

54  
A 82

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ НАУК

На правах рукописи

О. Я. НЕЙЛАНД

**БЕТАИНОПОДОБНЫЕ  
ПРОИЗВОДНЫЕ АКТИВНОЙ  
МЕТИЛЕНОВОЙ ГРУППЫ**

02.072 — Органическая химия

*Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук*

Рига — 1970

54  
A 82

Работа выполнена на химическом факультете Рижского политехнического института.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор В. В. Перекалли  
(Ленинград);

доктор химических наук, профессор Л. С. Эфрос  
(Ленинград);

доктор химических наук, профессор В. Я. Гриштейн  
(Рига).

Ведущее научно-исследовательское учреждение:

Институт элементоорганических соединений АН СССР.

Автореферат разослан « 22 » января 1971 г.

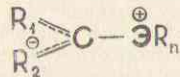
Защита диссертации состоится « 23 » февраля 1971 г.  
на заседании Объединенного ученого совета по химическим  
наукам при Отделении химических и биологических наук АН  
Латв. ССР.

Ваш отзыв по автореферату в 2-х экземплярах просим на-  
править по адресу: Латвийская ССР, г. Рига, ул. Тургенева, 19,  
Отделение химических и биологических наук АН Латв. ССР.

Ученый секретарь Совета,  
канд. хим. наук Ю. Э. ПЕЛЧЕР.

СК

Ониевые соли (аммониевые, сульфонные, фосфонные, йодонные и др.), имеющие в молекуле OH-, SH- или вообще XH-кислотные группировки, способны превращаться во внутриврионные соединения (внутренние соли, ониевые бетаины, илнды). Особое место среди ониевых бетаинов занимают соединения с  $\sigma$ -связью между ониевым атомом и углеродным атомом SH-кислотной группировки.



Г. Виттигом такие соединения с углеводородными остатками  $R_1$  и  $R_2$  были названы иленами или илидами, в зависимости от предполагаемого характера связи C—Э. Для обозначения соединений такого типа с различного рода  $R_1$  и  $R_2$  также применяется термин «илнды», реже «ониевые бетаины».

В настоящей работе главным образом рассматриваются соединения, где  $R_1$  и  $R_2$  являются ацильными остатками, т. е. ониевые бетаины  $\beta$ -дикарбонильных соединений. Для названия группы таких соединений нами выбрано более точное обозначение — бетаиноподобные производные, которое указывает на внутриврионную природу, но одновременно и на возможное взаимодействие  $\pi$ -электронных систем анионной и катионной частей.

Ониевый атом в таких соединениях может быть различным, теоретически имеются все возможности, указанные в таблице. В некоторой степени отдельно стоят элементы IV группы.

$\text{Z} = \text{C}$	<b>N</b>	<b>O</b>
Si	<b>P</b>	<b>S</b> Cl
Ge	<b>As</b>	<b>Se</b> Br
Sn	<b>Sb</b>	<b>Te</b> J
Pb	<b>Bi</b>	

Центральная научная  
**ВИБЛИОТЕКА**  
 Академии наук Киргизской ССР

В общем известны (рассматривая все соединения с активной метиленовой группой) бетаноподобные производные с оиевыми гетероатомами, обозначенными жирным шрифтом. Остальные теоретически могут быть получены. Если  $\Theta = C$ , имеем обычные илденовые производные с сильно полярной связью  $C = C$ .

Настоящая работа посвящена в основном йодониевым производным,  $\Theta = J$ , их синтезу и химическим превращениям. Йодониевые бетаноподобные производные, названные йодониевыми бетанами ради краткости, впервые были получены в 1956 году. В течение последующих лет йодониевые бетаны стали предметом усиленного изучения, они послужили исходными для получения целого ряда других оиевых (пиридиновых, хинолининовых, изохинолининовых, диметилсульфониевых, трифенилфосфониевых) бетанов. Кроме того, при взаимодействии йодониевых бетанов с неорганическими и органическими кислотами во многих случаях произошло нуклеофильное замещение остатка арилйода на нуклеофильный остаток, что привело к новым, практически недоступным ранее производным.

Большие возможности при использовании арилйодониевых бетанов дали толчок для более глубокого изучения условий их получения, химических и физико-химических свойств, их зависимости от структуры  $\beta$ -дикарбонильного соединения ( $\beta$ -дкс.) и остатка арила. Возникла необходимость разобраться в химической структуре и природе связей йодониевых бетанов, чтобы предвидеть дальнейшие перспективы синтеза. Для этого были проведены спектроскопические исследования в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях, проделаны кванто-химические расчеты по методу МОХ ЛКАО не только йодониевых, но и триметиламмониевых, пиридиновых, хинолининовых, изохинолининовых, диметилсульфониевых, трифенилфосфониевых бетанов и простых анионных систем. Были проведены также спектроскопические измерения кислотно-основных и таутомерных равновесий протонированных бетанов и некоторых замещенных  $\beta$ -дикарбонильных соединений и подсчитаны константы кислотности.

Это дало возможность получить общую картину влияния оиевых заместителей на  $\pi$ -электронную систему анионов  $\beta$ -дкс., на их реакционную способность и спектроскопические характеристики, на природу связей в оиевых бетанах и степень взаимодействия анионной и катионной частей. Появилась возможность построить ряд влияния оиевых заместителей на

$\pi$ -электронную систему анионов  $\beta$ -дикарбонильных соединений и определить соответствующее место арилйодониевых заместителей в этом ряду.

Для уточнения границ применимости реакции получения арилйодониевых бетанов и арилйодониевых производных в круг исследований были вовлечены некоторые гетероциклические соединения и  $\beta$ -онийзамещенные карбонильные соединения и показана весьма большая область применения реакции арилйодонирования.

В диссертационной работе подробно рассмотрены методы синтеза и химические свойства арилйодозосоединений и диарилйодониевых солей, и на этом фоне показаны реакции получения арилйодониевых производных активной метиленовой группы и их химические превращения. Анализированы методы синтеза триалкиламмониевых, пиридиновых, хинолининовых, изохинолининовых, диорганилсульфониевых и триорганилфосфониевых производных, показаны новые возможности синтеза на основе расщепления йодониевых бетанов. В некоторых случаях разработаны другие методы синтеза. Кроме того, подробно рассматриваются литературные данные по спектрам поглощения и таутомерным превращениям  $\beta$ -дкс., которые сопоставляются с подобными характеристиками оиевых бетанов.

Анализ химических превращений йодониевых бетанов проводится при сопоставлении со свойствами сульфониевых, фосфониевых и diaзониевых производных, что убедительно показывает особое место йодониевых бетанов среди своих аналогов.

## I. Арилйодонирование соединений с активной метиленовой группой

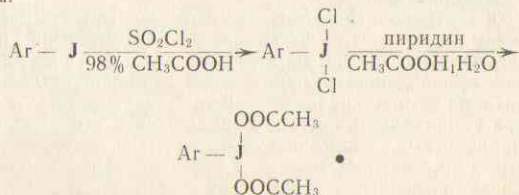
### 1. Синтезы исходных арилйодозосоединений

Для получения йодониевых соединений любого типа необходимы арилйодозосоединения, которые обычно синтезируются из арилйодидов при действии окислителей. Хорошо известны методы синтеза арилйодозодиацетатов при окислении арилйодидов надуксусной кислотой. Йодозоарилы образуются из арилйодозодихлоридов действием щелочи. Хлорирование



арилйодидов свободным хлором с целью получения арилйододихлоридов является давно известной реакцией.

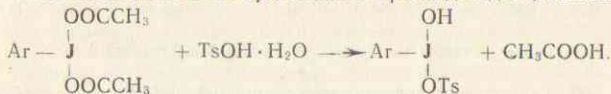
Нами показан экспериментально очень простой путь получения целого ряда арилйододихлоридов и некоторых арилйодозооацетатов, заключающийся в хлорировании арилйодидов с хлористым сульфуром в растворе 98% уксусной кислоты и в нуклеофильном замещении атомов хлора на ацетоксигруппы в растворе смеси пиридина, уксусной кислоты и воды:



Арилйододихлориды получают с выходами 75—95%. Метод хлорирования с хлористым сульфуром применим для всех арилйодидов, кроме тех, которые имеют сильные электроноакцепторные группы в кольце, например, нитропроизводные.

Методом нуклеофильного замещения атомов хлора при действии смеси пиридина, уксусной кислоты и воды получены только фенилйодозоацетат, о-метилфенилйодозоацетат и о-йодозобензойная кислота. Другие йодозоацетаты получены методом нуклеофильного замещения атомов хлора действием ацетата свинца.

Показана возможность получения новых арилйодозопроизводных с остатком сильной кислоты при взаимодействии арилйодозоацетатов с моногидратом п-толуолсульфокислоты. Эти арилйодозотозилаты обладают повышенной реакционной способностью по сравнению с арилйодозоацетатами:



В работе использованы следующие арилйодозопроизводные: фенилйодозоацетат, фенилйодозотозилат, о-метилфенилйодозоацетат, п-метилфенилйодозоацетат, 3,4-диметилфенилйодозоацетат, 3,4-диметилфенилйодозоооацетат, 2,4-диметилфенилйодозоацетат, п-метоксифенилйодозоацетат,

цетат, 3-хлор-4-метоксифенилйодозоацетат, о-, м- и п-нитрофенолйодозоацетат, п-нитрофенилйодозоацетат, о-йодозобензойная кислота.

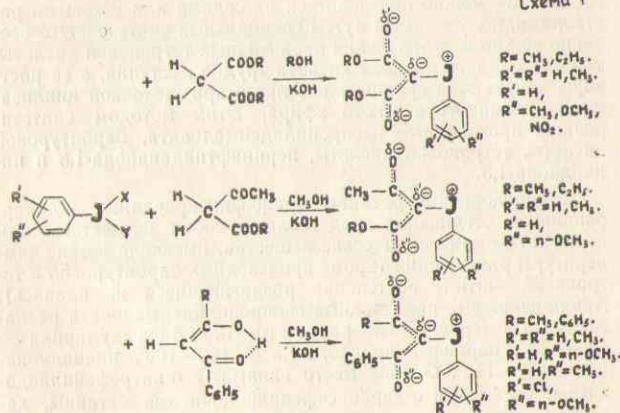
## 2. Арилйодониевые бетанны β-дикарбонильных соединений с открытой цепью

Малоновый эфир, ацетоуксусный эфир, ацетилацетон, бензоилацетон, дибензоилметан легко реагируют с арилйодозосоединениями в растворе метанола при  $-10^\circ$  —  $+5^\circ \text{C}$  в присутствии едкого кали с образованием арилйодониевых бетаннов. Получить в кристаллическом состоянии удается не все арилйодониевые бетанны, ввиду их нестабильности. Не получены в кристаллическом состоянии производные ацетилацетона и ряд производных с нитрофенилйодониевыми остатками.

Арилйодониевые бетанны β-дикарбонильных соединений с открытой цепью представляют собой бесцветные и желтоватые вещества, при нагревании спонтанно разлагающиеся в интервале температур 80—100° C. Относительно более стабильны в кристаллическом состоянии производные малонового эфира, разлагающиеся при 110—140°. Все эти вещества быстро изменяются при хранении. При растворении в дихлорэтане получаются желтые растворы, постепенно обесцвечивающиеся.

Полученные типы соединений изображены на схеме 1.

Схема 1



### 3. Арилодониевые бетанны и соли транс-фиксированных $\beta$ -дикарбонильных соединений

Открытая нами в 1956 году реакция циклогександионов-1,3 с фенилйодозосоединениями, в результате которой получились фенилйодониевые бетанны, была первым примером взаимодействия йодозосоединений с активной метиленовой группой. Эта реакция была распространена на другие транс-фиксированные  $\beta$ -дикарбонильные соединения, такие, как изопропилиденмалонат, барбитуровая кислота, тетроновая кислота, 4-оксикумарин, перинафтиндандион-1,3 и индандион 1,3. Для каждого типа  $\beta$ -дикарбонильного соединения нужны свои специальные условия реакции арилодонирования. Можно выделить два главных метода. Первый из них заключается во взаимодействии компонентов в растворе хлороформа или ацетона с последующим разбавлением растворителем, не растворяющим арилодониевые бетанны — диэтиловым эфиром, петролевым эфиром. Так получают производные циклогександионов-1,3, изопропилиденмалоната, 4-оксикумарина. Иногда арилодониевый бетанны выкристаллизовывается без разбавления другим растворителем, например, производное 4-оксикумарина из ацетона. Второй метод заключается во взаимодействии компонентов в водном или метанольном растворе в присутствии щелочи, обычно едкого кали. Вместо самых  $\beta$ -дикарбонильных соединений можно пользоваться их солями или готовыми растворами, полученными путем специальных синтезов. Это особенно важно для получения производных тетроновой кислоты, так как сама тетроновая кислота трудно доступна, а ее растворы получаются сравнительно легко при щелочной циклизации  $\gamma$ -бромацетоуксусного эфира. Этим методом синтезируются производные изопропилиденмалоната, барбитуровой кислоты, тетроновой кислоты, перинафтиндандиона-1,3 и индандиона-1,3.

Арилодониевые бетанны транс-фиксированных  $\beta$ -дикарбонильных соединений представляют собой бесцветные или желтоватые кристаллические вещества, имеющие четкие температуры разложения (кроме производных барбитуровой и тетроновой кислот, постепенно разлагающиеся не плавясь). Арилодониевые производные изопропилиденмалоната разлагаются в интервале температур 110—120°, 4-оксикумарина — 130—150°, перинафтиндандиона-1,3 — 150—160°, индандиона-1,3 — 110—115°. Особое место занимают *o*-нитрофенилодониевые бетанны и *o*-карбоксифенилодониевые бетанны, ха-

рактеризующиеся в кристаллическом состоянии значительно повышенной точкой разложения. Описанные здесь соединения более стабильны при хранении, чем арилодониевые бетанны с открытой цепью. Их растворы в хлороформе отличаются интенсивно желтым цветом. Растворы обладают меньшей устойчивостью, особенно при освещении или кипячении.

Арилодониевые бетанны индандиона-1,3 по своей устойчивости занимают промежуточное место в ряду бетаннов с открытой цепью и транс-фиксированных. Изученные бетанны индандиона-1,3 при хранении, особенно в растворах, подвергаются быстрому разложению.

На схемах 2 и 3 показаны полученные арилодониевые производные транс-фиксированных  $\beta$ -дикарбонильных соединений.

Схема 2

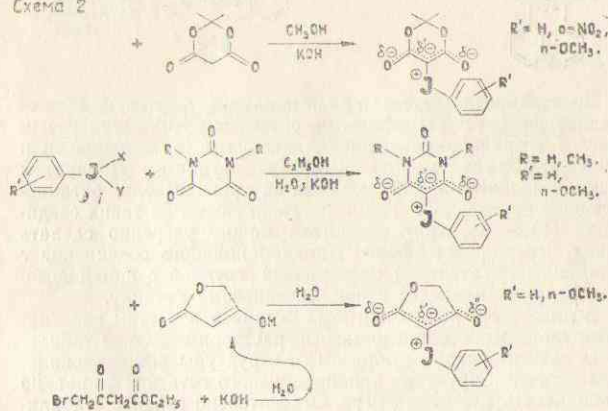
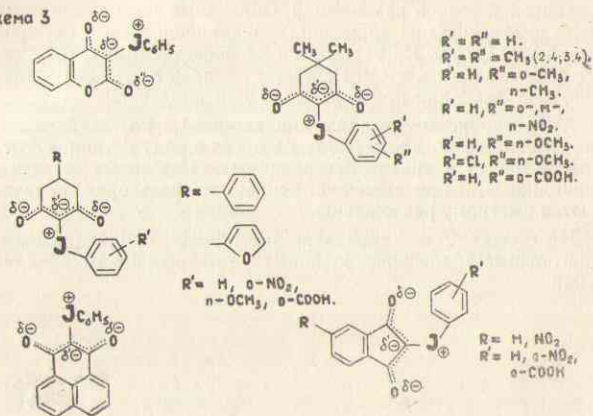




Схема 3



Экспериментальный материал показывает, что арилдодозо-соединения как электрофильные реагенты очень легко реагируют с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями в анионной или енольной формах как с сильными нуклеофилами. Продуктом реакции является арилдодониевая внутренняя соль, бетаино-подобное производное. Нами получено свыше 50 таких соединений. На основе этого материала можно уверенно сделать вывод, что реакция любого  $\beta$ -дикарбонильного соединения с незамещенной активной метиленовой группой с арилдодозо-соединениями приведет к арилдодониевому бетаину.

Возможность выделения этих бетаинов в чистом виде лимитируется их стабильностью и растворимостью. Стабильность зависит главным образом от структуры  $\beta$ -дикарбонильного остатка. Структура арилдодониевого остатка влияет на стабильность в меньшей мере. Относительно сильное стабилизирующее влияние показывают заместители, находящиеся в о-положении к атому йода, способные к донорно-акцепторному взаимодействию с оиевым атомом йода (нитро-группа, карбоксильная группа).

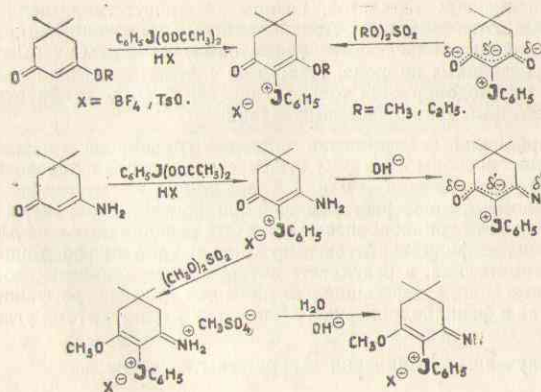
В реакцию с арилдодозосоединениями могут вступать не только сами транс-фиксированные  $\beta$ -дикетоны, но и их производные в виде енольных эфиров и енаминов. Так как упомяну-

тые производные являются более слабыми нуклеофилами, чем анион, необходима активация арилдодозосоединения, легко достигаемая при помощи кислот. Лучше всего применять фенилйодозодиацетат в присутствии *p*-толуолсульфоновой кислоты или борфтористоводородной кислоты. Таким образом, получают фенилдониевые соли с остатками  $\beta$ -дикетона — борфториды и тозилаты (5,5-диметил-3-этоксциклогексен-2-он-1-ил-2)-фенилдония и (5,5-диметил-3-аминоциклогексен-2-он-1-ил-2)-фенилдония (схема 4).

Арилдодониевые соли енольных эфиров образуются также при алкилировании йодониевых бетаинов сильными алкилирующими средствами, такими, как борфторид триэтилоксония или диалкилсульфаты.

Использование производных имина димедона для получения внутренних солей и алкилированных производных показано на схеме 4.

Схема 4



#### 4. Арилийодониевые производные гетероциклических соединений и $\beta$ -кетоониевых солей

Некоторые группы гетероциклических соединений и их производные являются аналогами енольных эфиров и енаминов  $\beta$ -дикарбонильных соединений, и соответственно могут быть подходящими партнерами в реакциях арилийодонирования. Часть из них способна к отщеплению протона и образованию бетаиноподобных производных. К таким гетероциклам принадлежат группы пиррола, индола, пиразола, имидазола, триазолов, оксипроизводные пиридина, пиримидина.

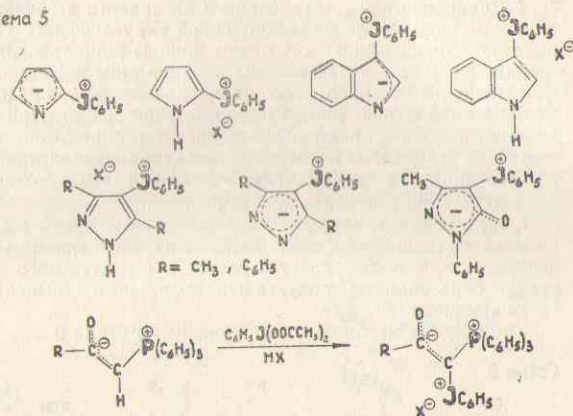
Легко осуществляется арилийодонирование пиррола и индола в щелочной среде. Получаемые арилийодониевые бетаины представляют собой желтые неустойчивые вещества, в интервале температур 75—100° С разлагающиеся со взрывом. В присутствии кислот бетаины превращаются в арилийодониевые соли, более стабильные, чем соответствующие бетаины, особенно тозилаты.

Пиразолы легко арилийодонируются арилийодозопроизводными в присутствии *p*-толуолсульфокислоты с образованием арилийодониевых тозилатов, которые в присутствии щелочи превращаются в бетаины. Арилийодониевые производные пиразолов являются бесцветными веществами, более стабильными, чем производные пиррола. Напротив, 1-фенил-3-метилпиразол-5 арилийодонируется только в щелочной среде и образует неустойчивый арилийодониевый бетаин.

Карбонильные соединения с оиевой группировкой в  $\beta$ -положении способны к легкому отщеплению протона с образованием внутренней соли — ильда. Такие ильды, как нуклеофильные реагенты, могут реагировать с арилийодозосоединениями и образовывать арилийодониевые соли. Эта реакция показана для трифенилфосфонийкарбэтоксиметила и трифенилфосфонийбензоилметида, в результате которой были получены своеобразные соли, содержащие в катионе как трифенилфосфониевую, так и фенилийодониевую группировку у одного атома углерода.

Полученные соединения изображены на схеме 5.

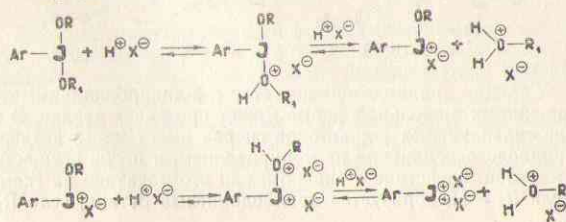
Схема 5



#### 5. Механизмы взаимодействия арилийодозосоединений с $\beta$ -дикарбонильными соединениями и их аналогами

В основе механизмов взаимодействия арилийодозосоединений с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями лежит способность атома йода в йодозосоединениях к координации с нуклеофильными частицами, что выражается в быстрых аниотропных обменах у атома йода.

Активность (электрофильность) арилийодозосоединений возрастает в присутствии сильных кислот. Это объясняется протонированием арилийодозосоединений, что может вести к образованию катионов или даже дикатионов арильида — сильноелектрофильных частей.



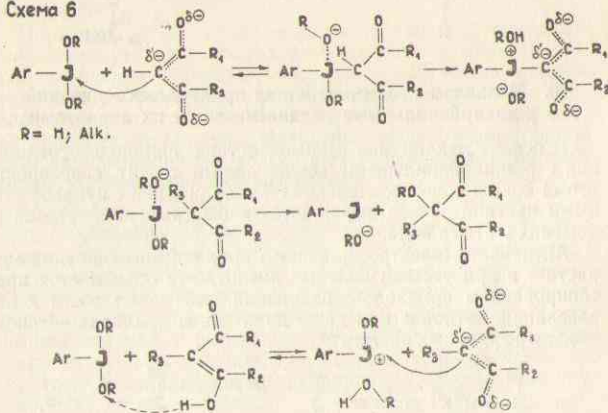


$\beta$ -Дикарбонильные соединения и их аналоги в енольных и анионных формах представляют собой  $S$ -нуклеофилы. Самую высокую  $S$ -нуклеофильность имеют анионы  $\beta$ -дикарбонильных соединений, и для осуществления реакции арилйодонирования достаточно неактивированного арилйодозосоединения (йодозобензола в щелочной, водной или спиртовой среде). При координации аниона с арилйодозосоединением образуется новая связь йод-углерод. Затем происходит стабилизация промежуточного продукта отщеплением протона и высвобождением иона  $RO^-$  с образованием внутренней соли.

Если в реакцию вступает монозамещенный анион  $\beta$ -дикарбонильного соединения, то стабилизация отщеплением протона невозможна, и осуществляется распад промежуточного соединения с образованием продукта нуклеофильного замещения остатка арилйода.

Упомянутые механизмы отображены на схеме 6.

Схема 6

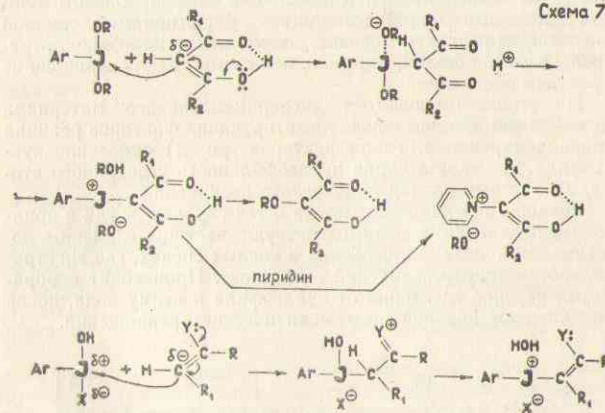


Реакция арилйодозодиацетатов с  $\beta$ -дикарбонильными соединениями в енольной форме может протекать двояко. В случае сильнокислых  $\beta$ -дикетонатов сперва имеет место активация арилйодозосоединения протонированием, и после осуществляется взаимодействие с анионом, как это показано на схеме 6. Если  $R_3 = H$ , образуется арилйодониевый бетаин, если  $R_3 =$

какой-нибудь заместитель, получается продукт нуклеофильного замещения, обычно ацилоксипроизводное ( $R = CH_3CO, C_6H_5CO$ ).

В случае слабых  $\beta$ -дикарбонильных соединений с прочной внутримолекулярной водородной связью в енольной форме (дис-енолхелат) взаимодействие с арилйодозосоединением осуществляется труднее. Можно предположить, что углеродный атом активной метиленовой группы в дис-енолхелате обладает достаточной нуклеофильностью, чтобы образовалась новая связь углерод-йод. В результате образуются малостабильные йодониевые соли, расщепляющиеся в присутствии нуклеофильных частиц (схема 7).

Схема 7



Такой ход реакции доказан экспериментально при взаимодействии дибензилметана с фенилйодозодиацетатом, где образовался ацетоксидибензилметан. В присутствии пиридина получается пиридиниевый бетаин.

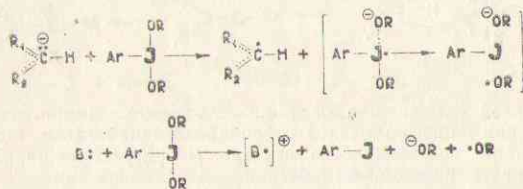
На схеме 7 показан также возможный механизм взаимодействия арилйодозосоединений с нуклеофильными частицами типа енольных эфиров, енаминов и гетероциклических соединений.

## 6. О границах применимости реакции арилийодонирования

Взаимодействие арильодозосоединений с нуклеофильными реагентами (анионами  $\beta$ -дикарбонильных и гетероциклических соединений, циклическими  $\beta$ -дикарбонильными соединениями в енольной форме, енольными эфирами и енаминами, активированными ароматическими соединениями и некоторыми гетероциклами) обычно ведет к образованию новой связи углерод-йод, к образованию йодониевых соединений. Но не всегда удается эту реакцию осуществить. Так, не удалось выделить производные ацетилацетона. В ряду производных бензола алкилбензолы, фенол, анилин с йодозобензолом в щелочной среде не реагируют. Напротив, резорцин, гидрохинон, *p*-фенилдиамин дают темные продукты окисления. С фенильодозоэтилатом или смесью фенильодозоацетата с борфтористоводородной кислотой не реагируют бензол, толуол, тогда как фенол, вератрол, диметиланилин, ацетанилин, индол дают черно-синие продукты окисления.

На основе имеющегося экспериментального материала можно выдвинуть несколько лимитирующих факторов реакции арилийодонирования. Таких факторов три: 1) окисление нуклеофила, 2) недостаточная нуклеофильность углеродного атома, 3) быстрый распад йодониевого соединения.

Реакция окисления возможна в тех случаях, когда с арильодозосоединениями взаимодействуют частицы с низким потенциалом ионизации, особенно в кислых средах, где электрофильность йодозосоединений возрастает. Происходит необратимый перенос электрона от нуклеофила к атому йода, после чего следуют дальнейшие гомолитические превращения.



Так как наименьшую активность арильодозосоединения имеют в щелочной среде, то реакции с легкоокисляющимися веществами следует проводить именно в присутствии щелочи. Но, как показывает опыт, в таких условиях арилийодонирова-

ние протекает не всегда из-за недостаточной реакционной способности (нуклеофильности) углеродного атома. Для оценки реакционной способности углеродного атома по отношению к электрофильным реагентам нет единого критерия. Пользуются  $S$ -основностями, энергиями локализации, плотностями фронтальных электронов. В рассмотрении реакционной способности  $S$ -нуклеофилов с арильодозосоединениями будем пользоваться плотностями фронтальных электронов. Можно предполагать, что, чем больше на углеродном атоме плотность фронтальных электронов, тем легче происходит образование новой связи углерод-йод. Соответствующие расчеты по методу МОХ ЛКАО показали любопытную картину. Оказалось, что в анионах  $\beta$ -дикарбонильных соединений на углеродном атоме активной метиленовой группы имеется очень большая плотность фронтальных электронов. Ниже приводятся цифры, характеризующие одноэлектронную плотность  $\pi$ -электронов в высшей занятой молекулярной орбитали на углеродном атоме для некоторых анионов:

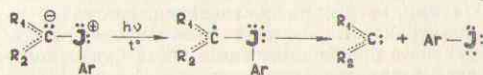
Анионы	Одноэлектронная плотность на углеродном атоме
Малоновый эфир	0,548
Индандион-1,3	0,536
Ацетоуксусный эфир	0,527
Циклогександион-1,3	0,508
Фенол	0,209
Пиррол	0,371 (положение $\alpha$ )
Индол	0,270 (положение $\beta$ )
Пиразол	0,451 (положение 4)

Приведенные цифры ясно показывают, что анионы  $\beta$ -дикарбонильных соединений и некоторых гетероциклов являются уникальными компонентами при взаимодействии с электрофильными реагентами, в том числе арильодозосоединениями. Это вытекает из необычно высоких плотностей фронтальных электронов на реагирующем углеродном атоме.

Возможность получения арилийодониевых бетаннов в кристаллическом виде зависит от их стабильности. Из вышензложенного материала следует, что многие арилийодониевые бетанны склонны к быстрому разложению. Синтаем, что расщепление начинается с переноса электрона от анионной системы на ошнелый атом йода. Это стимулируется термически и особенно фотохимически. После переноса электрона ослабевает связь



углерод-йод и может произойти гомолитический разрыв этой связи с образованием частиц типа карбенов и арилйодида.



Легкость переноса электрона главным образом связана с электронодонорными свойствами анионной части, которые зависят от  $\pi$ -электронной структуры аниона и, очевидно, от конформации аниона, так как наименее стабильны арилйодониевые бетанны  $\beta$ -дикарбонильных соединений с открытой цепью, а производные трансфиксированных  $\beta$ -дикетонов весьма устойчивы, кроме производных индандиона-1,3.

## II. Йодониевый метод в химии $\beta$ -дикарбонильных соединений

Арилйодониевые бетанны и соли  $\beta$ -дикарбонильных и гетероциклических соединений являются необычайно реакционно способными. Их расщепление в присутствии множества различных реагентов дает новые, до сих пор практически не доступные производные  $\beta$ -дикарбонильных и гетероциклических соединений. Таким образом, введение арилйодониевой группировки в молекулу интересующего нас соединения и расщепление арилйодониевого производного с получением нового соединения представляет новый синтетический метод в химии  $\beta$ -дикарбонильных и гетероциклических соединений — йодониевый метод.

### 1. Термические перегруппировки арилйодониевых бетаннов

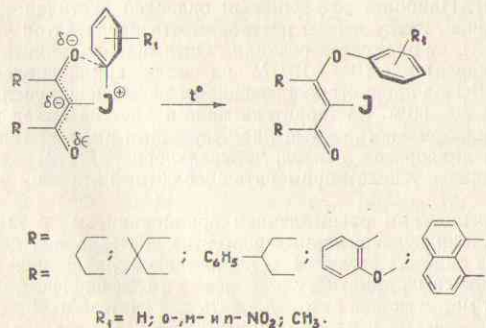
Термические превращения арилйодониевых бетаннов впервые мы наблюдали на примере фенилйодониевого бетанна димедона, который при нагревании в различных растворителях перегруппировывался в фениловый эфир йоддимедона. Впоследствии такие же перегруппировки были обнаружены для арилйодониевых бетаннов других циклогександионов-1,3, 4-оксикумарина и перинафтиндандиона. Перегруппировка не наб-

людалась для арилйодониевых бетаннов  $\beta$ -дикарбонильных соединений с открытой цепью, изопропилиденмалоната, барбитуровой кислоты, индандиона. При кипячении в пиридине последние давали продукты нуклеофильного замещения — пиридинные бетанны.

Возможность внутримолекулярного арирования зависит также от типа арильного остатка. Электронооттягивающие заместители способствуют этой реакции. Так, *o*-, *m*- и *p*-нитрофенилйодониевые бетанны димедона очень легко превращаются в соответствующие нитрофениловые эфиры. Напротив, *p*-метоксифенилйодониевый бетанн димедона не реагирует подобным образом.

Предполагаем, что внутримолекулярное арирование начинается с нуклеофильной атаки кислородного атома на ароматическое кольцо, на углеродный атом, соседний с атомом йода. Скорость этой реакции определяется, во-первых, пространственным строением соединения, т. е. стабильностью транс-транс-конформации, которая обеспечивает более частое сближение атома кислорода с ароматическим кольцом, нежели цис-транс- и цис-цис-конформации; во-вторых, скорость арирования зависит от нуклеофильности кислородного атома, что находится в соответствии с *O*-основностью или *OH*-кислотностью; в-третьих, электронодонорные заместители в арильном кольце мешают внутримолекулярному нуклеофильному замещению (схема 8).

Схема 8





Производные циклогександиона-1,3, очевидно, являются относительно более сильными O-основаниями, чем производные барбитуровой кислоты, изопропилденмалоната, индандиона. Это подтверждается измерениями кислотностей, приведенными в главе VI.

Эта реакция может иметь препаративное значение, так как получение ариловых эфиров йоддикетонов другим путем практически невозможно.

## 2. Термические и каталитические реакции нуклеофильного замещения остатка арилйода

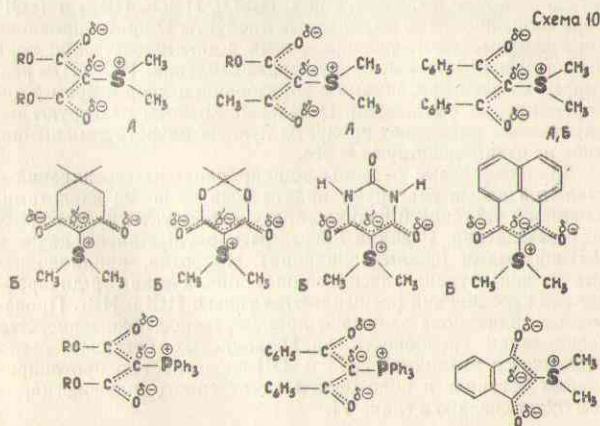
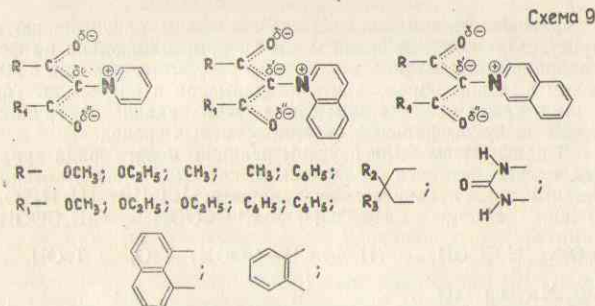
Впервые термическое расщепление арилйодониевого бетанна в присутствии пиридина с образованием пиридинового бетанна было обнаружено в случае производных индандиона и малоновых эфиров. Позднее это явление наблюдалось также и для арилйодониевых бетаннов дибензонлметана и ацетоуксусного эфира. Производные циклогександионов-1,3 в подобных условиях дали только продукты внутримолекулярного арилирования.

Было найдено, что в присутствии медных катализаторов выход продукта нуклеофильного замещения возрастает, и реакция становится эффективной даже для арилйодониевых бетаннов транс-фиксированных diketонов. Хорошими катализаторами являются как соли одновалентной меди (CuI, CuCN), так и производные двухвалентной меди (CuSO<sub>4</sub>, ацетилацетонат меди). Наиболее эффективным оказался ацетилацетонат меди, причем, ввиду легкой растворимости катализатор удобен отделить от продуктов реакции. Оптимальная концентрация катализатора 10<sup>-2</sup>—10<sup>-3</sup>М на моль арилйодониевого бетанна. Выход продукта нуклеофильного замещения увеличивается на 40—60%. Растворитель мало влияет на выход продукта нуклеофильного замещения. Хорошими растворителями являются дихлорэтан, бензол, четыреххлористый углерод, но можно также с успехом применять абсолютный этанол и этилацетат.

Каталитическим расщеплением арилйодониевых бетаннов в присутствии нуклеофильных реагентов синтезирован целый ряд новых ониевых бетаннов — пиридиновых, хинолиновых, изохинолиновых, диметилсульфониевых и трифенилфосфониевых. Этот метод можно рекомендовать для синтеза пиридиновых, хинолиновых и изохинолиновых производных. Получе-

ние диметилсульфониевых производных в некоторых случаях затруднено и требует более сильного катализатора — кислоты. Реакция арилйодониевых бетаннов с трифенилфосфином очень капризна, и только в случае малоновых эфиров и дибензонлметана удалось выделить целевые трифенилфосфониевые производные.

Полученные йодониевым методом ониевые бетанны представлены на схемах 9 и 10.

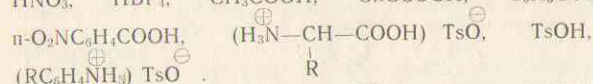


Йодониевый метод отличается от других методов получения ониеых бетаннов тем, что сразу дает чистые продукты реакции. Особенно это важно для синтеза изохинолиниевых, хинолиниевых и диметилсульфониевых производных.

### 3. Нуклеофильное замещение остатка арилйода при действии кислот и нуклеофильных реагентов

Способность арилйодониевых бетаннов к расщеплению в присутствии соляной кислоты мы впервые наблюдали на фенилйодониевом бетанне димедона. В результате реакции с высоким выходом образовались хлордимедон и йодбензол. Так была открыта реакция замещения фенилйодониевой группировки на нуклеофильный остаток в кислых средах.

В дальнейшем были изучены реакции целого ряда арилйодониевых бетаннов с различными кислотами как неорганическими, так и органическими, например, HCl, HBr, HJ, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH,



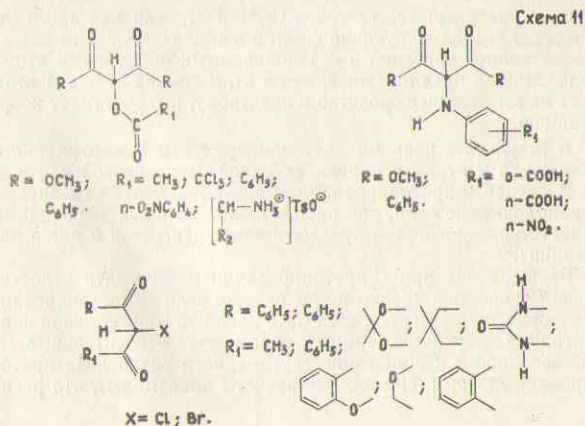
Найдено, что при реакции с HJ происходит окисление, вследствие чего выделяется йод. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub> и TsOH образуют либо легко выделяемые продукты O-протонирования (производные транс-фиксированных β-дикетонных), либо пока неидентифицированные продукты расщепления. HCl и HBr реагируют со всеми бетаннами с образованием хлор и бром-β-дикарбонильных соединений. Остальные кислоты реагируют избирательно: либо дают продукты нуклеофильного замещения, либо не взаимодействуют вовсе.

Арилйодониевые бетанны β-дикарбонильных соединений с открытой цепью реагируют практически со всеми кислотами, начиная с уксусной и гладко образуют продукты нуклеофильного замещения. Реакции могут быть осуществлены даже с N-H-кислотами (солями анилина). Напротив, арилйодониевые бетанны транс-фиксированных циклических β-дикарбонильных соединений расщепляются только HCl и HBr. Производные индандона занимают промежуточное положение. Эта реакционная способность арилйодониевых бетаннов легко объясняется различной CH- и OH-кислотностью протонированных бетаннов и положением таутомерного равновесия, о чем будет сказано в главе VI.

Результативное расщепление йодониевого бетанна и получение ацилоксипроизводного или другого продукта нуклеофильного замещения зависит от соизмеримости кислотности протонированного бетанна и кислоты. Производные β-дикарбонильных соединений с высокой CH-кислотностью (все циклические β-дикарбонильные соединения, кроме индандона) способны протонироваться только сильными кислотами (HCl, HBr, TsOH и др.). Производные β-дикарбонильных соединений с открытой цепью способны протонироваться и более слабыми органическими кислотами. Необходимым условием легкого расщепления должно быть C-протонирование. O-протонирование дает арилйодониевые соли, которые менее склонны к расщеплению.

Нуклеофильным реагентом для замещения остатка арилйода может быть не только анион атакующей кислоты. Если применяются кислоты с малонуклеофильными анионами (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HBF<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, TsOH), то анионы этих кислот вовсе не вступают в реакцию, и нуклеофильное замещение осуществляется при взаимодействии с молекулами растворителя (вода, спирты) или с присутствующими в реакционной смеси другими нуклеофильными реагентами. Такими являются реакции арилйодониевых бетаннов циклических β-дикетонных с TsOH в присутствии диметилсульфида. Этот метод позволяет с хорошими выходами получить диметилсульфониевые бетанны.

На схеме 11 приведены соединения, легко получаемые кис-





лотным расщеплением арилйодониевых бетаинов  $\beta$ -дикарбонильных соединений.

#### 4. О механизмах нуклеофильного замещения у атома углерода активной метиленовой группы и относительной стабильности различных арилйодониевых бетаинов

При рассмотрении различных превращений арилйодониевых бетаинов необходимо различить катализируемые кислотами реакции, идущие при обычных или пониженных температурах, и термические некаталитические или каталитические превращения, проходящие более активно при повышенных температурах и лучше в присутствии медных катализаторов.

При протонировании арилйодониевых бетаинов  $\beta$ -дикарбонильных соединений могут образоваться продукты как  $C$ -, так и  $O$ -протонирования, концентрация которых определяется соответствующими основностями. Протонированные формы — настоящие арилйодониевые соли, подчиняющиеся всем закономерностям реакционной способности йодониевых солей. Атом йода в этих солях способен к координации с нуклеофильными частицами — анионами, аминами, сульфидами, фосфинами и т. д., если последние присутствуют в реакционной смеси. Эта координация является началом реакции замещения. Наиболее легко разрывается связь  $C_{sp^3}-J^{\oplus}$ , так как здесь отсутствует стабилизирующий фактор в виде сопряжения между  $\pi$ -электронной системой и незаполненными орбиталями атома йода. Можно предположить, что в этом случае оиевый атом йода имеет большее сродство к электрону, что облегчает координацию.

В результате реакции получаем продукты нуклеофильного замещения у атома углерода активной метиленовой группы.

В случае  $O$ -протонирования образуются более стабильные арилйодониевые соли, для расщепления которых необходимо присутствие достаточно нуклеофильных реагентов и даже нагревание.

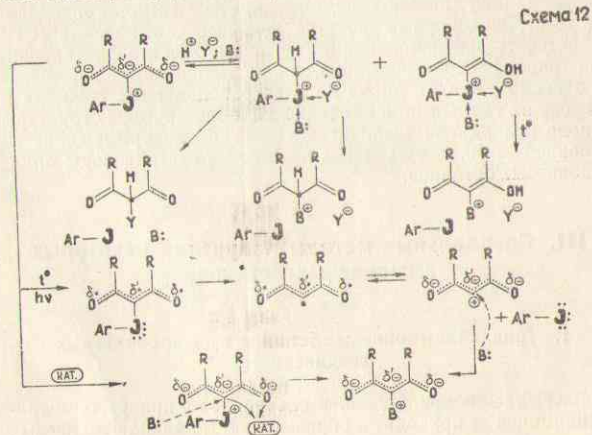
Расщепление при  $C$ -протонировании может идти с достаточной скоростью только в том случае, если  $C$ -протонированная форма присутствует, хотя бы в какой-то минимальной концентрации. Эту концентрацию определяют относительные  $C$ - и  $O$ -основности и положение таутомерного равновесия протонированных форм. Несложные расчеты показывают, что реак-

ция расщепления практически протекает уже при концентрациях  $C$ -протонированного бетаина  $10^{-2}$  —  $10^{-3}$  М в одномолярных растворах исходных веществ. Это достигается для всех йодониевых бетаинов  $\beta$ -дикарбонильных соединений с открытой цепью при взаимодействии с любыми органическими кислотами с  $pK$  ниже 6, но не осуществимо для производных циклических  $\beta$ -дикарбонильных соединений. В этом случае успешная реакция возможна только с сильными кислотами с  $pK$  около 0 и ниже.

Кислотно-катализируемые превращения арилйодониевых бетаинов показаны на схеме 12.

Термическое некаталитическое расщепление арилйодониевых бетаинов в присутствии пиридина во многих случаях дает продукты нуклеофильного замещения — пиридиновые бетаины. Объяснение реакции обычным нуклеофильным замещением маловероятно, так как на углеродном атоме активной метиленовой группы повышенная электронная плотность, а не пониженная. Здесь можно пользоваться гипотезой о возникновении электрофильных дикетокарбенов.

Возникновению дикетокарбена предшествует возбуждение термическое и фотохимическое, что заключается в переносе электрона с анионной системы на арилйодониевую. Ослабляет связь углерод-йод и происходит разрыв связи с образо-





ванием бирадикального дикетокарбена, который может перейти в электрофильный биполярный дикетокарбен, способный реагировать с нуклеофилами. Этот процесс изображен на схеме 12.

Каталитическое расщепление арилйодониевых бетаннов представляет собой более сложный процесс, при котором возникновение свободных дикетокарбенов весьма маловероятно. Предполагается, что роль катализатора (медных солей) заключается именно в координации с углеродными или кислородным атомом аниона, чем уменьшается стабилизирующий эффект взаимодействия электронной пары аниона с ониевым остатком, и поэтому возможно нуклеофильное замещение остатка арилйода нуклеофильной частицей. Можно считать, что медные катализаторы выполняют ту же роль, что и протон при кислотных расщеплениях (схема 12).

Реакции расщепления арилйодониевых бетаннов показали, что по реакционной способности производные различных  $\beta$ -дикарбонильных соединений резко отличаются друг от друга. Высокорекционноспособными являются производные с открытой цепью, большей стабильностью обладают циклические производные, а производные индандиона-1,3 занимают промежуточное положение. Эти отличия в реакционной способности мы объясняем двумя факторами:  $\pi$ -электронной структурой и конформацией анионной системы. Эти два фактора определяют электронодонорные свойства аниона и  $S$ -основность ( $SN$ -кислотность протонированного бетанна). Жестко фиксированная транс-транс-конформация сильно уменьшает  $S$ -основность и, очевидно, влияет также на электронодонорные свойства в сторону их уменьшения. Особенности  $\pi$ -электронной структуры аниона индандиона увеличивают электронодонорные свойства анионной части, с чем связана пониженная устойчивость арилйодониевых бетаннов.

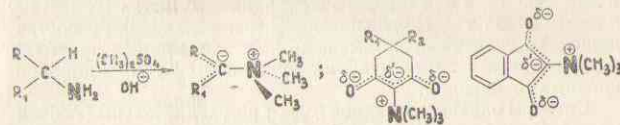
### III. Специальные методы получения некоторых аммониевых бетаннов

#### 1. Триалкиламмониевые бетанны $\beta$ -дикарбонильных соединений

Расщепление арилйодониевых бетаннов в присутствии триалкиламинов не приводит к образованию триалкиламмониевых

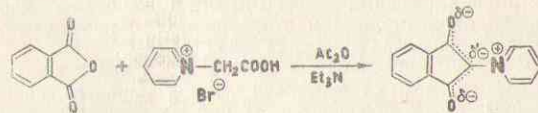
бетаннов, так как триалкиламины обладают весьма низким потенциалом отрыва электрона и высокой основностью.

Была разработана методика алкилирования 2-амино-1,3-дикетонов диметилсульфатом в щелочной среде в случае циклогександионов-1,3 и индандиона-1,3. Метод лимитируется весьма трудной доступностью исходных аминодикетонов и их малой стабильностью в водных щелочных средах (побочные процессы окисления и гидролитического расщепления).



#### 2. Пиридиновый и изохинолиновый бетанны индандиона-1,3

Пиридиновые и изохинолиновые бетанны индандиона-1,3 йодониевым методом получаются с весьма малыми выходами. Кроме того, синтезы самого индандиона и его йодониевого бетанна весьма трудоемки. Поэтому ищались другие пути получения ониевых бетаннов индандиона-1,3. Для этой цели была использована известная реакция получения 2-арилиндандионов-1,3 при взаимодействии фталевого ангидрида с арилуксусными кислотами в присутствии уксусного ангидрида и триэтиламина. Только вместо арилуксусных кислот брались соли  $N$ -пиридиний- и  $N$ -изохинолиннийуксусных кислот. Оказалось, что этим методом с удовлетворительными выходами образовались пиридиновые и изохинолиновые бетанны индандиона.



Найденный способ получения прост и, очевидно, может быть применен для получения различных ониевых производных индандиона-1,3.

#### IV. Характеристика инфракрасных и электронных спектров поглощения бетаноподобных производных активной метиленовой группы

Ониевые бетаны β-дикарбонильных соединений были охарактеризованы спектроскопически. Спектры поглощения были получены для растворов веществ в областях 1900—1400 см<sup>-1</sup> и 220—800 нм, и для твердого состояния в областях 1900—1400 и 3600—2400 см<sup>-1</sup>. Полученные спектры поглощения сопоставлялись со спектрами незамещенных и замещенных простыми незаряженными заместителями анионных систем β-дикарбонильных соединений.

Спектры ониевых бетанов имеют ряд значительных особенностей. В этой главе будут рассмотрены только спектры поглощения растворов. Поглощение твердого состояния имеет свои особенности и будет рассматриваться в главе VII.

##### 1. Изменения частот и интенсивность полос поглощения в ИКС

Анионы β-дикарбонильных соединений характеризуются несколькими максимумами поглощения в интервале 1490—1720 см<sup>-1</sup>, при этом наиболее интенсивные из них располагаются при более низких волновых числах. Интервал поглощения определяется структурой β-дикарбонильного соединения, повышают волновые числа сложноефирные, амидные группировки и пятичленное кольцо. Отдельные полосы поглощения анионных систем не соответствуют колебаниям определенных связей, а, очевидно, являются следствием взаимодействия и расщепления колебаний связей C—C и C—O с близкими порядками. Но максимумы поглощения большей интенсивности с наименьшими волновыми числами в области двойных связей, главным образом, относятся к колебаниям C=C с небольшой примесью колебаний связи C—C.

ИКС ониевых производных малонового эфира и ацетоуксусного эфира имеют сравнительно сложный характер, в области двойных связей появляются три или две полосы поглощения почти равной интенсивности. Поэтому в качестве примера влияния ониевых заместителей на ИКС будут приведены спектры поглощения производных димедона, которые просты, имеют только одну полосу поглощения высокой интенсивности, а

другие имеющиеся максимумы поглощения слабо выражены. Приведенные данные относятся только к растворам.

ИКС поглощения анионных систем димедона (см<sup>-1</sup> и интегральная интенсивность А в практ. ед., раствор ДХЭ)

Димедон	1562	1523 (15)	(раствор ДМСО)
Триметиламмониевый бетан	1604	1541 (9,4)	
Пиридиниевый бетан	1627	1549 (11,6)	
Изохинолинневый бетан	1641	1549 (11,9)	
Диметилсульфониевый бетан	1603	1571 (9,3)	
Фенилдониевый бетан	1616	1577 (8,9)	
Диазодимедон		1650 (5,3)	

Анализ ИКС поглощения анионных систем димедона и других β-дикарбонильных соединений свидетельствует о том, что введение ониевого заместителя вызывает сдвиги максимумов поглощения в сторону больших волновых чисел, особенно максимума с наименьшим значением волнового числа, и уменьшение интегральных интенсивностей поглощения. Сдвиги увеличиваются в ряду  $\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3 < \text{пиридиний} < \text{хинолиний} < \text{изохинолиний} < \text{арилдоний} < \text{диметилсульфоний} < \text{трифенилсульфоний} < \text{дiazоний}$ .

Изменение максимумов поглощения и уменьшение интегральных интенсивностей поглощения может быть связано с изменением порядка связи C—O и уменьшением ее полярности под влиянием ониевого заместителя.

##### 2. Сдвиги максимумов полос и появление полос переноса заряда в электронных спектрах поглощения

Анионы β-дикарбонильных соединений обычно характеризуются в электронных спектрах одним интенсивным максимумом поглощения, кроме соединений с ароматическими системами (дифенилметан, инданнон). Введение ониевых заместителей вызывает весьма значительные изменения. В зависи-



мости от типа ониевого заместителя эти изменения заключаются или в сдвигах полос поглощения, или в появлении новых длинноволновых максимумов поглощения. Выявляется значительное влияние растворителя на длинноволновое поглощение, наблюдается эффект сольватохромии. В качестве примера приведены электронные спектры поглощения производных димедона.

Электронные спектры поглощения анионных систем димедона (нм и  $\lg \epsilon$ , водно-этанольные растворы)

Димедон	282 (4,40)				
Триметиламмониевый бетаин	274 (4,31)				
Диметилсульфониевый бетаин	261 (4,26)				
Фенилгидодониевый бетаин	261 (4,23)	300—320 (перегиб)			
Пиридиниевый бетаин		271 (4,29)	350 (3,18)		
Изохинолиниевый бетаин	233 (4,64)	272 (4,38)	344 (3,74)	370 (3,44)	
Хинолиниевый бетаин	240 (4,53)	270 (4,34)	321 (3,84)	387 (2,84)	

Приведенные спектры поглощения свидетельствуют о том, что под влиянием ониевых заместителей наблюдаются гипсохромные сдвиги главной полосы поглощения. В случае ониевого заместителя с развитой системой сопряжения наблюдается появление нового длинноволнового максимума поглощения.

Анализ электронных спектров поглощения различных анионных систем  $\beta$ -дикарбонильных соединений позволяет сделать некоторые выводы. Анионные системы, несопряженные с другими группировками, обладают одним максимумом поглощения, длина волны которого зависит от присутствия электронооттягивающих заместителей у карбонильной группы и величины кольца для циклических производных. Так,  $\beta$ -кетозфире и амиды поглощают при меньших длинах волны чем  $\beta$ -дикетоны, то же самое показывают соединения с пятичленным циклом по сравнению с шестичленными  $\beta$ -дикетонами. Сопряжение с другими группами вызывает появление нескольких максимумов поглощения. Введение ониевой группировки вызывает гипсохромный сдвиг максимумов поглощения. Ониевая группировка с сопряженной системой связей или незаполненными орбита-

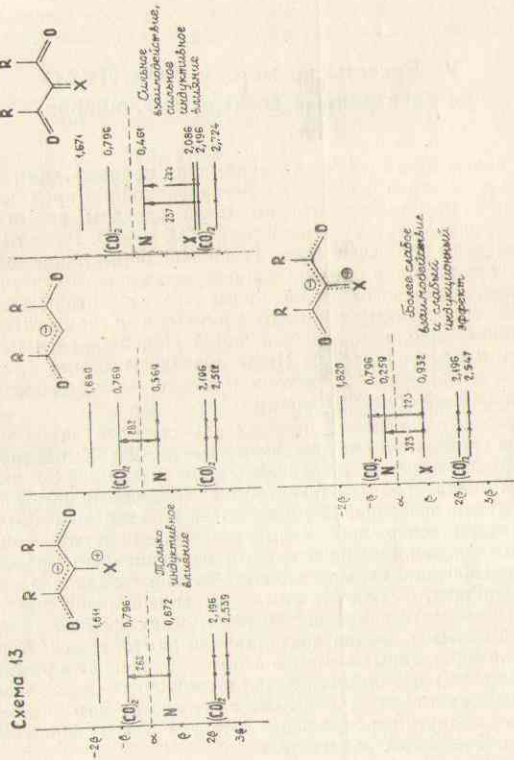
лям может вызывать появление новых полос поглощения, предположительно связанных с переносом заряда, истолкование которых возможно только на основе кванто-химических расчетов.

## V. Расчеты по методу МОХ ЛКАО и электронные спектры поглощения

С целью более глубокого понимания природы химических связей и спектров поглощения бетаиноподобных производных активной метиленовой группы были сделаны расчеты их  $\pi$ -электронной структуры по методу МОХ ЛКАО. Расчеты проведены для нескольких типов бетаиноподобных производных. На основе расчетов оценено влияние простых заместителей в активной метиленовой группе, кроме того, рассчитаны системы аниона транс-фиксированного  $\beta$ -дикетона с заместителями пиридиний, хинолиний и изохинолиний. Подобные расчеты проделаны и для инданидона. Ниже приведены самые главные выводы из проведенных расчетов и некоторые схемы энергетических уровней анионных систем.

Для оценки влияния простых заместителей на бл-электронную систему рассматривались заместители X различного типа. Во-первых, рассматривались заместители с чисто индукционным эффектом, увеличивающие электроотрицательность атома углерода активной метиленовой группы; во-вторых, — заместители, содержащие атомы с заведомо пустыми орбиталями и обладающие значительным индукционным эффектом, т. е. вызывающие сильное взаимодействие с анионной системой; в-третьих, — заместители электронодонорного типа. На схеме 13 показано изменение энергетических уровней  $\pi$ -электронной системы аниона под влиянием заместителей. Анализ значений собственных векторов атомных орбиталей в разложении молекулярных орбиталей дал возможность отнести молекулярные орбитали к отдельным группировкам системы:  $(CO)_2$  — область карбонильных групп, N — вся сопряженная система, X — только заместитель.

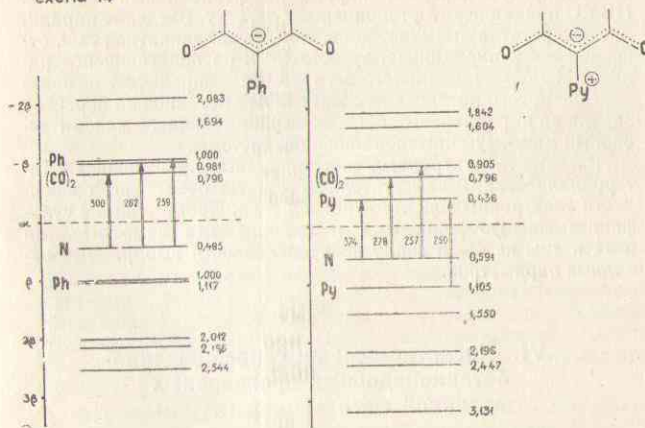




Введение заместителя с чисто индукционным эффектом вызывает понижение высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО), что и объясняет гипсохромный сдвиг в электронных спектрах поглощения. Сильное взаимодействие бл-электронной системы аниона с заместителем, который имеет пустые орбитали, ведет к резкому изменению положения энергетических уровней, и поэтому появляется возможность возникновения двух максимумов поглощения в электронных спектрах. Электронная плотность в районе заместителя X значительно увеличивается, что ведет к резкому изменению порядков связей групп  $C=O$ .

Влияние заместителя с большой сопряженной системой было изучено на примерах аниона 2-фенилдикетона и пиридинбетаина и также на примере анионов  $\alpha$ -нафтил- и  $\beta$ -нафтилдикетон, и хинолиний- и изохинолиний бетаинов. На схеме 14 приведены энергетические уровни фенил- и пиридинийзамещенных анионов.

Схема 14



Анализ значений собственных векторов позволил отнести молекулярные орбитали к отдельным областям анионов, обозначенным следующим образом:  $(CO)_2$  — карбонильные груп-

пы, N — вся сопряженная система, Ph — фенильная группа, Py — пиридинный остаток. Из этого следует, что отличия в электронных спектрах поглощения фенилзамещенных и пиридинзамещенных анионов обусловлены увеличением электроноакцепторных свойств заместителя, что приводит к понижению низшей вакантной МО и, следовательно, к появлению длинноволнового максимума поглощения. Так как НВМО относится целиком к остатку пиридина, мы вправе отнести длинноволновый максимум поглощения к типу внутримолекулярного переноса заряда. При увеличении акцепторных свойств заместителя (введение изохинолининового или хинолининового заместителя) максимум переноса заряда передвигается bathохромно, что наблюдается экспериментально.

Подробный анализ результатов расчета  $\pi$ -электронных систем аниона 2-фенилиндандиона-1,3 и пиридинного бетаина индандиона показал аналогичные закономерности. В электронных спектрах аниона 2-фенилиндандиона-1,3 наблюдается малоинтенсивное поглощение в районе 450—470 нм, придающее красную окраску растворам и принадлежащее типу внутримолекулярного переноса заряда на фталоильный остаток. НВМО принадлежит фталоильному остатку. Введение пиридинного остатка вызывает появление новой вакантной МО, относящейся к пиридинному остатку и располагающейся рядом с НВМО фталоильного остатка. Это определяет возникновение нового интенсивного максимума поглощения переноса заряда на пиридинный остаток, перекрывающего малоинтенсивный максимум обычной анионной системы.

Расчеты  $\pi$ -электронных систем ониевых производных с гетероциклическими заместителями хорошо объясняют особенности электронных спектров поглощения. Производные с сульфониальными, фосфониальными и йодониевыми заместителями рассчитаны не были ввиду неопределенности выбираемых исходных параметров.

## VI. Кисотно-основные превращения бетаиноподобных производных активной метиленовой группы

Бетаиноподобные производные представляют собой основания, способные присоединять протон как у атома углерода (С-основание), так и у атома кислорода (О-основания). Это

же относится к любому аниону  $\beta$ -дикарбонильного соединения.

В результате протонирования может получиться смесь таутомерных форм протонированных бетаинов, т. е. дикарбонильная форма (СН-кислота) и енольные формы (ОН-кислоты). В зависимости от конформации енола имеют место различные ОН-кислотности, а именно кислотность транс-транс-енола, цис-транс-енола и цис-цис-енола (енолхелата). Это надо иметь в виду при сравнении различных ОН-кислотностей. Далеко не всегда экспериментально удается определить количественное содержание различных енольных форм.

Для определения констант кислотностей и таутомерного равновесия протонированных бетаинов и некоторых других производных  $\beta$ -дикарбонильных соединений, нами использован только спектрофотометрический метод и расчет по методу М. И. Кабачника.

### 1. Изменения СН-кислотностей

СН-кислотность для карбонильных и  $\beta$ -дикарбонильных соединений меняется в широких пределах от 20 до 2 в рК единицах. Анализ литературных данных и собственных результатов свидетельствует, что СН-кислотность циклических соединений на несколько порядков выше нециклических аналогов. Для монокетонов это составляет 2—3 порядка, а для  $\beta$ -дикарбонильных соединений разница достигает 5—8 порядков. Исключением является индандион-1,3, обладающий весьма низкой СН-кислотностью (7,4).

Исключительное влияние циклического строения на СН-кислотность объяснить весьма трудно. Мы склонны думать, что объяснение следует искать в природе С—Н связи и в ее окружении. Жесткая конформация циклических соединений определяет устойчивое положение С—Н связи в пространстве, усиливает эффекты сопряжения и сверхсопряжения, облегчает приближение протоноакцепторной частицы для отрыва протона.

Введение ониевого заместителя в активную метиленовую группу вызывает резкие изменения СН-кислотностей. Это можно проиллюстрировать некоторыми цифровыми данными, приведенными на следующей таблице.



СН-кислотность некоторых производных  
β-дикарбонильных соединений (растворы в 50% спирте)

β-Дикарбонильное соединение	Заместитель в активной метиленовой группе				
	H	Cl	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	пири- диний	$\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$ PPh <sub>3</sub>
Диметилвый эфир малоновой кислоты	13			4,85	1,56 1,40
Дибензоилметан	9	7,45		1,83	0,34 0,3
Индандион	7,19	3,11	1,07	0,33	<-1

На увеличение кислотности влияет как тип онневого заместителя, так и структура β-дикарбонильного соединения. Наиболее ясно это видно при рассмотрении величин  $pK_0 - pK$ , где  $K_0$  — кислотность незамещенного соединения.

Изменения СН-кислотностей  $pK_0 - pK$  некоторых производных  
β-дикарбонильных соединений (водные растворы)

β-Дикарбонильное соединение	Заместитель в активной метиленовой группе			
	Cl	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	пири- диний	$\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$ PPh <sub>3</sub>
Малоновый эфир			7,8	11,0 ~11,0
Дибензоилметан	~1,5		7,2	9,0 ~ 9,0
Индандион	4,2	5,7	7,0	~8,5

По влиянию на СН-кислотность заместители могут быть расставлены в ряд: хлор, триметиламоний, пиридиний (там же хинолиний и пизохинолиний), диметилсульфоний, трифенилфосфоний. Величина эффекта зависит от типа β-дикарбонильного соединения. Наиболее стабильно влияние пиридиниевого остатка.

## 2. Изменения ОН-кислотностей

Для β-дикарбонильных соединений известны кислотности цис-цис-енола (производные ацетоуксусного эфира) и транс-транс-енола (производные димедона). Кислотности цис-транс-енола определены для некоторых производных дибензоилметана, но неизвестны для незамещенного соединения.

ОН-кислотности некоторых производных  
β-дикарбонильных соединений (водные растворы)

β-Дикарбонильное соединение	Заместитель в активной метиленовой группе					
	H	Cl	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	пири- диний	$\overset{\oplus}{J}C_6H_5$	$\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$
Ацетоуксусный эфир (цис-цис-енол)				3,03		1,64
Дибензоилметан (цис-транс-енол)		~5,8				0,60
Димедон (транс-транс-енол)	5,26	3,17	1,94	1,21	0,72	0,46

Изменения ОН-кислотностей под влиянием онневых заместителей меньше чем изменения СН-кислотностей. При этом особое значение имеет конформация енола. В случае цис-цис-енола эффект заместителя проявляется сильнее чем для транс-транс-енола.

Изменения ОН-кислотностей  $pK_0 - pK$  некоторых производных  
β-дикарбонильных соединений

β-Дикарбонильное соединение	Заместитель в активной метиленовой группе				
	Cl	$\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$	пири- диний	$\overset{\oplus}{J}C_6H_5$	$\overset{\oplus}{S}(CH_3)_2$
Ацетоуксусный эфир			5,32		6,71
Димедон	2,09	3,32	4,05	4,54	4,80

В случае фенилдонового бетанна димедона нам впервые удалось измерить влияние арилдонового заместителя на ОН-кислотность, которое оказалось близким к эффекту диметилсульфониевого заместителя.

По влиянию на ОН-кислотность заместители располагаются в подобный ряд как в случае СН-кислотностей. Этот ряд дополняется фенилдоновым заместителем, который располагается между пиридиниевым и диметилсульфониевым.

### 3. Оценка кислотностей протонированных арилдодониевых бетаинов

Арилдодониевые бетаины являются соединениями нестойкими, особенно в кислых средах. Эта нестойкость связана с С-протонированием и расщеплением. Поэтому прямые измерения СН-кислотностей невозможны. Удалось только оценить ОН-кислотность арилдодониевых бетаинов димедона.

Для оценки влияния фенилдодониевой группы на СН-кислотность можно использовать тот экспериментальный факт, когда ряды изменений кислотностей одинаковы для ОН- и СН-кислотностей. Можно предположить, что влияние фенилдодониевой группы будет больше пиридиниевой группы, но меньше диметилсульфониевой. Предполагаем, что фенилдодониевая группировка увеличивает СН-кислотность примерно на 8 порядков (водные растворы). Используя эти данные, можем ориентировочно оценить СН- и ОН-кислотности фенилдодониевых бетаинов.

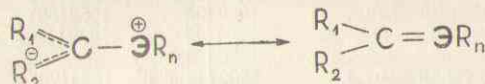
Ориентировочные СН- и ОН-кислотности протонированных фенилдодониевых бетаинов (водные растворы)

	$pK_s$	$pK_E$
Малоновый эфир	5	
Ацетоуксусный эфир	3	
Ацетилацетон	1	
Бензолацетон	~0,5	
Дибензолацетон	1	
Изопропилденмалонат	-3	-2
Тетроновая кислота	-6	-1
Барбитуровая кислота	-4	-2
Димедон	-4	0,7
Индандион	-0,5	

Из этих данных следует, что производные с открытой цепью будут легко протонироваться у атома углерода и расщепляться. К этой группе частично примыкает индандион. Производные всех других циклических β-дикарбонильных соединений будут протонироваться только в сильнокислых средах, и, главным образом, у атома кислорода.

## VII. О природе химических связей и структуре бетаиноподобных производных активной метиленовой группы в растворах и в кристаллическом состоянии

Проблема природы химических связей бетаиноподобных производных связана с изменением π-порядка связей в результате прямого взаимодействия π-электронной системы аниона и π-электронной системы или незаполненных орбиталей заместителя. Здесь возможны два граничных состояния:



В первом отрицательный заряд полностью делокализован в анионном остатке, и π-порядок связи С—Э равен нулю. По номенклатуре Г. Виттига — «илидная» структура. Второе состояние характеризуется образованием π-связи в результате сильного взаимодействия анионного остатка с незаполненными орбиталями заместителя, «иленовая» структура по Г. Виттигу.

Изменение характера связи С—Э должно отразиться на характере связей остатков  $R_1$  и  $R_2$ . В случае производных β-дикарбонильных соединений, где  $R_1$  и  $R_2$  — ацильные остатки, должны изменяться связи карбонильных групп. Эти изменения могут быть обнаружены при помощи спектров поглощения и расчетов по методу МОХ ЛКАО.

### 1. Структура в растворах и в кристаллическом состоянии

Для установления структурных различий кристаллического состояния и растворов используемы ИКС поглощения в интервале волновых чисел 1900—1460  $\text{cm}^{-1}$ . Наиболее интенсивное поглощение в этом интервале может быть отнесено глазным образом к колебаниям связей С=О. Различия в ИКС твердого состояния и растворов могут свидетельствовать о изменении характера связей карбонильных групп. Рассмотрение отличий в ИКС проводится по типам основных заместителей.

Арилдодониевые бетаины имеют значительные особенности в ИКС поглощения твердого состояния и растворов. О структурных изменениях свидетельствуют визуальные наблюдения окраски: бесцветные арилдодониевые бетаины в дихлорэтано-



растворяются с желтой окраской. Ниже приведены некоторые цифровые данные ИК-поглощения арилдодоневых бетаннов по типам  $\beta$ -дикарбонильных соединений (волновые числа максимумов в  $\text{см}^{-1}$  и % поглощения):

$\beta$ -Дикарбонильный остаток бетанна	Твердое состояние	Раствор в ДХЭ
Метилловый эфир малоновой кислоты	1670 (80)	1700 (50)
	1590 (50)	1670 (75)
	1560 (30)	1620 (80)
Ацетоуксусный эфир	1630 (65)	1552 (50)
	1564 (45)	1570 (49)
	1530 (75)	
Циклогександионы-1,3	1600 (45)	1605 (20)
	1570 (25)	1575 (60)
	1530 (85)	
Индандион-1,3	1660 (45)	1630 (60)
	1605 (50)	1595 (63)
	1560 (75)	

Как правило, при переходе к раствору значительно увеличиваются волновые числа максимумов, особенно расположенные в области  $1560-1460 \text{ см}^{-1}$ . Эти сдвиги могут быть связаны с изменением порядка связи карбонильных групп. Мы полагаем, что в кристаллах атомы кислорода и йода расположены таким образом, что возможна координация  $\text{O} \rightarrow \text{J}$  (донорно-акцепторное взаимодействие). Это изменяет характер анионной системы, делает ее близкой сильнополяризованному енолу и заметно уменьшает внутримолекулярное взаимодействие.

Диметилсульфонные бетанны также проявляют отличия в поглощении твердого состояния и растворов.

$\beta$ -Дикарбонильный остаток бетанна	Твердое состояние	Раствор в ДХЭ
Метилловый эфир малоновой кислоты	1705 (25)	1715 (55)
	1660 (70)	1680 (60)
	1630 (75)	1640 (65)
Димедон		1620 (70)
	1650 (10)	1615 (10)
	1610 (25)	1570 (65)
	1565 (45)	
	1535 (55)	

Объяснение этих особенностей тоже следует искать в межмолекулярных донорно-акцепторных взаимодействиях.

Триметиламмониевые бетанны характеризуются практически одинаковой структурой в твердом состоянии и растворах. Приведены данные для производного димедона:

Твердое состояние	Раствор в ДХЭ
1600 (55)	1605 (15)
1535 (85)	1540 (80)

Во всех пиридиниевых бетаннах межмолекулярные взаимодействия незначительны. Только бетанн малонового эфира характеризуется различными ИКС для кристаллического состояния и раствора.

Хинолиниевые и изохинолиниевые бетанны проявляют значительные отличия в ИКС твердого состояния и растворах почти во всех изученных случаях.

Вышеприведенные данные свидетельствуют о том, что большинство оневых бетаннов в кристаллическом виде имеет значительное межмолекулярное взаимодействие, выражающееся в донорно-акцепторном взаимодействии между донором — анионной системой и акцептором — гетероатомом или  $\pi$ -электронной системой оневого остатка. Если оневый заместитель не способен к акцепторному действию (триалкиламмониевый заместитель), взаимодействие отсутствует. Возможность взаимодействия уменьшает слабые акцепторные свойства заместителя (например, пиридиний), пространственные и кристаллографические факторы, а увеличивает сильные донорные свойства анионного остатка (например, малоновый эфир).

## 2. Структура бетанноподобного производного и сольватохромия

Часть бетанноподобных производных в растворах обладает окраской, меняющейся от типа растворителя. Это длинноволновое поглощение имеет место для производных пиридиния, хинолиния, изохинолиния и арилдодония, т. е. в случае заместителей с развитой  $\pi$ -электронной системой.

Как правило, наблюдается bathochromный сдвиг при переходе к менее полярным растворителям (например, в ряду вода, водный этанол, дихлорэтан, бензол). Это можно показать на примере пиридиниевого бетанна малонового эфира (приведены максимум поглощения в нем и интенсивность в lge):

H<sub>2</sub>O  
366 (3,05)

50% этанол  
379 (3,12)

ДХЭ  
431 (3,57)

Длинноволновый максимум связан с переносом заряда на оиевый остаток, и энергия перехода в свою очередь связана с донорными свойствами оиевого заместителя. Поэтому данная полоса поглощения может быть критерием донорных свойств аниона и акцепторных свойств оиевого заместителя, что иллюстрируется несколькими примерами.

Длинноволновое поглощение оиевых бетаннов димедона в растворе 50% этанола: фенилдоиевый — 310—320 (3,15), пиридиниевый — 352 (3,18), изохинолиниевый — 376 (3,44), хинолиниевый — 382—392 (2,84). В указанном ряду увеличивается средство к электрону оиевого заместителя. Подобные изменения характерны для всех изученных производных β-дикарбонильных соединений.

Длинноволновое поглощение изохинолиниевых бетаннов β-дикарбонильных соединений в растворе 50% этанола: индандион-1,3 (0,510β<sub>0</sub>) — 421 (4,39), малоновый эфир (0,532β<sub>0</sub>) — 400 (3,32), дибензолметан (0,538β<sub>0</sub>) — 390—420 (3,3), димедон (0,569β<sub>0</sub>) — 376 (3,44). При сравнении однотипных оиевых производных наблюдается, как правило, bathochromный сдвиг при увеличении донорных свойств аниона. В скобках за названием β-дикарбонильного соединения приведены энергетические значения ВЗМО незамещенного аниона.

Но необходимо указать, что в оиевом бетанне сильно меняется расположение ВЗМО по сравнению с незамещенным анионом, при этом изменения зависят от типа β-дикарбонильного соединения. Поэтому электронодонорные свойства незамещенного аниона менее пригодны для характеристики длинноволнового поглощения бетанна, чем акцепторные свойства оиевого остатка.

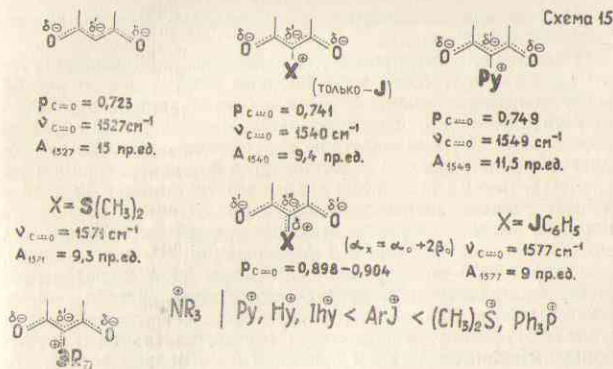
### 3. Порядки связей карбонильных групп, сдвиги максимумов в ЭСП и природа связи С—Э

Введение оиевого заместителя в активную метиленовую группу вызывает изменение энергетических уровней π-электронной системы аниона и всей молекулы в целом, тем самым изменяется распределение как σ-, так и π-электронных плотностей. Это непосредственно влияет на спектры поглощения.

Ниже рассмотрены взаимосвязи изменения λ-порядка карбонильных групп со спектральными характеристиками. В ка-

честве примера, имеющего обобщающий характер, приведены теоретически рассчитанные и экспериментально изученные системы транс-фиксированного β-дикетона (экспериментальные данные производных димедона). Данные приведены на схеме 15, в которой нарисован тип аниона, приведен теоретически рассчитанный порядок связи и экспериментальное значение волнового числа самого интенсивного максимума поглощения и его интегральная интенсивность в ИКС.

Сперва сравнивается система без заместителя и система с сильным индукционным влиянием заместителя [X = N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>].



Электрооттягивающее влияние заместителя повышает порядок связи карбонильной группы, что вызывает изменение в расположении полос в ИК-спектре и уменьшение интегральной интенсивности поглощения. Это может свидетельствовать о некотором понижении полярности связи С—О. В ЭСП имеет место гипсохромный сдвиг максимума поглощения на 8—10 нм и уменьшение интенсивности поглощения.

Вместо заместителя с чисто индукционным эффектом можно ввести заместитель с сильным индукционным влиянием и заведомо незаполненной орбиталью, используемой для делокализации электрона. Расчетные данные показывают резкое увеличение λ-порядка карбонильной группы. Экспериментальные данные, полученные для фенилдоиевого и диметилсульфониевого производных, не подтверждают таких сильных изменений. Имеет место только весьма небольшие сдвиги макси-



му поглощения в ИКС и сохранение интегральной интенсивности по сравнению с триметиламониевым бетанином. В ЭСП наблюдаются гипсохромные сдвиги на 20 нм по сравнению с незамещенным анионом. Это заставляет предполагать, что ониевые атомы серы и йода весьма незначительно участвуют в делокализации отрицательного заряда аниона.

При введении заместителя с большим индукционным эффектом и развитой  $\pi$ -электронной системой (пиридиний) получается хорошее согласие между расчетом и экспериментом, и это свидетельствует о слабом взаимодействии на  $\pi$ -электронном уровне анионной и пиридиниевой систем.

На основе изложенного в этой главе материала можно сделать некоторые выводы.

Бетаниноподобные производные активной метиленовой группы представляют собой внутриионные соединения с весьма мало взаимодействующими анионной и катионной системами на  $\pi$ -электронном уровне, кроме сильного взаимного индуктивного влияния. Взаимодействие исключается в триалкиламониевых производных, и увеличивается в ряду, указанном на схеме 15. Весьма небольшое взаимодействие может быть объяснено сильной делокализацией отрицательного заряда по обоим атомам кислорода, взаимное расположение которых может повлиять на эффект делокализации. Из этого следует, что структура и конформация анионной части имеют первостепенное значение для определения взаимодействия с ониевым остатком. По своей структуре рассмотренные соединения соответствуют внутренним солям (ониевым бетанинам) с небольшим взаимодействием анионной и катионной частей, что делает  $\lambda$ -порядок связи  $C-\text{Э}$  отличным от нуля и оправдывает название «бетаниноподобные производные» вместо «пильды» или «илены». Пример изображения структуры бетаниноподобного производного приведен на схеме 15.

## Выводы

1. Арилйодозосоединения легко реагируют с различными  $S$ -нуклеофилами, в результате чего получаются арилйодониевые соли или внутриионные соединения, если имеется подвижный протон. Образование внутренних солей (бетаниноподобных структур, «пильдов») стабилизирует обычно неустойчивые арилйодониевые неароматические производные.

а) реакция арилйодозосоединений с  $S$ -нуклеофилами —

арилйодонирование — может быть распространена, кроме  $\beta$ -дкс., их эфиров и енаминов, также на гетероциклические соединения. Реакция лимитируется недостаточной нуклеофильностью углеродных атомов реагента (плотностью фронтальных электронов), легкостью окисления (положением высшей занятой МО нуклеофила) и недостаточной электрофильностью йодозокомпонента. Активность йодозокомпонента повышается кислотностью среды, достигая максимума в концентрированных растворах кислот.

б)  $\beta$ -дкс. и некоторые гетероциклические соединения являются уникальными компонентами в реакциях арилйодонирования, реагирующими в щелочной среде, что объясняется высокой плотностью фронтальных электронов на углеродных атомах в анионах этих соединений.

2. Для характеристики структуры бетаниноподобных производных  $\beta$ -дкс., в том числе аммониевых, сульфониевых, фосфониевых, йодониевых, пригодны как инфракрасные, так и электронные спектры поглощения, снятые в растворах или для твердого состояния:

а) ИКС свидетельствуют об образовании систем с нецелочисленными связями, и обнаруживается влияние ониевого заместителя на волновые числа максимумов поглощения, частично относящиеся к колебаниям связи  $C-O$ . Чем больше взаимодействие анионного и ониевого остатков, тем больше увеличиваются волновые числа. ИКС твердого состояния йодониевых и сульфониевых бетанинов резко отличаются от поглощения растворов, что объясняется межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием атомов кислорода и ониевого гетероатома.

б) ЭСП, снятые для ряда йодониевых, пиридиниевых, хинолиниевых, изохинолиниевых, сульфониевых и фосфониевых производных, свидетельствуют о гипсохромном сдвиге максимума поглощения аниона  $\beta$ -дкс. и о появлении новых максимумов поглощения, связанных с переносом электрона с анионной на ониевую часть. Эти максимумы переноса заряда особенно характерны для ониевых заместителей с большой сопряженной системой — пиридиниевых, хинолиниевых, изохинолиниевых и также арилйодониевых, но не выявлены для сульфониевых и фосфониевых производных. Максимумом переноса заряда можно характеризовать электроноакцепторные свойства ониевого заместителя.

3. Кванто-химические расчеты по методу МОХ ЛКАО ряда анионных систем  $\beta$ -дкс. с различными, в том числе и ониевыми

заместителями подтверждают, что введение электрооттягивающего заместителя в активную метиленовую группу вызывает сильный гипсохромный сдвиг анионного максимума поглощения, сильное уменьшение электронодонорных свойств и увеличение порядка  $\pi$ -связи C—O. Особо сильные эффекты получаются, если учесть взаимодействие анионной системы с оиевым заместителем, который имеет незаполненные орбитали. Напротив, введение донорного заместителя вызывает батохромные сдвиги и увеличение электронодонорных свойств. В пиридиниевых, хинолиниевых и изохинолиниевых бетайнах оиевая система сохраняет свою индивидуальность, только весьма незначительно уменьшая электроноакцепторные свойства и изменяя свои собственные полосы поглощения. Длинноволновая полоса поглощения связана с переносом заряда на оиевную систему.

4. Измеренные спектрофотометрическим методом константы кислотности и таутомерного равновесия ряда производных  $\beta$ -дкс., в том числе оийзамещенных, дают возможность оценить изменения СН- и ОН-кислотностей под влиянием структуры и оиевых заместителей:

а) на СН-кислотность исключительно сильно влияет циклическое строение  $\beta$ -дкс., повышая ее на 3 и более порядков. Это объясняется малой подвижностью циклической конфигурации, способствующей фиксированному положению связи C—N, что в свою очередь благоприятствует эффектам сопряжения и сверхсопряжения, облегчает отрыв протона;

б) оиевые заместители больше влияют на СН-, чем на ОН-кислотность, кроме сильноответвленной триметиламмониевой группировки, и их влияние зависит от типа  $\beta$ -дкс. Наиболее устойчиво влияние пиридиниевой группировки, повышающей СН-кислотность на 7 порядков. Пиридиниевые производные могут быть рекомендованы для оценки СН-кислотности незамененных соединений;

в) оценено влияние фенилйодониевого остатка на кислотность, которое близко эффектам пиридиниевой и диметилсульфониевой группировок. Фенилйодониевая группировка увеличивает СН-кислотность ориентировочно на 8 порядков, а ОН-кислотность — на 4,5 порядка. Эффект о-нитрофенилйодониевой группы превышает эффект диметилсульфониевой;

г) большое влияние пиридиниевой, хинолиниевой и изохинолиниевой группировок объясняется не только заметным индукционным эффектом, но и некоторым эффектом делокализации отрицательного заряда в сопряженной системе заместите-

ля. Влияние йодониевых, сульфониевых и фосфониевых группировок на кислотность объяснимо при помощи представлений о делокализации отрицательного заряда с использованием незаполненных орбиталей гетероатома.

5. Арилйодониевые соли и бетайны  $\beta$ -дкс. и гетероциклических соединений очень реакционноспособны. В присутствии нуклеофильных реагентов осуществляется замещение остатка арилйода нуклеофильной частицей, что катализируется солями меди или кислотами. Термически может быть осуществимо внутримолекулярное арирование. При взаимодействии с органическими кислотами получаются ацилоксипроизводные. На основе этих реакций предложен новый метод — йодониевый — для синтеза пиридиниевых, хинолиниевых, сульфониевых, фосфониевых и других оиевых соединений, а также ацилокси-производных  $\beta$ -дкс.:

а) кислотное расщепление с образованием продуктов нуклеофильного замещения лимитируется соотношением СН-кислотности протонированного бетайна и кислотности атакующей кислоты, а также положением таутомерного равновесия, которые определяют концентрацию С-протонированного йодониевого бетайна. Бетайны малоендотермизированных  $\beta$ -дкс. с открытой цепью и СН-кислотностью от 9 до 13 расщепляются любой кислотой с рК ниже 6, и в присутствии нуклеофильного аниона дают продукты замещения. Бетайны сильно эндолизированных циклических  $\beta$ -дкс. с СН-кислотностью от 2 до 4 расщепляются только сильными кислотами с рК ниже 0 и в присутствии нуклеофильного аниона или другой частицы дают продукты замещения. Производные индантона занимают промежуточное положение;

б) термические превращения арилйодониевых бетайнов заключаются во внутримолекулярном арировании или нуклеофильном замещении остатка арилйода, которое катализируется солями меди. Внутримолекулярное арирование наблюдается только для производных циклических  $\beta$ -дкс. с повышенной О-основностью. Термические каталитические расщепления, предположительно, идут через дикетокарбены, легкость возникновения которых зависит от электронодонорных свойств анионного остатка бетайна;

в) расщепление йодониевых бетайнов в присутствии нуклеофильных реагентов позволяет получить иначе трудно синтезируемые вещества, что выдвигает йодониевый метод наряду с диазометодом на передний план органического синтеза.

6. На основе спектроскопических исследований, квантохи-



мических расчетов, кислотно-основных равновесий и химических свойств можно сделать заключение, что бетанопоподобные производные активной метиленовой группы представляют собой внутримолекулярные соединения с мало взаимодействующими на  $\pi$ -электронном уровне анионной и катионной системами, кроме сильного взаимного индуктивного влияния;

а)  $\pi$ -взаимодействие полностью исключается в триалкиламмониевых производных, появляется в пиридиниевых, хинолидиниевых, изохинолидиниевых производных и достигает максимума в арилдодониевых, диметилсульфониевых и трифенилфосфониевых производных;

б) весьма малое взаимодействие с оневым заместителем может быть объяснено делокализацией отрицательного заряда по двум кислородным атомам анионной системы, структура и конформация которой имеют первостепенное значение для определения величины этого взаимодействия.

#### Опубликованные работы по диссертационной теме:

ДАН СССР, 129, 337 (1959), 130, 90 (1960), 131, 847, 1351 (1960), 141, 872 (1961), 154, 1385 (1964), 159, 373, 1099 (1964).

ЖОХ, 27, 2737 (1957), 28, 1201 (1958), 30, 510 (1960), 31, 147 (1961).

ЖОрХ, 1, 1854 (1965), 2, 488, 1680 (1966), 4, 140, 643, 1813 (1968), 6, 633, 634, 885, 1011, 2035, (1970), в печати 3 статьи.

Усп. химии, 28, 436 (1959).

Изв. АН Латв. ССР, сер. хим., 1963, 192, 1964, 185, 471, 483, 589, 691, 1965, 50, 217, 1968, 435, 1969, 97, 524, 1970, 587, 6 статей в печати.

Ученые записки ЛГУ, XV, Рига, 1957, стр. 167.

Сб. «Циклические  $\beta$ -дикетоны», Изд. АН Латв. ССР, Рига, 1961, стр. 41, 291.

Уч. записки РПИ, хим. фак. IX, Рига, 1965, стр. 131.

Авт. свид. СССР № 164298, Бюлл. изобр. № 15 (1964), № 228669, Бюлл. изобр. № 32 (1968).

#### Доложено на конференциях:

Совещание по таутомерии  $\beta$ -дикетонов и их реакционной способности, Рига, 28. II — 2. III, 1957.

Конференция молодых ученых, посвященная 20-летию Латв. ССР, Рига, 11—14. V., 1960.

Межвузовское совещание по проблеме «Теория химического строения, кинетики и реакционной способности», Рига, 8—12. V, 1961.

XV совещание по спектроскопии, Минск, 5—11. VII., 1963. Симпозиум «Механизмы реакций электрофильного и нуклеофильного замещения у ароматического и ненасыщенного атома углерода», Новосибирск, 6—12. IX., 1965.

Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава «Наука — производству», Рига, 11—15. V., 1965.

Совещание «Химия дикарбонильных соединений», посвященное 75-летию со дня рождения и памяти Густава Ванга, Рига, 14—19. III., 1966.

Всесоюзная межвузовская конференция «Связь строения и свойств в ряду азотсодержащих гетероциклических соединений», Свердловск, 6—9. VI, 1967.

Республиканская научно-техническая конференция, посвященная 50-летию ВОСР, Рига, 27—29. IX., 1967.

Всесоюзный симпозиум «Механизмы гетероциклических молекулярных перегруппировок», Ереван, 23—29. IV., 1969.

Научная конференция РПИ, посвященная 100-летию со дня рождения В. И. Ленина, Рига, 5—6. II., 1970.

Республиканская конференция «Молодые ученые вузов республики — народному хозяйству», Рига, 21—22. X., 1970.

Редактор Ж. ВЕСЕЛОВА,  
техн. редактор Э. АКИС.

---

Сдано в набор 24 XII 1970 г. Разрешено к печати  
15. I. 1971 г. Формат бумаги 60×84 1/16. Объем 3,25 печ.  
листа. Заказ № 3642. Тираж 300. ЯТ-01011. Бесплатно.

---

Тип. изд. газ. «За Родину», г. Рига, ул. Муйжас, 1.