

УДК 547.539.4

УСПЕХИ В СИНТЕЗЕ ИОДАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Меркушев Е. Б.

В обзоре собраны данные по иодированию ароматических соединений, опубликованные за последние 10—20 лет. Рассмотрены синтетические достоинства различных методов получения ароматических иодпроизводных, приведены данные о механизме прямого иодирования.

Библиография — 127 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	583
II. Прямое иодирование	584
III. Непрямое иодирование	588
IV. О механизме иодирования аренов	591

I. ВВЕДЕНИЕ

Расширение арсенала методов органического синтеза связано как с открытием новых реакций и реагентов, так и с углублением наших знаний о химических свойствах уже известных соединений. Последнее в полной мере можно отнести к химии ароматических иодпроизводных. Около 100 лет арилиодиды использовались в различных металлогорганических синтезах, главным образом в реакции Ульмана (последние обзоры по этой реакции см. [1, 2]). Новая глава в этой далеко еще не завершенной книге посвящена конденсации ацетиленидов меди с соединениями, содержащими в молекуле галоген у ненасыщенного атома углерода (чаще всего с арилиодидами). Дальнейший прогресс в данной области связан с применением комплексов переходных металлов, особенно палладия (см. обзоры [3—6]). Суммируя реакции галогенидов, протекающие в присутствии солей палладия, Хек [7] отметил повышенную, а зачастую и уникально высокую реакционную способность иодпроизводных.

Необходимо отметить найденный авторами работ [8, 9] элегантный способ генерирования арильных радикалов при фотолизе арилиодидов. Следует подчеркнуть, что реакция между арилиодидами и стиролами приводит к стильбенам, которые являются исходными веществами для синтеза (методом фотохимической дегидроциклизации) разнообразных соединений, содержащих фенантреновый фрагмент [10].

Можно ожидать, что дальнейшие исследования еще больше расширят область применения ароматических иодпроизводных в органическом синтезе.

Одной из причин, тормозивших более широкое вовлечение арилиодидов в практику органического синтеза, являлось отсутствие простых и надежных методов их получения; основным методом для большинства арилиодидов вплоть до 50-х годов был многостадийный синтез, основанный на реакции Зандмейера. Однако исследования последних 10—20 лет привели к открытию новых простых методов, сделавших арилиодиды вполне доступными реагентами.

В то время как методы получения ароматических бром-, хлор- и фторпроизводных широко освещены в монографиях и периодически появляющихся журнальных обзора, подобные публикации, посвященные ароматическим иодпроизводным, отсутствуют, за исключением небольшого раздела в монографии [11]. Основная цель данного обзора — привлечь внимание химиков-синтетиков к достижениям в области синтеза ароматических иодпроизводных.

Известные методы синтеза арилиодидов можно разделить на две большие группы: прямое иодирование, основанное на непосредственном образовании связи углерод — иод при замещении ароматических соединений и непрямое иодирование, включающее первоначальное замещение водорода в ароматическом субстрате на какой-либо атом или группу атомов с последующей заменой на иод. Весь экспериментальный материал рассмотрен далее на основе этой классификации.

II. ПРЯМОЕ ИОДИРОВАНИЕ

Подавляющее большинство ароматических соединений, за исключением ряда аминов и фенолов, реакции которых не рассматриваются в данном обзоре, не взаимодействуют с молекулярным иодом в отсутствие окислителей. Набор окислителей, применяющихся в реакциях прямого иодирования, до начала 50-х гг. был весьма ограничен, но исследования последних лет резко расширили этот ряд, что привело к разработке простых и надежных методов синтеза иодпроизводных различных классов.

1. Иодирование по методу Тронова — Новикова

В начале 50-х годов Тронов и Новиков показали, что реакцию иодирования можно успешно проводить в уксусной кислоте в присутствии азотной и серной кислот как окислителей [12—14]. В ходе многочисленных экспериментов установлено, что лучшие результаты получаются при использовании смесей азотной ($d\ 1,4$) и серной ($d\ 1,84$) кислот. Этот метод был впоследствии распространен на широкий круг ароматических субстратов [15—18], включая бензол и его гомологи, многоядерные ароматические соединения, кислородсодержащие ароматические соединения (простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты) и другие классы ароматических соединений.

Обычно при иодировании по методу Тронова — Новикова органический субстрат растворяют в ледяной уксусной кислоте, добавляют тонкорастертый иод и затем при интенсивном перемешивании (при температуре от комнатной до температуры кипения ледяной уксусной кислоты) добавляют по каплям смесь азотной и серной кислот. При иодировании реакционноспособных ароматических соединений эту смесь разбавляют уксусной кислотой [19]. Иногда, если реакция проводится при повышенной температуре, в реакционную смесь полезно добавить несколько миллилитров четыреххлористого углерода для смывания возгоняющегося иода. Реакция сопровождается выделением окислов азота; за ней легко следить визуально по исчезновению иода. Для выделения продуктов реакции в большинстве случаев реакционную смесь разбавляют водой и отфильтровывают образовавшееся иодпроизводное.

По этому методу были получены иодбензол (80%), 2-иод-*n*-ксилол (87%), 2,5-диiod-*n*-ксилол (85%), иодмезитилен (88%), иоддурол (100%), дииоддурол (88%), дииодмезитилен (80%), трииодмезитилен (63%), иодпентаметилен (87%), 4,4'-диодбифенил (68%), 2,7-диодфлуорен (50%), 2,7-диодфлуоренон (75%), 2,7-диодфенантренхинон (50%), 2-иодфлуоренон-5-карбоновая кислота (65%), а также многие другие иодароматические соединения.

При повышенных температурах в качестве побочных продуктов образуются иоднитропроизводные [20]. Это позволило предложить реакцию «одностадийного» введения иода и нитрогруппы в ароматические соединения [21]; исследования изомерного состава получающихся продуктов позволили заключить, что сначала протекает иодирование, а затем нитрование [22]. По данному методу с успехом приготовлены 4-иоднитробензол (46%), 2-иод-5-нитро-*n*-ксилол (45%), 4-иод-4'-нитробифенил (50%), 2-иод-7-нитрофлуорен (61%) [22—25].

Вероятно, дальнейшие исследования побочных окислительных процессов приведут к разработке новых полезных методик, о чем свидетельствует получение 4,4'-диодбензофенона с выходом 40% при иодировании дифенилметана [26].

2. Иодирование в присутствии иодноватой и иодной кислот

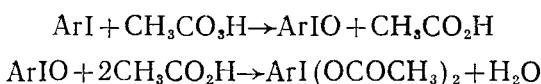
Хотя иодирование в присутствии иодноватой кислоты известно более 100 лет (см., например, [27]), широкие возможности этого реагента как окислителя при иодировании большого ряда ароматических субстратов показаны только в 1960 г. [28]. Впоследствии этот реагент был применен при иодировании *n*-ксилола и дурола [29]. Метод удобен для иодирования флуорена, в молекуле которого содержится легко окисляемая метиленовая группа [30]; он оказался полезным и при иодировании метилированных полифениленов [31—33].

Дигидрат иодной кислоты используется при иодировании алкилбензолов [34—36]. В частности, в присутствии этого окислителя хорошие результаты получены приmonoиодировании мезитилена, дурола, пентаметилбензола, а также 1,3-диметил-5-*трит*-бутилбензола, 1,2-диметил-4-*трит*-бутилбензола и даже 1,2,3-триметил-5-*трит*-бутилбензола, 1,2,4,5-тетраизопропилбензола и *n*-ди-*трит*-бутилбензола. Критическое рассмотрение методов получения иодпроизводных алкилбензолов привело к выводу [37], что этот метод является наиболее подходящим для введения одного или двух атомов иода в молекулу алкилбензола. Показана эффективность иодной кислоты при иодировании незамещенных полифениленов [38, 39], флуорантена [40] и аценафтиена [41].

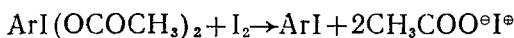
3. Иодирование в присутствии надуксусной кислоты

В середине 60-х годов показано [42—46], что эффективным окислителем при прямом иодировании является надуксусная кислота. Метод был распространен на широкий ряд ароматических субстратов; особенно хорошие результаты получены в случае ароматических соединений, имеющих электронодонорные заместители.

Исследование механизма реакции привело к предположению, что источником электрофильного иода является ацетилгипоидит и его протонированная форма [44]. Было отмечено явление автокатализа при иодировании гомологов бензола с электронодонорными заместителями, что авторы объяснили окислением первоначально образующихся иодпроизводных до соответствующих иодозопроизводных или их ацетатов согласно схеме:



Образующиеся соединения поливалентного иода являются эффективными окислителями иода до ацетилгипоидита:



Это предположение было подтверждено успешным иодированием *n*-ксилола в теплой уксусной кислоте в присутствии иодобензола или фенилиодозоацетата.

4. Иодирование в присутствии хлоридов металлов переменной валентности

В 1970 г. предложен метод прямого иодирования ароматических соединений с использованием хлорида двухвалентной меди и донора иода (I_2 , AlI_3 или $\text{FeI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [47]. Найдено также, что система ацетат меди — иод эффективна при иодировании азулена [48].

В 1974 г. показана эффективность пятихлористой сурьмы в качестве окислителя при иодировании ароматических соединений в четыреххлористом углероде [49]. Интересно отметить очень высокий выход *n*-изомеров, который в случае фторбензола, хлорбензола и бромбензола составил соответственно 98, 99 и 100%.

5. Иодирование N-иодамидами

N-Иодсукцинимид успешно применяется при иодировании флуоренона [50] (получение реагента см. [51]). Показана эффективность N-иодамидов кислот в реакциях иодирования аренов [52—55]. Данные реакции ускоряются при катализе кислотами; особенно хорошие результаты получены при использовании трифторуксусной кислоты [55]. По мнению авторов, источником электрофильного иода в этом процессе является трифторацетилгипоидит.

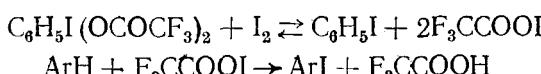
Вероятно, впервые трифторацетилгипоидит как источник электрофильного иода был постулирован в работе [56], где показана эффективность системы иод/трифторацетат серебра для иодирования ароматических соединений; на основе этого метода была разработана элегантная методика синтеза иодвератрола [57]. В этой реакции иод с успехом можно заменить на иодистый хлор [58]. Показано, что в ряду ацетилгипогалогенинов трифторацетилгипогалогенины являются наиболее мощными галогенирующими агентами [59].

6. Иодирование в присутствии фенилиодозотрифторацетата

В 1979 г. была предпринята попытка сопряженного присоединения иода и трифторацетоксигруппы к тройной связи толана, по аналогии с иодацетоксилированием под действием системы иод/фенилиодозоацетат [60]. Однако вместо ожидаемого присоединения по тройной связи, толан окислился до α -дикетона — бензила. Найдено, что реакция окисления диарилацетиленов до α -дикетонов имеет общий характер [61]. Наряду с бензилом из продуктов реакции выделен *n*-диiodбензол, образовавшийся в результате иодирования иодбензола, источником которого была молекула фенилиодозотрифторацетата [62]. Неорганические производные поливалентного иода (иодноватая и иодная кислоты) широко используются в качестве окислителей в реакциях прямого иодирования, однако органические производные поливалентного иода в препартивной органической химии до недавнего времени не применялись, хотя еще в 1963 г. была показана принципиальная возможность иодирования *m*-ксилола в теплой уксусной кислоте при использовании в качестве окислителей иодобензола или фенилиодозоацетата [44]. Фенилиодозоацетат не имеет особых преимуществ перед более доступными окислителями в реакциях прямого иодирования; при иодировании азобензола в присутствии фенилиодозоацетата 4-иодазобензол образуется лишь с незначительным выходом [63].

Детальное исследование иодирования в присутствии фенилиодозотрифторацетата показало, что этот реагент, в отличие от фенилиодозоацетата, очень эффективен как окислитель и позволяет ввести в ароматическое кольцо при комнатной температуре от одного до трех атомов иода [64—66]. Было найдено, что система иод/фенилиодозотрифторацетат эффективна для иодирования не только бензоидных соединений, но и некоторых гетероциклов [67]. Оказалось, что система бром/фенилиодозотрифторацетат эффективна для бромирования ароматических соединений [68]. Некоторые данные по иодированию ароматических соединений системой иод/фенилиодозотрифторацетат при комнатной температуре представлены в табл. 1.

На основании данных, полученных при изучении иодирования аренов в четыреххлористом углероде при комнатной температуре методом ЯМР ^{19}F , в качестве иодирующего агента предложен трифторацетилгипоидит:



Установлено, что в реакции необязательно использовать заранее приготовленный фенилиодозотрифторацетат, его можно генерировать в реакционной смеси *in situ* из фенилиодозоацетата и трифторуксусной кислоты [66].

ТАБЛИЦА 1

Иодирование в присутствии фенилиодозотрифторацетата [66]

Ароматический субстрат	Арилиодид	Выход, %
Бензол	иодбензол	72
<i>o</i> -Ксиол	4,5-дииод- <i>o</i> -ксиол	55
<i>m</i> -Ксиол	4,6-дииод- <i>m</i> -ксиол	77
<i>n</i> -Ксиол	2,5-дииод- <i>n</i> -ксиол	65
Мезитилен	трииодмезитилен	84
Дурол	дииоддурол	52
Дифенилметан	4,4'-дииоддифенилметан	52
Трифенилметан	4,4',4''-трииодтрифенилметан	32
Бифенил	4,4'-дииодбифенил	87
<i>n</i> -Терфенил	4,4''-дииод- <i>n</i> -терфенил	93
Хлорбензол	4-иодхлорбензол	61
Бромбензол	4-иодбромбензол	63
Иодбензол	1,4-дииодбензол	73
Дифениловый эфир	4,4'-дииоддифениловый эфир	79
Флуоренон	2,7-дииодфлуоренон	51
Бифенил-4-карбоновая кислота	4-иод-бифенил-4'-карбоновая кислота	81
Флуорен-9-карбоновая кислота	2,7-дииодфлуорен-9-карбоновая кислота	70
Метиловый эфир флуорен-9-карбоновой кислоты	метиловый эфир 2,7-дииодфлуорен-9-карбоновой кислоты	52
Дифениленоксид	3,6-дииоддифениленоксид	59

Иодирование протекает при комнатной температуре с ароматическими субстратами, не подвергающимися окислению в условиях эксперимента и более активными в реакциях электрофильного замещения, чем иодбензол. Попытки иодирования нитробензола, бензойной кислоты, бензофенона привели только к *n*-дииодбензолу вследствие иодирования иодбензола, образующегося из фенилиодозотрифторацетата.

7. Иодирование полимеров

В последнее время в практику органического синтеза вошли реагенты на полимерной подложке. С этой точки зрения иодсодержащие полимеры представляют особый интерес, так как иод легко можно заменить на другую функциональную группу или создать реагент с поливалентным иодом. Соединения, содержащие иодозохлоридную группу в остатке бензойной кислоты, связанном сложноэфирной связью с молекулой стероида [69], или иодозофтормидную группу в составе полимерной молекулы [70], были с успехом использованы при селективном галогенировании органических соединений. Полистирол можно проиодидировать в присутствии иодноватой кислоты [71] или пятиокиси иода [72] в качестве окислителя, но более удобным методом является иодирование в присутствии фенилиодозотрифторацетата [73].

8. Введение поливалентного иода в ароматическое ядро

К одной из разновидностей реакции прямого иодирования можно отнести процесс введения иодогруппы в ароматическую молекулу при действии иодноватой и серной кислот [74]. В эту реакцию наряду с бензолом могут вступать галогенбензолы, бензойная кислота и нитробензол. Восстановление иодопроизводных приводит к соответствующим арилиодидам.

При действии *tris*(трифторацетата) иода можно ввести группу $(CF_3COO)_2I$ [75]; восстановление арилиодозотрифторацетатов приводит к арилиодидам. В этой области можно решить ряд проблем, связанных с ориентацией замещения в бензольном кольце. В то время как иод является ориентантом I рода, поливалентный иод является мощным ориентантом II рода.

III. НЕПРЯМОЕ ИОДИРОВАНИЕ

До настоящего времени не потеряла своего значения реакция замены аминогруппы на иод через соли диазония, особенно если амин коммерчески доступен или имеется необходимость синтеза иодида определенного строения без примесей иных изомерных иодпроизводных. К реакциям такого типа можно отнести диазотирование анилина в присутствии иода [76], позволяющее получить *n*-диодобензол, вероятно, через промежуточную стадию иодирования анилина. В этой связи следует указать на публикацию [77], авторы которой утверждают, что синтез иодпроизводных с помощью солей диазония в присутствии краун-эфиров имеет преимущества перед классическим вариантом реакции Зандмейера. Интересно отметить термическую стабильность арилиодидов; термолиз арилбромидов в присутствии иода может служить препаративным методом синтеза иодпроизводных [78].

Ароматические карбоновые кислоты, наряду с первичными ароматическими аминами, относятся к наиболее доступным функциональным производным, поэтому потенциальная возможность замены карбоксильной группы на иод представляет несомненный интерес. За последние годы разработан ряд методов замены карбоксильной группы (в виде различных производных) на иод, которые будут рассмотрены ниже. Поразительные успехи в синтезе арилиодидов связаны с применением металлоганических соединений, особенно производных таллия. Кроме того, рассмотрены реакции разложения органических соединений поливалентного иода, приводящие к арилиодидам; также разработан ряд эффективных способов синтеза соединений поливалентного иода, сделавших эти, ранее зачастую экзотичные, вещества полупродуктами в препаративном синтезе ароматических иодпроизводных.

1. Замена карбоксильной группы на иод

В 1968 г. описано каталитическое декарбонилирование иодангидридов ароматических карбоновых кислот в соответствующие арилиодиды под действием *tris*(трифенилfosфин)родийхлорида [79]. Этим методом с хорошим выходом получены *o*-диодобензол, *o*-хлориодобензол, а также *m*-диодобензол, которые трудно получить прямым иодированием. Реакция протекает в мягких условиях и дает высокие выходы иодидов. Открытие относительно простого метода синтеза ароилиодидов из соответствующих ароилхлоридов и иодистого натрия [80] придает реакции декарбонилирования несомненную практическую ценность.

Известно, что термолиз перекисей ароилов в присутствии иода может служить препаративным методом синтеза арилиодидов; особенно хорошие результаты были получены при использовании перекисей нитробензойных кислот [81].

Реакция Бородина — Хундикера в синтезе арилиодидов не нашла широкого применения, однако надо отметить, что фотолиз нафтойных кислот в присутствии тетраacetата свинца и иода привел к соответствующим иоднафталинам с высоким выходом [82].

2. Синтез иодпроизводных через таллийорганические соединения

Еще в 40-е годы Гильмен обнаружил [83], что с помощью треххлористого таллия можно получить таллийорганические соединения. Однако эта реакция не нашла применения в органическом синтезе, вероятно, вследствие незначительного выхода и жестких условий. В 50-е годы Глушкова и Кочешков открыли реакцию прямого таллирования ароматических соединений триизобутиратом таллия при 95—115°С с образованием дизобутиратов арилталлия [84—87]; ими же была продемонстрирована легкость расщепления связи таллий — углерод под действием молекуллярного иода с образованием иодпроизводных. Однако синтетического применения эта реакция не получила, вероятно, по причине за-

труднений при таллировании дезактивированных ароматических соединений, из-за относительно низкой электрофильности триизобутиратталия.

В 1969 г. Мак-Киллоп с сотрудниками [88] показал, что *тристрифторметилсульфоната* таллия является превосходным реагентом для таллирования органических субстратов. Можно отметить, что методика получения *тристрифторметилсульфоната* таллия, приведенная в известной книге Физера [89], не воспроизводится. По-видимому, Физер основывался на кратком сообщении [88], где не указано, что для получения *тристрифторметилсульфоната* таллия из оксида таллия и трифторметилсульфатной кислоты необходимо небольшое количество воды; это отмечено в последующей более подробной публикации [91]. Установлено [90, 91], что обработка *бис(трифторметилсульфоната)* арилталлия водным раствором иодистого калия является очень простым способом синтеза арилиодидов:



Таллирование обычно проводят в трифторметилсульфатной кислоте; в случае субстратов, чувствительных к действию кислот, можно использовать ацетонитрил. Обычно ароматические соединения таллируются в течение нескольких минут при комнатной температуре, но для дезактивированных субстратов требуется нагревание с *тристрифторметилсульфонатом* таллия в кипящей трифторметилсульфатной кислоте. Некоторые данные по синтезу арилиодидов через таллийорганические соединения приведены в табл. 2.

Еще авторы работы [87] отметили отсутствие продуктов политаллирования при использовании триизобутиратталия. Мак-Киллоп с сотр. указал только на один пример политаллирования [97]. Исследования таллирования с помощью *тристрифторметилсульфоната* таллия показали, что в жестких условиях в ароматическое кольцо можно ввести две *бис(три-*

ТАБЛИЦА 2
Синтез ароматических иодпроизводных через таллийорганические соединения

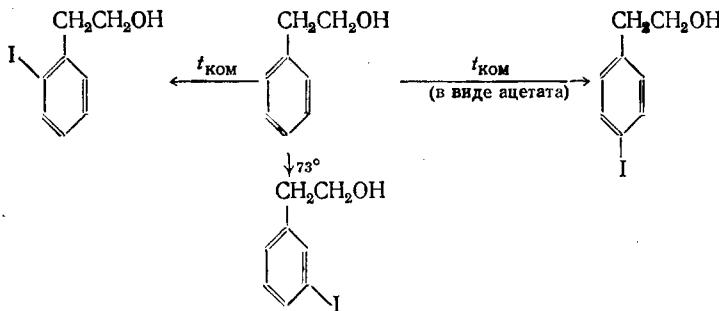
Ароматический субстрат	Арилиодид	Выход, %	Ссылки
Бензол	иодбензол	96	[91]
Бензол*	1,4-диодбензол	89	[92]
Бензол*	1,2,4-триодбензол	70	[92]
Бензол*	1,2,4,5-тетраодбензол	41	[92]
<i>трет</i> -Бутилбензол	4-иод- <i>трет</i> -бутилбензол	93	[91]
<i>o</i> -Ксиол	4-иод-1,2-диметилбензол	98	[91]
<i>m</i> -Ксиол	4-иод-1,3-диметилбензол	100	[91]
<i>n</i> -Ксиол	2-иод-1,4-диметилбензол	91	[91]
Мезитилен	иодмезитилен	94	[91]
Мезитилен*	диодмезитилен	92	[92]
Мезитилен*	трииодмезитилен	82	[92]
Бифенил	4-иодбифенил	70	[91]
Нафталин	1-иоднафталин	60	[91]
Бензойная кислота	2-иодбензойная кислота	76	[91]
<i>n</i> -Толуоловая кислота	2-иод-4-метилбензойная кислота	75	[93]
Анизол	4-иоданизол	75	[91]
10,10-диметилантрон	1-иод-10,10-диметилантрон	29	[94]
Дибензосуберон	4-иоддибензосуберон	71	[94]
Бензотрифторид	3-иодбензотрифторид	54	[91]
2,3,5,6-Тетрафторани- зоол**	4-иод-2,3,5,6-тетрафторанизол	39	[95]
2,3,5,6-Тетрафтор- толуол**	4-иод-2,3,5,6-тетрафортолуол	77	[95]
1,3,4,5-Тетрафтор- бензол**	1-иод-2,4,5,6-тетрафторбензол	77	[95]
Пентафторбензол**	иодпентафторбензол	67	[95]
Азобензол	2-иодазобензол	55	[96]
Азобензол	2,2'-динодазобензол	36	[96]

* Иодирование в присутствии *тристрифторметилсульфоната* таллия.

** Таллирование посредством *тристрифторметилсульфоната* таллия.

фторацетокси)таллий-группы; после разложения иодистым калием были получены соответствующие дииодпроизводные с незначительным выходом [98]. Как показал Дикон [95], *трист*(трифторметилсульфонат) таллия обладает большей электрофильтельностью, нежели *трист*(трифторацетат) таллия; с его помощью можно проталлировать ряд дезактивированных субстратов, не реагирующих с *трист*(трифторацетатом) таллия, причем обработка таллиевых соединений водным раствором иодистого натрия приводит к соответствующим иодидам. Таллирование *трист*(трифторацетатом) таллия с последующей обработкой иодистым калием используется только для препаративного синтеза моноиодаренов. Напротив, взаимодействие ароматических соединений с молекулярным иодом в присутствии *трист*(трифторацетата) таллия как окислителя [92] может служить препаративным методом синтеза полииодпроизводных. По этому методу были получены с высоким выходом моно-, ди-, три- и тетраиодпроизводные бензола.

Было найдено, что бензойная кислота таллируется в *ортого*-положение с необычайно высоким выходом (~98%) [88]. Дальнейшее исследование [99] позволило установить, что многие кислородсодержащие соединения предварительно образуют комплексы с солью таллия. Если при внутримолекулярной атаке может образоваться пяти- или шестичленное переходное состояние, то таллий атакует доступное *ортого*-положение. Подобный факт был открыт также в ряду азобензолов [100]. Реакция таллирования аренов обратима [99]; используя термодинамический и кинетический контроль, а также факт комплексообразования, можно подобрать условия, при которых желаемый изомер получается с наибольшим выходом [101]:



Впоследствии было показано, что диарилталлийтрифторацетаты (легко получаемые из *бис*(трифторацетатов) арилталлия при обработке триэтилfosфитом или теплым водным ацетоном) реагируют с иодом, образуя соответствующие арилиодиды с очень высоким выходом [102]. Данний метод можно рассматривать как способ перехода от арилбромидов или арилхлоридов к соответствующим иодидам, так как один из способов синтеза диарилталлиевых соединений заключается во взаимодействии реактивов Гриньяра с солями трехвалентного таллия (галогенидами или карбоксилатами) [103].

3. Синтез арилиодидов через ртутьорганические соединения

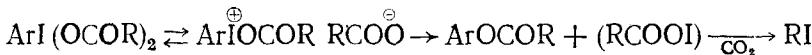
В 1974 г. Дикон установил [104], что арены при сплавлении с трифторацетатом ртути образуют полимеркурированные производные. Обработка этих соединений раствором брома и бромистого калия в метаноле является эффективным способом получения полибромированных аренов [105]. Аналогично с иодом и иодистым калием в диметилформамиде образуются с высоким выходом полииодарены, а при обработке полимеркуаренов молекулярным хлором получены полихлорарены [106]. Показано, что для получения полииодпроизводных можно использовать водные растворы трииодида калия [107], однако имеется опасность побочной реакции протолиза, вследствие чего получаемые иодпроизводные

иногда загрязнены, причем критерием их чистоты может служить лишь масс-спектрометрия [86].

Альтернативная методика синтеза полиiodаренов [108] основана на перекрестной реакции Якобсена. В серной кислоте моно- или диодарены диспропорционируют с образованием полиодаренов. Поскольку исходные иодпроизводные легко получить по одному из вышеописанных методов прямого иодирования, данная реакция приобретает несомненный синтетический интерес.

4. Разложение органических соединений поливалентного иода

Известно, что термическое разложение иодониевых солей можно использовать как промежуточный метод синтеза арилиодидов (см., например, [109]). Подобный метод был с успехом применен в синтезе относительно труднодоступных *ортого*-иодпроизводных бифенила [110, 111]. В 1966—67 гг. Лефлер с сотр. показал [112, 113], что арилиодозокарбоксилаты общей формулы $\text{ArI}(\text{OCOR})_2$ способны термически разлагаться по гетеролитическому механизму с промежуточным образованием ацилгипоиодитов, которые декарбоксилируются до соответствующих иодидов



Эта реакция в синтетическом аспекте практически не изучалась, хотя фенилиодозо-*o*-фенилбензоат при термолизе образует *o*-иодбифенил с умеренным выходом [114], а из 2,4,6-триметилфенилиодозобензоата при фотолизе в присутствии иода получен с невысоким выходом иодбензол [115].

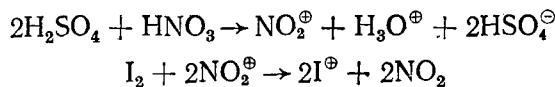
Разработка простого и надежного способа синтеза арилиодозокарбоксилатов [116] придает получению арилиодидов разложением этих соединений потенциальную синтетическую ценность.

IV. О МЕХАНИЗМЕ ИОДИРОВАНИЯ АРЕНОВ

Хотя публикаций по механизму иодирования аренов значительно меньше, чем работ, посвященных исследованию механизма хлорирования или бромирования, их вполне достаточно, чтобы отвергнуть ошибочные положения, кочующие из учебника в учебник (см., например, [117]), о том, что «иодистый водород восстанавливает полученный иодбензол». Известно, что иодбензол не изменяется при нагревании с иодистым водородом и красным фосфором в течение 5 ч при 182° С [118].

Другое широко распространенное ошибочное мнение состоит в том, что кислоты Льюиса не катализируют реакцию иодирования. Но, как показано в работе [47], хлорная медь является эффективным катализатором этой реакции.

Прямое иодирование относится к реакциям электрофильного ароматического замещения; при иодировании бензойной кислоты образуется с выходом 75—80% *m*-иодбензойная кислота, иодированием толуола получают смесь *o*- и *n*-иодтолуолов. Электронодонорные заместители ускоряют реакцию, электронноакцепторные — замедляют. При иодировании в присутствии серной и азотной кислот субстрат иодируется, а не нитруется; при действии же на бензол иода и значительно больших количествах серной и азотной кислот, чем необходимо для мноиодирования, образуется *n*-иоднитробензол [120]. Следовательно, вначале соединение иодируется, затем нитруется; при обратном порядке реакции основным продуктом был бы *m*-изомер. При иодировании в присутствии тетрафторбората нитрония бензол также образует иодбензол. В качестве иодирующего агента здесь предполагается иод-катион, образующийся с участием нитроний-катиона по схеме



Однако к этому предположению надо подходить с осторожностью, так как существование иод-катиона как кинетически независимой части-

цы возможно только в сильно кислых средах (исчерпывающий обзор см. [119]).

Во многих реакциях прямого иодирования в качестве источника электрофильного иода постулировано образование ацилгипоидита [46, 55, 56] (см. выше, стр. 585, 586, 587).

При иодировании по методу Тронова — Новикова найдено, что реакционная способность толуола в 9,5 раза выше реакционной способности бензола [120]; в этих же условиях относительная скорость нитрования толуола по сравнению с нитрованием бензола равна 8,22.

В исследованных реакциях иодирования константа ρ имеет отрицательное значение и колеблется в пределах от $-4,5$ до $-6,4$; $\rho = -4,5$ при иодировании в присутствии смеси серной и азотной кислот [120], $\rho = -6,27$ при электрохимическом иодировании [121], $\rho = -6,4$ при иодировании с помощью трииод-катиона [122].

Учитывая вышеизложенное, для моноиодирования реакционноспособных субстратов в качестве окислителей можно рекомендовать иодноватую и иодную кислоты; особенно хорошие результаты получены при иодировании алкилбензолов по методу Тронова — Новикова. Для введения двух атомов иода в ароматическое кольцо можно рекомендовать иодирование в присутствии фенилиодозотрифторацетата. В случае дезактивированных соединений, вероятно, лучше всего проводить иодирование по методу Тронова — Новикова или в присутствии сульфата серебра; при иодировании по первому методу бензил окисляется до иодбензойной кислоты, однако в присутствии сернокислого серебра он с успехом иодируется [123]. При иодировании конденсированных ароматических углеводородов во многих случаях получены хорошие результаты при применении в качестве окислителей иодноватой и иодной кислот, хотя последняя иногда вызывает окисление полиядерных ароматических соединений [124].

Если необходимо получить иодпроизводное, содержащее в молекуле заместители в таком расположении, которое трудно или даже невозмож но обеспечить на основе прямого иодирования, то следует рекомендовать синтез арилиодидов через металлоганические соединения, особенно через таллийорганические. В частности, прямое иодирование *n*-толуиловой кислоты в присутствии перманганата калия приводит к *m*-иод-*n*-толуиловой кислоте (выход 90%) [125], а синтез через таллийорганическое соединение позволяет получить *o*-иод-*n*-толуиловую кислоту (выход 75%) [93]; если прямое иодирование азобензола в присутствии фенилиодозоацетата приводит к 4-иодазобензолу (выход незначителен) [63], то синтез через таллийорганическое соединение позволяет получить 2-иодазобензол (выход 55%) [96].

Несмотря на определенные успехи, достигнутые в синтезе арилиодидов, остается проблемой прямое иодирование некоторых дезактивированных субстратов, особенно шестичленных азотистых ароматических гетероциклов. Новые успехи в прямом иодировании будут, вероятно, связаны как с применением новых окислителей [125], так и с поиском систем, позволяющих удалять иодистый водород из сферы реакции иным путем [126, 127].

ЛИТЕРАТУРА

1. Fanta P. E. *Synthesis*, 1974, p. 9.
2. Гошаев М., Отрошенко О. С., Садыков А. С. Успехи химии, 1978, т. 41, с. 2198.
3. Сладков А. М., Ухин Л. Ю. Там же, 1968, т. 37, с. 1750.
4. Posner G. H. *Organic Reactions*, v. 22. New York: John Wiley and Sons, 1975.
5. Меркушев Е., Шварцберг М. С. Иодистые органические соединения и синтезы на их основе. Томск: Томский государственный педагогический институт, 1978
6. Сладков А. М., Гольдинг И. Р. Успехи химии, 1979, т. 48, с. 1625.
7. Heck R. F. *J. of Pure and Appl. Chem.*, 1978, v. 50, p. 691.
8. Wolf W., Kharasch N. J. *Org. Chem.*, 1961, v. 26, p. 283.
9. Kharasch N., Göttlich L. *Angew. Chem.*, 1962, B. 74, S. 651.
10. Шольц М., Дитц Ф., Мюльштедт М. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 93.
11. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), B. 54, Stuttgart: J. Thieme Verlag, 1960.
12. Тронов Б. В., Новиков А. Н. Сообщ. о научн. раб. ВХО им. Менделеева, 1953, вып. 3, с. 9.

13. Тронов Б. В., Новиков А. Н. Ж. общ. химии, 1953, т. 23, с. 1022.
14. Новиков А. Н. Там же, 1954, т. 24, с. 655.
15. Новиков А. Н. Там же, 1959, т. 29, с. 58.
16. Тронов Б. В., Новиков А. Н. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1960, т. 3, с. 872.
17. Новиков А. Н., Халимова Т. А. ЖВХО им. Менделеева, 1962, т. 7, с. 234.
18. Слюсарчук В. Т., Новиков А. Н. Ж. орг. химии, 1967, т. 3, с. 1323.
19. Меркушев Е. Б., Седов А. М., Симахина Н. Д. Там же, 1978, т. 14, с. 1115.
20. Слюсарчук В. Т. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1967.
21. Седов А. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1970.
22. Седов А. М., Сергеева А. А., Новиков А. Н. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1970, т. 13, с. 591.
23. Новиков А. Н., Слюсарчук В. Т., Меркушев Е. Б., Ратькина В. В. Авт. свид. СССР 239930 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 12, с. 12.
24. Новиков А. Н., Седов А. М. Авт. свид. СССР 300456 (1971); Бюл. изобр., 1971, № 13, с. 93.
25. Седов А. М., Новиков А. Н., Музафарова Л. Д. ЖВХО им. Менделеева, 1972, т. 17, с. 464.
26. Синтезы иодистых органических соединений/Под ред. Ягупольского Л. М., Новикова А. Н., Меркушева Е. Б. Томск: Томский государственный педагогический институт, 1976, с. 53.
27. Kekule A. Ann., 1866, B. 137, S. 162.
28. Wirth H. O., Königstein O., Kern W. Lieb. Ann., 1960, B. 634, S. 84.
29. Wirth H. O., Herrmann F. U., Kern W. Makromol. Chem., 1964, v. 80, p. 120.
30. Chardonnens L., Avar L. Helv. chim. Acta, 1969, B. 52, S. 1091.
31. Ковырзина К. А., Цветкова Т. А. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 1067.
32. Ковырзина К. А., Цветкова Т. А. Там же, 1977, т. 13, с. 2395.
33. Андреев Е. А., Васькова С. В., Викторова В. С., Килин С. Ф., Ковырзина К. А., Косякина Л. Н., Кушаневич Ю. П., Розман И. М., Цветкова Т. А. Там же, 1979, т. 15, с. 582.
34. Suzuki H., Nakamura K., Goto R. Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, v. 39, p. 128.
35. Suzuki H., Goto R. Ibid., 1963, v. 36, p. 389.
36. Suzuki H. Ibid., 1970, v. 43, p. 481.
37. Suzuki H., Org. Syn., 1971, v. 51, p. 94.
38. Rabilloud G., Sillion B. Bull. Soc. chim. France, 1977, p. 276.
39. Rabilloud G., Masson B., Sillion B., Platzer N., Bassetier J. Ibid., 1977, p. 281.
40. Новиков А. Н., Чайковский В. К. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1979, т. 22, с. 1438.
41. Новиков А. Н., Чайковский В. К. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 157.
42. Ogata Y., Nakajima K. Tetrahedron, 1964, v. 20, p. 43.
43. Ogata Y., Nakajima K. Ibid., 1964, v. 20, p. 2751.
44. Ogata Y., Aoki K. J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 6187.
45. Ogata Y., Urasaki I. J. Chem. Soc. C, 1970, p. 1689.
46. Ogata Y., Urasaki I., Ishibashi T. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 180.
47. Baird W. C., Surridge J. H. J. Org. Chem., 1970, v. 35, p. 3436.
48. Нефедов В. А. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 783.
49. Uemura S., Onoe A., Okano M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 35, p. 147.
50. Dewhurst F., Shah P. K. J. J. Chem. Soc. C, 1971, p. 1503.
51. Benson W. P., McBee E. T., Rand L. Org. Syn., 1962, v. 42, p. 73.
52. Glover S. A., Goosen A., Laue H. A. H. South African Chem. Institute, 1973, v. 26, № 3, p. 77.
53. Glover S. A., Goosen A., Laue H. A. H. Ibid., 1973, v. 26, № 3, p. 127.
54. Goosen A., Taljaard B. Ibid., 1975, v. 28, № 2, p. 196.
55. Goosen A., Lovelock J., Taljaard B. Ibid. 1975, v. 28, № 2, p. 235.
56. Henne A. L., Zimmer W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 1362.
57. Джанссен Д., Уильсон Ч. Синтезы органических препаратов, сб. 8. М.: ИЛ, 1958, с. 22.
58. Фридман А. Л. ЖВХО им. Менделеева, 1977, т. 22, с. 110.
59. Barnett I. R., Andrews L. I., Keefer R. M. J. Amer. Chem. Soc., 1972, v. 94, p. 6129.
60. Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И., Райды Б. С. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, с. 1153.
61. Меркушев Е. Б., Карпицкая Л. Г., Новосельцева Г. И. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 607.
62. Карпицкая Л. Г. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1978.
63. Гуляева Н. Е. Дипломная работа. Томск: ТПИ им. С. М. Кирова, 1974.
64. Меркушев Е. Б., Симахина Н. Д. Авт. свид. СССР 639846 (1978); Бюл. изобр., 1978, № 48, с. 81.
65. Меркушев Е. Б., Симахина Н. Д., Ковешникова Г. М. Synthesis, 1980, p. 486.
66. Меркушев Е. Б., Юдина Н. Д. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 2598.
67. Меркушев Е. Б., Симахина Н. Д., Григорьев М. Г. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1980, с. 2649.
68. Меркушев Е. Б., Больщакова Т. М. Авт. свид. СССР 827471 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 17, с. 87.

69. *Breslow R., Corcoran R. J., Snider B. B., Doll R. J., Khanna R. L., Kaley R. J.* Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 905.
70. *Zupan M., Pollak A.* Chem. Commun., 1975, p. 715.
71. *Broun D.* Makromol. Chem., 1959, v. 30, p. 85.
72. *Yamada Y., Okawara M.* Ibid., 1972, v. 152, p. 153.
73. Меркушев Е. Б., Ковешникова Г. М., Юдина Н. Д. Авт. свид. СССР 829634 (1981); Бюл. изобр., 1981, № 18, с. 109.
74. *Ciustea G., Panescu A.* Rev. Chim. (RSR), 1969, v. 20, № 4, p. 216.
75. Малетина М. И., Орда В. В., Ягупольский Л. М. Ж. орг. химии, 1974, т. 10, с. 294.
76. *Friedman L., Chlebowski J. F.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1636.
77. *Korzeniowski S. H., Gokel G. W.* Tetrahedron Letters, 1977, p. 3519.
78. *Vonk W. F. M., Louw R.* Rec. trav. chim., 1977, v. 96, p. 59.
79. *Blum J., Rosenman H., Bergmann E. D.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 1928.
80. *Theobalot D. W., Smith S. C.* Chem. Ind., 1958, p. 1007.
81. *Silbert L. S., Swern D., Ashihara T.* J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 3670.
82. *Kiely J. S., Nelson L. L., Boudjouk P.* Ibid., 1977, v. 42, p. 1480.
83. *Gilman H., Abbott R. K.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 42, p. 1480.
84. Глушкова В. П., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1955, т. 103, с. 615.
85. Глушкова В. П., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 1381.
86. Глушкова В. П., Кочешков К. А. Докл. АН СССР, 1957, т. 116, с. 233.
87. Глушкова В. П., Кочешков К. А. Изв. АН СССР. ОХН, 1957, с. 1186.
88. *McKillop A., Fowler J. S., Zelesko M. J., Hunt J. D.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 2423.
89. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза т. 6. М.: Мир, 1975, с. 247.
90. *McKillop A., Fowler J. S., Zelesko M. J., Hunt J. D.* Tetrahedron Letters, 1969, p. 2427.
91. *McKillop A., Hunt J. D., Zelesko M. J., Fowler J. S., Taylor E. C., McGillivray G., Kienzle F.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4841.
92. *Ishikawa N., Sekiya A.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1974, v. 47, p. 1680.
93. *Carruthers W., Poornamoorthy R.* J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1974, p. 2405.
94. *Hollins R. A., Salim V. M.* Tetrahedron Letters, 1979, p. 591.
95. *Deacon G. B., Tunaley D.* J. Fluor. Chem., 1977, v. 10, p. 177.
96. Меркушев Е. Б., Гуляева Н. Е. Ж. орг. химии, 1983, т. 19, с. 1120.
97. См. [91], примечание — сноска 18.
98. *Deacon G. B., Tunaley D., Smith R. N. M.* J. Organometal. Chem., 1978, v. 144, p. 111.
99. *Taylor E. C., Kienzle F., Robey R. L., McKillop A., Hunt J. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1971, v. 93, p. 4845.
100. Меркушев Е. Б., Гуляева М. Е., Краева Т. К. Тезисы докл. I Всесоюзн. конф. по металлоорганической химии. М.: 1979, с. 78.
101. *McKillop A., Taylor E. C.* Adv. in Organometal. Chem., 1973, v. 11, p. 147.
102. *Taylor E. C., Atland H. W., McKillop A.* J. Org. Chem., 1975, v. 40, p. 2351.
103. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. Методы элементоорганической химии. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964.
104. *Deacon G. B., Farquharson G. J.* J. Organometal. Chem., 1974, v. 67, p. 1.
105. *Deacon G. B., Farquharson G. J.* Austr. J. Chem., 1977, v. 30, p. 293.
106. *Deacon G. B., Farquharson G. J.* Ibid., 1977, v. 30, p. 1701.
107. Ягупольский Л. М., Попов В. И., Кондратенко Н. В. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 916.
108. *Suzuki H., Suzuki T., Goto R.* Bull. Chem. Soc. Japan, 1964, v. 37, p. 1858.
109. *Beringer F. M., Falk R. A., Karniol M., Lillien J., Masullo G., Mausrer M., Sommer E.* J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 342.
110. *Fuson R. C., Albricht R. L.* Ibid., 1959, v. 81, p. 487.
111. *Sandin R. B.* J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 456.
112. *Leffler J. E., Mitchell J. M., Menon B. C.* Ibid., 1966, v. 31, p. 1153.
113. *Leffler J. E., Story L. J.* J. Amer. Chem. Soc., 1967, v. 89, p. 2333.
114. Меркушев Е. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Томск: ТГУ им. В. В. Куйбышева, 1971.
115. Юдина Н. Д., Карпицкий В. И., Меркушев Е. Б. Тезисы докл. III Всесоюзн. симп. по органическому синтезу. М.: 1981, с. 95.
116. Меркушев Е. Б., Новиков А. Н., Макарченко С. С., Москальчук А. Н., Глушкова В. Н., Коган Т. И., Полякова Л. Г. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 1259.
117. Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А. Начала органической химии, т. 2. М.: Химия, 1970, с. 53.
118. Фьюзон Р. Реакции органических соединений. М.: Мир, 1966, с. 68.
119. *Arotsky J., Symons M.* Quart. Revs., 1962, v. 16, p. 282.
120. Седов А. М., Новиков А. Н. Ж. орг. химии, 1971, т. 7, с. 517.
121. *Miller L. L., Watkins B. F.* J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 1515.
122. *Arotsky J., Darby A. C., Hamilton J. J.* Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1973, p. 595.
123. Новиков А. Н., Григорьев М. Г. Изв. вузов. Химия и хим. техн., 1977, т. 20, с. 1716.
124. *Fatiadi A. J.* Physics and Chemistry, 1968, 72A, № 4, p. 341.
125. Чайковский В. К., Новиков А. Н. Ж. прикл. химии (в печати).
126. *Pearson D. E., Frather M. Q., Frather V. S., Washburn L. C.* Synthesis, 1976, p. 621.
127. Салдабол Н. О. Ж. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1592.

Томский государственный педагогический
институт им. Ленинского комсомола