M.C.McMills. *Tetrahedron Lett.*, **37**, 6523 (1996)
69. K.Okuma, N.Higuchi, Sh.Kaji, H.Takeuchi, H.Ohta, H.Matsuyama, N.Kamigata, M.Kobayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3223 (1990)
70. E.Vedejs, J.P.Hagen. *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6878 (1975)
71. M.P.Doyle, J.H.Griffin, M.S.Chinn, D.van Leusen. *J. Org. Chem.*, **49**, 1917 (1984)
72. E.Vedejs, R.A.Buchanan, P.Conrad, G.P.Meier, M.J.Mullins, Y.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 5878 (1987)
73. E.Vedejs, R.A.Buchanan, P.C.Conrad, G.P.Meier, M.J.Mullins, J.G.Schaffhausen, C.E.Schwartz. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8421 (1989)
74. E.Vedejs, R.A.Buchanan, Y.Watanabe. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8430 (1989)
75. E.Vedejs, C.L.Fedde, C.E.Schwartz. *J. Org. Chem.*, **52**, 4269 (1987)
76. E.Vedejs, J.G.Reid, J.D.Rodgers, S.J.Wittenberger. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 4351 (1990)
77. A.Nickon, A.D.Rodriguez, R.Ganguly, V.Shirhatti. *J. Org. Chem.*, **50**, 2767 (1985)
78. V.Ceré, C.Paolucci, S.Policino, E.Sandri, A.Fava. *J. Org. Chem.*, **46**, 486 (1981)
79. H.Sashida, T.Tsuchiya. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 3644 (1986)
80. T.Tanzawa, N.Shirai, Y.Sato, K.Hatano, Y.Kurono. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 2845 (1995)
81. T.Kitano, N.Shirai, Y.Sato. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 715 (1997)

82. H.Sashida, T.Tsuchiya. *Chem. Pharm. Bull.*, **34**, 3682 (1986)
83. O.Meth-Cohn, E.Vuorinen. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 138 (1988)
84. T.A.Modro, E.Vuorinen. *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.*, **74**, 449 (1993)
85. T.Kataoka, A.Tomoto, H.Shimizu, E.Imai, M.Hori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 515 (1984)
86. T.Kataoka, M.Kataoka, M.Ikemori, H.Shimizu, M.Hori, I.Miura. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1973 (1993)
87. M.Hori, T.Kataoka, H.Shimizu, K.-i.Narita, S.Ohno, H.Ogura, H.Takayanagi, Y.Iitika, H.Koyama. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1885 (1988)
88. M.Hori, T.Kataoka, H.Shimizu, O.Komatsu, K.Hamada. *J. Org. Chem.*, **52**, 3668 (1987)
89. H.Shimizu, M.Ozawa, T.Matsuda, K.Ikeda, T.Kataoka, M.Hori, K.Kobayashi, Y.Tada. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1709 (1994)
90. H.Shimizu, S.Miyazaki, T.Kataoka, M.Hori. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1583 (1995)
91. K.Ohkata, K.Okada, K.Maruyama, K.Akiba. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3257 (1986)
92. Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1209 (1989)
93. Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, Г.А.Толстиков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1693 (1989)
94. Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, Л.М.Халилов, В.С.Султанова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 612 (1990)
95. Л.М.Халилов, В.С.Султанова, С.Н.Лакеев, Ф.З.Галин, Л.Ф.Чертанова, Г.А.Толстиков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2298 (1991)
96. Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 165 (1996)
97. Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2008 (1997)
98. Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев, Л.Ф.Чертанова, Г.А.Толстиков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 2376 (1998)
99. В.Бахман, В.Струве. В кн. *Органические реакции. Т. 1. Изд-во иностр. лит.*, Москва, 1948. С. 53
100. С.Н.Лакеев. Дис. канд. хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1990
101. Ф.З.Галин. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ УНЦ РАН, Уфа, 1993
102. Г.А.Толстиков, Ф.З.Галин, С.Н.Лакеев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 974 (1989)
103. J.E.Baldwin, R.M.Adlington, C.R.A.Godfrey, D.W.Gollins, M.L.Smith, A.T.Russel. *Synlett*, 51 (1993)
104. J.E.Baldwin, R.M.Adlington, C.R.A.Godfrey, D.W.Gollins, J.G.Vaughan. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1434 (1993)
105. E.J.Corey, M.Chaykovsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1640 (1964)
106. B.Cimetière, M.Julia. *Synlett*, 271 (1991)
107. K.-Y.Ko, K.-I.Lee, W.-J.Kim. *Tetrahedron Lett.*, **33**, 6651 (1992)
108. J.Buter, S.Wassenaar, R.M.Kellogg. *J. Org. Chem.*, **37**, 4045 (1973)
109. W.J.Middleton. *J. Org. Chem.*, **31**, 3731 (1966)
110. W.G.Herkstroeter, A.G.Schultz. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5553 (1984)
111. G.Mloston, T.Gendek, A.Linden, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **82**, 290 (1999)
112. G.Mloston, T.Gendek, H.Heimgartner. *Pol. J. Chem.*, **72**, 66 (1998)
113. M.Kägi, G.Mloston, A.Linden, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **77**, 1299 (1994)
114. S.Takano, S.Tomita, M.Takahashi, K.Ogasawara. *Synthesis*, 1116 (1987)
115. A.Padwa, F.R.Kinder, L.Zhi. *Synlett*, 287 (1991)
116. F.G.Fang, M.Prato, G.Kim, S.J.Danishefsky. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 3625 (1989)
117. G.Kim, M.Y.Chu-Moyer, S.J.Danishefsky. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 2003 (1990)
118. G.Kim, M.Y.Chu-Moyer, S.J.Danishefsky, G.K.Schulte. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 30 (1993)
119. F.G.Fang, S.J.Danishefsky. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 2747 (1989)
120. F.G.Fang, M.E.Maier, S.J.Danishefsky, G.Schulte. *J. Org. Chem.*, **55**, 831 (1990)
121. L.P.Hadjiarapoglou. *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4449 (1987)
122. N.Tokitoh, T.Suzuki, A.Itami, M.Goto, W.Ando. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1249 (1989)
123. N.Tokitoh, T.Suzuki, W.Ando. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 4271 (1989)
124. M.Hamaguchi, N.Funakoshi, T.Oshima. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 8117 (1999)
125. J.Romanski, G.Mloston, A.Linden, H.Heimgartner. *Pol. J. Chem.*, **73**, 475 (1999)
126. А.В.Самет, А.М.Шестопапов, В.В.Семенов. *Химия гетероцикл. соединений*, 1136 (1996)
127. G.Kumaran, G.H.Kulkarni. *Synthesis*, 1545 (1995)
128. А.В.Самет, А.М.Шестопапов, В.Н.Нестеров, В.В.Семенов. *Изв. АН. Сер. хим.*, 127 (1998)
129. W.-P.Deng, A.-H.Li, L.-X.Dai, X.-L.Hou. *Tetrahedron*, **56**, 2967 (2000)
130. J.R.Moran, I.Tapia, V.Alcazar. *Tetrahedron*, **46**, 1783 (1990)
131. G.Mloston. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 265 (1990)
132. R.Huisgen, E.Langhals, G.Mloston, T.Oshima. *Heterocycles*, **29**, 2069 (1989)
133. G.Mloston, R.Huisgen, K.Polborn. *Tetrahedron*, **55**, 11475 (1999)
134. R.Huisgen, X.Li, G.Mloston, R.Knorr, H.Huber, D.S.Stephensons. *Tetrahedron*, **55**, 12783 (1999)
135. G.Mloston, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **74**, 1386 (1991)
136. R.Huisgen, G.Mloston, K.Polborn. *Heteroat. Chem.*, **10**, 662 (1999)
137. M.Kägi, G.Mloston, H.Heimgartner. *Pol. J. Chem.*, **72**, 678 (1998)
138. M.Kägi, A.Linden, G.Mloston, H.Heimgartner. *Helv. Chim. Acta*, **81**, 285 (1998)
139. H.Ishida, M.Ohno. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 1543 (1999)

SULFUR YLIDES IN THE SYNTHESIS OF HETERO- AND CARBOCYCLIC COMPOUNDS

S.N.Lakeev, I.O.Maydanova, F.Z.Galin, G.A.Tolstikov

Institute of Biology, Ufa Research Centre of the Russian Academy of Sciences

69, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235–2641

Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Centre of the Russian Academy of Sciences

71, Prosp. Oktyabrya, 450054 Ufa, Russian Federation, Fax +7(347)235–6066

N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry

Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

9, Prosp. Akad. Lavrent'eva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)234–4752

Data on the use of sulfonium ylides in the synthesis of carbocyclic and heterocyclic compounds published over the last 15 years are analysed, systematised and generalised.

Bibliography — 139 references.

Received 21st December 2000