

ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΥ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ



026000200040



Δ.Δ.
108
540
A

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ ΓΟΓΟΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ

108

**Αντιδράσεις [3+2]-Κυκλοπροσθήκης και C-H Παρεμβολής
των Ιωδο Υλιδίων β-Δισουλφονών**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2003



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΥΣΤΑΘΙΟΥ ΓΟΓΟΝΑ
ΧΗΜΙΚΟΥ

Αντιδράσεις [3+2]-Κυκλοπροσθήκης και C-H Παρεμβολής
των Ιωδο Υλιδίων β-Δισουλφονών

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

που εκπονήθηκε στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Αν. Καθηγητής	Λάζαρος Χατζηαράπογλου	Π.Ι.	Επιβλέπων Καθηγητής
Καθηγητής	Ιωάννης Γάλλος	Α.Π.Θ.	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Αν. Καθηγητής	Γεώργιος Βαρβούνης	Π.Ι.	Μέλος της συμβουλευτικής επιτροπής
Καθηγητής	Κωνσταντίνος Σακαρέλλος	Π.Ι.	Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
Καθηγητής	Αναστάσιος Βάρβογλης	Α.Π.Θ.	Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
Καθηγητής	Δημήτριος Νικολαΐδης	Α.Π.Θ.	Μέλος της εξεταστικής επιτροπής
Αν. Καθηγητής	Σπύρος Σπυρούδης	Α.Π.Θ.	Μέλος της εξεταστικής επιτροπής

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2003



Αρ. ελε.:.....804.....2062.....



ΠΕΡΙΕΧΟΣ

ΠΕΡΙΕΧΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	2
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	3
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	4
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	5
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	6
7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	7
8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	8
9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	9
10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	10
11. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	11
12. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	12
13. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	13
14. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	14
15. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	15
16. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	16
17. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	17
18. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	18
19. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	19
20. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	20
21. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	21
22. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	22
23. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	23
24. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	24
25. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	25
26. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	26
27. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	27
28. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	28
29. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	29
30. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	30
31. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	31
32. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	32
33. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	33
34. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	34
35. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	35
36. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	36
37. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	37
38. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	38
39. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	39
40. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	40
41. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	41
42. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	42
43. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	43
44. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	44
45. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	45
46. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	46
47. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	47
48. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	48
49. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	49
50. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	50
51. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	51
52. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	52
53. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	53
54. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	54
55. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	55
56. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	56
57. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	57
58. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	58
59. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	59
60. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	60
61. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	61
62. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	62
63. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	63
64. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	64
65. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	65
66. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	66
67. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	67
68. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	68
69. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	69
70. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	70
71. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	71
72. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	72
73. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	73
74. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	74
75. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	75
76. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	76
77. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	77
78. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	78
79. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	79
80. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	80
81. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	81
82. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	82
83. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	83
84. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	84
85. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	85
86. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	86
87. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	87
88. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	88
89. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	89
90. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	90
91. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	91
92. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	92
93. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	93
94. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	94
95. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	95
96. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	96
97. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	97
98. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	98
99. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	99
100. ΚΕΦΑΛΑΙΟ	100

Αφιερώνεται στους Γονείς μου



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

1.	Εισαγωγή.....	1
1.1	Γενικά.....	1
1.2	Υλίδια.....	6
1.3	Υλίδια του ιωδίου.....	6
1.3.1	Μέθοδοι παρασκευής των υλιδίων του ιωδίου.....	9
1.3.2	Φυσικές ιδιότητες των υλιδίων του ιωδίου.....	13
1.3.3	Αντιδράσεις των υλιδίων του ιωδίου.....	13
1.3.3.1	Αντιδράσεις αποσύνθεσης.....	13
1.3.3.2	Ενδομοριακές αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής.....	18
1.3.3.3	Μελέτη του μηχανισμού των αντιδράσεων κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής.....	20
1.3.3.4	Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων με διάφορα αλκένια.....	26
1.3.3.5	Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής των ίμινο ιωδο υλιδίων.....	29
1.3.3.6	Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων με διάφορα αλκίνια και νιτρίλια.....	32
1.3.3.7	Άλλες αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων	36
1.3.3.8	Αντιδράσεις των μονο-υποκατεστημένων ιωδο υλιδίων...	38
1.3.4	Ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών.....	39
2.	Σύνθεση των β-δισουλφονών και των αντίστοιχων ιωδο υλιδίων.....	47
3.	Σύνθεση τριυποκατεστημένων ινδανικών παραγώγων μέσω της αντίδρασης των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με διάφορα άκυκλα αλκένια.....	51
4.	Αντιδράσεις του δις(φαινυλοσουλφονυλο)ιωδο υλιδίου με κυκλικά αλκένια.....	67
5.	Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με νορβορνυλενικά παράγωγα.....	77
6.	Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με τρι- και τετραφαινυλοιθυλένιο.....	99



7.	Αντιδράσεις του δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλιδίου με χαλκόνες και φλαβόνες.....	109
8.	Αντιδράσεις των δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλιδίων με διένια και N-υποκατεστημένα πυρρόλια.....	127
9.	Πειραματικό Μέρος.....	135
9.1.	Συσκευές και όργανα.....	135
9.2.	Σύνθεση των β-δισουλφονών και των αντίστοιχων ωδο υλιδίων.....	136
9.3.	Αντιδράσεις των ωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με διάφορα άκυκλα αλκένια.....	140
9.4.	Αντιδράσεις των ωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με κυκλικά αλκένια.....	146
9.5.	Αντιδράσεις των ωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με νορβορνυλενικά παράγωγα.....	151
9.6.	Αντιδράσεις των ωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με τριφαινυλοαιθυλέ- νιο και τετραφαινυλοαιθυλένιο.....	179
9.7.	Αντιδράσεις του δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλιδίου με χαλκόνες και φλαβόνες.....	186
9.8.	Αντιδράσεις των δις(σουλφονυλο)ωδο υλιδίων με διένια και N-υποκατεστημένα πυρρόλια.....	198
10.	Επίλογος.....	205
11.	Περίληψη.....	207
12.	Summary.....	209
13.	Βιβλιογραφία.....	211



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Κύριος σκοπός της διατριβής αυτής είναι η μελέτη των αντιδράσεων των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών.

Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών αποτελούν μια τάξη ενώσεων του υπερσθενούς ιωδίου, οι οποίες βρίσκουν ποικίλες εφαρμογές στην οργανική χημεία.

Αναλυτικά εξετάστηκαν οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με άκυκλα και κυκλικά αλκένια, νορβορνυλενικά παράγωγα, τριφαινυλοαιθυλένιο, τετραφαινυλοαιθυλένιο, χαλκόνες, φλαβόνες και N-υποκατεστημένα πυρρόλια.

Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με άκυκλα και κυκλικά αλκένια, καθώς επίσης και με νορβορνυλενικά παράγωγα οδήγησαν σε ινδανικά παράγωγα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντίδραση του δις(φαινυλοσουλφο-νυλο)ιωδο υλιδίου με το κυκλοπεντένιο, όπου δημιουργείται διαστερεοεκλεκτικά ένας νέος κυκλοπεντανικός δακτύλιος με τον υπάρχοντα κυκλοπεντανικό δακτύλιο.

Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με τριφαινυλοαιθυλένιο και τετραφαινυλοαιθυλένιο οδήγησαν σε προϊόντα παρεμβολής στον ολεφινικό C-H δεσμό και στο δεσμό C-H του φαινυλίου.

Οι αντιδράσεις του δις(φαινυλοσουλφονυλο)ιωδο υλιδίου με χαλκόνες οδήγησαν σε ινδανικά παράγωγα, σε προϊόντα διάσπασης, παρεμβολής στον ολεφινικό C-H δεσμό και σε φλαβανόνες, ενώ η αντίδρασή του με φλαβόνες οδήγησε αποκλειστικά σε προϊόντα παρεμβολής στον ολεφινικό C-H δεσμό.

Ο μηχανισμός των αντιδράσεων αυτών ξεκινά είτε με ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του υλιδίου στο διπλό δεσμό του υποστρώματος ή με μεταφορά ηλεκτρονίων από το υπόστρωμα προς το υλίδιο.

Τέλος, οι φωτοχημικές ή θερμικές αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με διένια οδήγησαν σε κυκλοπροπάνια, ενώ με N-υποκατεστημένα πυρρόλια αποτέλεσμα ήταν η αποκλειστική δημιουργία προϊόντων παρεμβολής στη θέση-2 του πυρρόλιου.

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, κατά το χρονικό διάστημα 1999-2003 και στο Εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου του Würzburg κατά το χρονικό διάστημα 07.2001-08.2002.

Ευχαριστώ θερμά τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Λάζαρο Χατζηαράπογλου για την υπόδειξη του θέματος της εργασίας αυτής και την πολύτιμη βοήθεια του κατά την πορεία της.



Ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Γ. Βαρβούνη και τον καθηγητή κ. Ι. Γάλλο καθώς επίσης και τα υπόλοιπα μέλη της επταμελούς επιτροπής τους καθηγητές κ. Α. Βάρβογλη, κ. Δ. Νικολαΐδη, κ. Κ. Σακαρέλλο και τον αναπληρωτή καθηγητή κ. Σ. Σπυρούδη για τις εύστοχες υποδείξεις και παρατηρήσεις τους.

Ευχαριστώ τον καθηγητή Waldemar Adam που με δέχθηκε στο εργαστήριο του, στο Πανεπιστήμιο Würzburg της Γερμανίας, για το χρονικό διάστημα 07.2001 έως 08.2002, για τις πολύτιμες υποδείξεις και παρατηρήσεις του.

Ευχαριστώ τον καθηγητή Ottorino De Lucchi που με δέχθηκε στο εργαστήριο του στο Πανεπιστήμιο Ca' Foscari της Βενετίας (Ιταλία) για το χρονικό διάστημα 06.2000 έως 08.2000.

Ευχαριστώ τη Sara Bosio για την μέτρηση ακτίνας-Χ.

Ευχαριστώ το πρόγραμμα Interreg II (Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, καθ. Μ. Καραγιάννης), την DAAD (Deutscher Akademischer Austauschdienst) και την DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) για τη χορήγηση υποτροφιών.

Ευχαριστώ το Υπουργείο Εθνικής Παιδείας και Θρησκευμάτων (πρόγραμμα ΕΠΕΑΕΚ) για τη χορήγηση της 18μηνιας υποτροφίας *Ηράκλειτος Μελέτες Ολικής Σύνθεσης Πολυκινανικών Παραγώγων: [3+2]Αντιδράσεις Κυκλοπροσθήκης Ιωδο Υλιδίων β-Δισουλφονών.*

Ευχαριστώ τους παρασκευαστές και τους υποψήφιους διδάκτορες, ιδιαίτερα τους Oliver Krebs, Sara Bosio και τον Georg Degen του Εργαστηρίου Οργανικής Χημείας του Πανεπιστημίου του Würzburg, για τα χημικά αντιδραστήρια που μου προσέφεραν καθώς επίσης και για τη συμπαράσταση και την ουσιαστική τους βοήθεια κατά τη διάρκεια της παραμονής μου εκεί.

Τέλος, ευχαριστώ τους μεταπτυχιακούς φοιτητές Γ. Κωστάκη, Χ. Καλόγηρο και Χ. Μπατσίλα καθώς επίσης και τους μεταπτυχιακούς φοιτητές των εργαστηρίων οργανικής χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων για τη φιλική ατμόσφαιρα και τη βοήθεια που μου προσέφεραν.



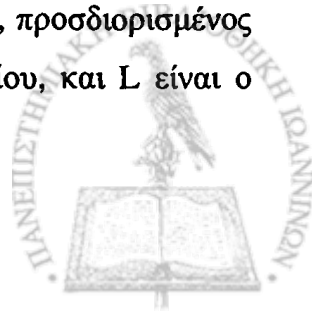
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά

Ένα βασικό χαρακτηριστικό της σύγχρονης οργανικής χημείας είναι η συνεχής ανάπτυξη νέων αντιδραστηρίων. Ο D. H. R. Barton είπε κάποτε ότι ένας συνθετικός χημικός μπορεί να κάνει σχεδόν τα πάντα χρησιμοποιώντας περίπου 20 συνθετικές αντιδράσεις.¹ Η μεγάλη ανάπτυξη των εφαρμογών των οργανομεταλλικών ενώσεων στη συνθετική μεθοδολογία έχει βελτιώσει, προς το καλύτερο αυτή την κατάσταση. Οι ενώσεις του υπερσθενούς ιωδίου χαρακτηρίστηκαν πριν από 20 χρόνια «οργανομεταλλικές ενώσεις»,² γιατί οι μηχανισμοί των αντιδράσεων των ενώσεων του υπερσθενούς ιωδίου είναι συνήθως παρόμοιοι με αυτούς της οργανομεταλλικής χημείας.

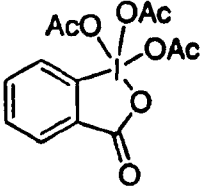
Οι ενώσεις του υπερσθενούς ιωδίου έχουν μεγάλη ιστορία στην οργανική χημεία. Από την πρώτη παρασκευή του διχλωροϊωδοβενζολίου, PhICl_2 , από τον C. Willgerodt, το 1886,^{3a} ένας μεγάλος αριθμός οργανικών ενώσεων του υπερσθενούς ιωδίου έχει ανακαλυφθεί.⁴ Αυτές ανήκουν σε μια πληθώρα τάξεων του ιωδίου (III) και (V) και περιλαμβάνουν πάνω από 1000 ανεξάρτητα μέλη. Η έκφραση «ενώσεις του υπερσθενούς ιωδίου» χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τις ενώσεις αυτές συλλογικά, ενώ το επίθετο «υπερσθενές» αναφέρεται στο σθένος του ιωδίου. Σε αυτές τις ενώσεις, εκτός από το συνηθισμένο σ-δεσμό, υπάρχουν επίσης και 1 ή 2 υπερσθενείς δεσμοί δύο τύπων. Ο πρώτος τύπος βρίσκεται σε συστήματα με μονοσθενείς υποκαταστάτες X, όπως είναι RIX_2 ή RIX_4 , όπου X είναι ένας ηλεκτραρνητικός υποκαταστάτης (άτομο ή ομάδα). Αυτές περιλαμβάνουν μία ή δύο γραμμικές τριάδες X-I-X στις οποίες ο δεσμός περιλαμβάνει 4 ηλεκτρόνια και 3 άτομα. Ο δεύτερος τύπος βρίσκεται σε RIZ ή RIZX_2 ή RIZ_2 συστήματα και περιλαμβάνει δισθενείς υποκαταστάτες που δημιουργούν με το ιώδιο «διπλούς δεσμούς» (τυπικούς $\text{I}=\text{Z}$ αλλά βασικά πολικούς, π.χ. RI^+-Z^-), όπου Z είναι ετεροάτομο ή μια οργανική ηλεκτραρνητική ομάδα η οποία είναι συνδεδεμένη στο ιώδιο με άνθρακα ή άζωτο.

Το γενικό όνομα όλης αυτής της σειράς ενώσεων, κατά IUPAC, είναι ιωδάνια και είναι λ^3 -, για παράγωγα του ιωδίου (III) ή λ^5 - για παράγωγα του ιωδίου (V). Τυπική απομάκρυνση ενός μονοσθενούς υποκαταστάτη από τις ενώσεις του ιωδίου (III) ή (V), είτε ως ανιόντος είτε ως κατιόντος, οδηγεί σε ιονικά μόρια, μερικά από τα οποία παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον. Οι διάφορες αυτές ενώσεις μπορούν να ταξινομηθούν σε κατηγορίες σύμφωνα με τον N-X-L ορίσμο, όπου N είναι ο αριθμός των ηλεκτρονίων, προσδιορισμένος από το σθένος του κεντρικού ατόμου X, στην περίπτωση αυτή του ιωδίου, και L είναι ο



αριθμός των υποκαταστατών. Οι πιο σημαντικές τάξεις απεικονίζονται παρακάτω και όλες προέρχονται από το ιωδοβενζόλιο (Πίνακας 1).

Πίνακας 1. Ενώσεις του υπερσθενούς ιωδίου

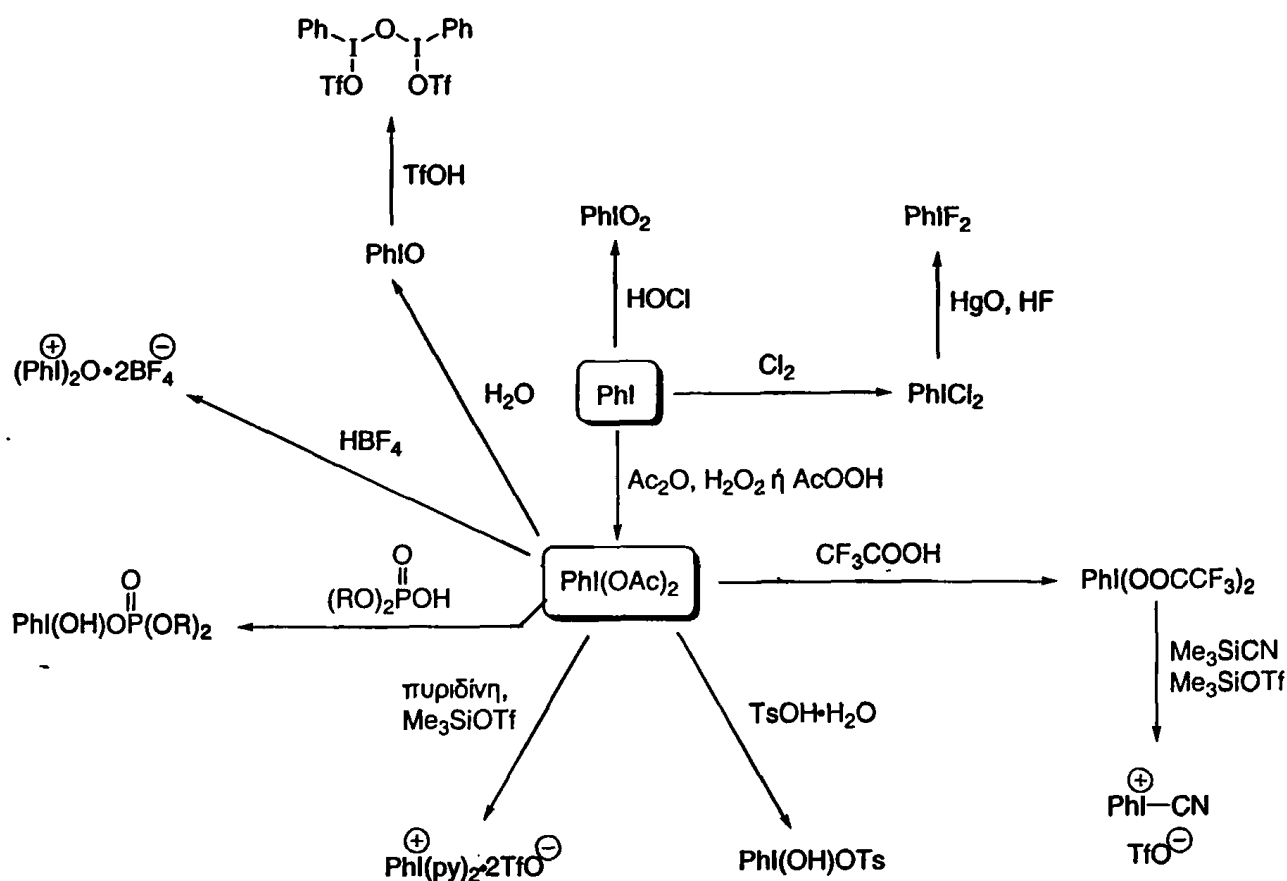
N-X-L Τύπος	Παράδειγμα	Σύνηθες Όνομα
10-I-3	PhICl_2	(διχλωρο)ιωδοβενζόλιο
10-I-3	$\text{PhI}(\text{OAc})_2$	(διακετοξυ)ιωδοβενζόλιο
10-I-3	$\text{PhI}(\text{OH})(\text{OTs})$	[υδροξυ(τοζυλοξυ)]ιωδοβενζόλιο
8-I-2	Ph_2I^+	διφαινυλο ιωδωνιακό
8-I-2	PhI^+Rf	περφθοροαλκυλο φαινυλοϊωδωνιακό
8-I-2	$\text{PhI}^+\text{CH}=\text{CH}_2$	αλκενυλο φαινυλοϊωδωνιακό
8-I-2	$\text{PhI}^+\text{C}\equiv\text{CH}$	αλκινυλο φαινυλοϊωδωνιακό
10-I-2	$\text{PhI}=\text{O}$	ιωδοξοβενζόλιο
10-I-2	$\text{PhI}=\text{CXY}$	φαινυλοϊωδωνιακα μεθυλίδια
10-I-2	$\text{PhI}=\text{NSO}_2\text{Ph}$	(φαινυλοσουλφονυλοϊμινο)ιωδοβενζόλιο
12-I-3	PhIO_2	ιωδοξυβενζόλιο
12-I-5		αντιδραστήριο Dess-Martin

Για πολλές δεκαετίες, τα ιωδάνια ήταν περισσότερο ενώσεις χημικής περιέργειας χωρίς συνθετικές εφαρμογές. Όμως η κατάσταση αυτή άλλαξε και ένας μεγάλος αριθμός αυτών των ενώσεων χρησιμοποιούνται ως νέα χρήσιμα αντιδραστήρια στην οργανική χημεία. Οι εφαρμογές και η χημεία αυτών των ενώσεων έχουν περιγραφεί λεπτομερώς σε διάφορα βιβλία και άρθρα ανασκόπησης.⁵

Στην πραγματικότητα όλες οι ενώσεις του υπερσθενούς ιωδίου που έχουν συνθετικές εφαρμογές προέρχονται από το ιωδοβενζόλιο ή παράγωγά του. Πολλές από αυτές τις ενώσεις είναι εμπορικά διαθέσιμες, αν και γενικά η παρασκευή τους, με ελάχιστες εξαιρέσεις, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα. Οι περισσότερες από αυτές, μπορούν με ασφάλεια, να δοθούν ως ασκήσεις σε προπτυχιακό επίπεδο.



Το Σχήμα 1 δείχνει τις βασικές μεθόδους για την παρασκευή ιωδοβενζολικών παραγώγων. Η σύνθεση μερικών αντιδραστηρίων, όπως π.χ. τα PhICl_2 , PhIO , PhIO_2



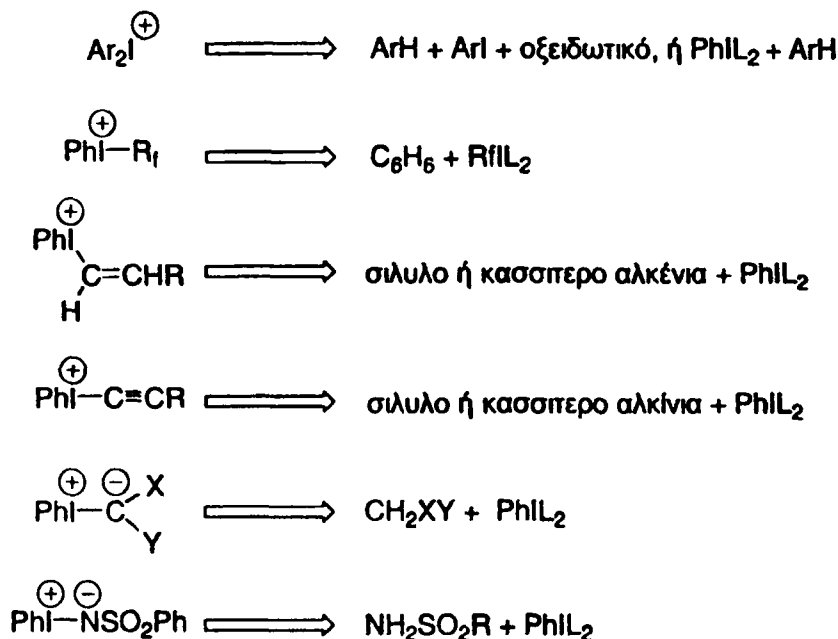
Σχήμα 1-

και $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ αναφέρεται στο *Organic Syntheses*. Οι ενδομετατροπές μεταξύ αυτών λαμβάνουν χώρα αμέσως. Νέες μέθοδοι για την παρασκευή των ενώσεων του υπερσθενούς ιωδίου έχουν βρεθεί πρόσφατα, ειδικότερα για τα διάφορα ιωδονιακά άλατα.⁵ Μερικές γενικές συνθετικές προσεγγίσεις φαίνονται στο Σχήμα 2.

Το βασικό χαρακτηριστικό των ιωδανίων είναι οι αντιδράσεις τους με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, λόγω του υψηλού ηλεκτρονιόφιλου χαρακτήρα του ιωδίου (III) και (V). Ακόμα και σε πυρηνόφιλους διαλύτες όπως είναι το νερό, αλκοόλες ή οξέα, σταθερά νέα μόρια μπορούν να δημιουργηθούν και να απομονωθούν από την αντίδραση με το διαλύτη. Σε άλλες περιπτώσεις μίγματα μονο- και διϋποκατεστημένων μη απομονώσιμων μορίων δημιουργούνται, τα οποία έχουν διαφορετική δραστηριότητα από τις πρόδρομες ενώσεις τους.⁶



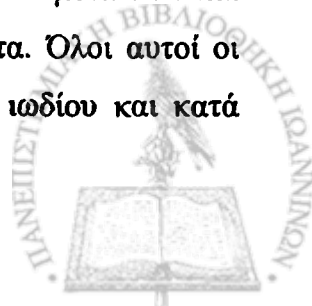
Οι περισσότερες αντιδράσεις περιλαμβάνουν οξειδωτικά ή πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Τα πρώτα συνήθως δίνουν τα αναμενόμενα προϊόντα, ενώ τα



Σχήμα 2

τελευταία δημιουργούν δραστικά ενδιάμεσα, μερικές φορές απομονώσιμα, τα οποία κατά περίπτωση υφίστανται διάφορες μετατροπές. Η δραστικότητά τους μεγαλώνει όταν τα ιωδάνια χρησιμοποιούνται μαζί με άλλα αντιδραστήρια, π.χ το σύστημα $\text{PhICl}_2/\text{Pb}(\text{SCN})_2$ που χρησιμοποιείται για αρωματική θειοκυανίωση.⁷ Από μηχανιστική πλευρά, οι ετερολυτικοί μηχανισμοί εμπλέκονται συχνά αλλά δεν είναι οι επικρατέστεροι. Σε διάφορες περιπτώσεις ομολυτικοί μηχανισμοί μπορούν επίσης να ενεργοποιήσουν τα δραστικά μόρια και να δώσουν $\text{PhIL}^{\bullet}$ ή $\text{L}^{\bullet}$. Η δυναμικότητα αυτών των αντιδράσεων δεν οφείλεται μόνο στον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του ιωδίου, αλλά και στο ότι η φαινυλοϊωδωνιακή ομάδα είναι μια πάρα πολύ καλή αποχωρούσα ομάδα. Σε μια συγκεκριμένη αντίδραση με αλκενυλο φαινυλοϊωδωνιακά άλατα έχει υπολογιστεί ότι η ταχύτητα της αντίδρασης είναι 10^6 φορές μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της τριφλικής ομάδας.⁸

Εκτός από τις φωτοχημικές μεθόδους, με ή χωρίς άλλα αντιδραστήρια, η κατάλυση είναι σημαντική σε πολλές αντιδράσεις: οξέα κατά Brönsted και Lewis, άλατα μετάλλων και σύμπλοκα μετάλλων μπορούν να επιδράσουν σημαντικά στη δραστικότητα. Όλοι αυτοί οι παράγοντες αυξάνουν πολύ τη χρησιμότητα των αρχικών ενώσεων του ιωδίου και κατά



συνέπεια μια μεγάλη ομάδα νέων αντιδραστηρίων είναι διαθέσιμη για ένα μεγάλο αριθμό αντιδράσεων, μερικές από τις οποίες είναι αδύνατο να γίνουν με άλλον τρόπο:

Η οξείδωση κυριαρχεί στη δραστικότητα των ιωδανίων, η οποία περιλαμβάνει επίσης μεταθέσεις, κυκλοποιήσεις και άλλες λιγότερο πρωτότυπες μετατροπές. Πρακτικά, οι περισσότερες αντιδράσεις των ιωδανίων είναι πάρα πολύ απλές. Συνήθως πραγματοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, σε συνηθισμένους διαλύτες χωρίς κάποιες ιδιαίτερες προφυλάξεις. Η περαιτέρω κατεργασία τους περιλαμβάνει συνήθως διαχωρισμό με χρωματογραφία στήλης και οι αποδόσεις είναι στις περισσότερες περιπτώσεις ικανοποιητικές. Το ιωδοβενζόλιο είναι σχεδόν πάντα το κύριο παραπροϊόν, είναι ανακυκλώσιμο και ασφαλές για το περιβάλλον. Μια ιδέα για τον τρόπο δραστικότητας αυτών των ενώσεων μπορεί να προέλθει αν εξετάσουμε την παρακάτω λίστα, που δείχνει πώς τα ιωδάνια μπορούν και εμπλέκονται στη δημιουργία διαφόρων ενώσεων.

• Τύποι αντιδράσεων

Υποκατάσταση: σε sp^3 , sp^2 , sp , αλλυλικό και αρωματικό άνθρακα, αντιδράσεις τρανσυλιδίωσης.

Προσθήκη: σε διπλό και τριπλό δεσμό, απόσπαση, παρεμβολή.

Αποσύνθεση: διάσπαση, αποπροστασία, διάνοιξη δακτυλίου, αποκαρβοξυλίωση.

Μεταθέσεις: Claisen, Hofmann, Pummerer, Smiles.

• Τύποι υποστρωμάτων που υφίστανται μετατροπές

Αλκάνια, ακόρεστες ενώσεις, αλκοόλες, καρβονυλικές ενώσεις, οξέα, εστέρες, αμίνες, αμίδια, νιτρίλια, οξίμες, νιτροαλκάνια, ενώσεις του θείου, αρωματικές, ετεροκυκλικές, ενώσεις του πυριτίου, ενώσεις του φωσφόρου (III), βοράνια, οργανομεταλλικές ενώσεις.

• Τύποι προϊόντων

Παράγωγα αλκενίων, αλκινίων, καρβονυλικών ενώσεων, αιθέρων, οξέων, αρωματικών ενώσεων, ετεροκυκλικών, εστέρων, αμινών, και προϊόντα Diels-Alder.

• Εισαγωγή ομάδων

X, N_3 , SCN, OR, SR, SeR, OAc, OSO_2R , $OPO(OR)_2$, βίνυλο, άλκυλο, αλκίνυλο, άρυλο.

• Δραστικές ενδιάμεσες ενώσεις

Καρβένια, νιτρένια, ελεύθερες ρίζες ($R^\bullet$, $RCOO^\bullet$, $RCH^\bullet OH$, $RO^\bullet$, $ArO^\bullet$, $Cl^\bullet$, $N_3^\bullet$, $PhI^\bullet Cl$).

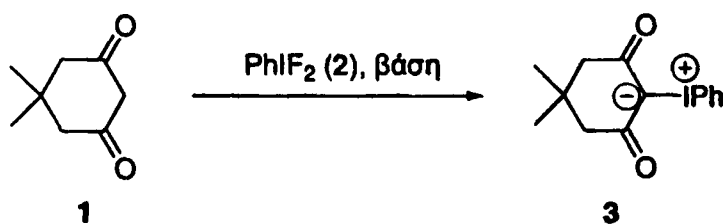


1.2. Υλίδια

Στη βιβλιογραφία^{3β} το πρώτο γνωστό υλίδιο έκανε την εμφάνισή του περίπου το 1900. Παρά το γεγονός αυτό, η αναγνώριση των υλιδίων ως χρήσιμων συνθετικών αντιδραστηρίων άρχισε έπειτα από την εισαγωγή της αντίδρασης Wittig, το 1953.¹⁰ Από τότε η χημεία των υλιδίων αναπτύσσεται ραγδαία. Εκτός από τα υλίδια του ιωδίου, έχουν ερευνηθεί και αναπτυχθεί κυρίως τα υλίδια του φωσφόρου,¹¹ θείου,¹² υλίδια άλλων ετεροατόμων,¹³ αμμωνιακά,¹⁴ αζομεθινικά υλίδια,¹⁵ πυριδίνης,¹⁶ νιτριλίου,¹⁷ θειοφαινίου,¹⁸ θειοκαρβονυλικά,^{15,19} καρβονυλικά,^{17,20} As,²¹ Sb,²² Bi,²¹ Se,²³ Te,^{23,24} Ge²⁵ και Sn.²⁵

1.3. Υλίδια του ιωδίου

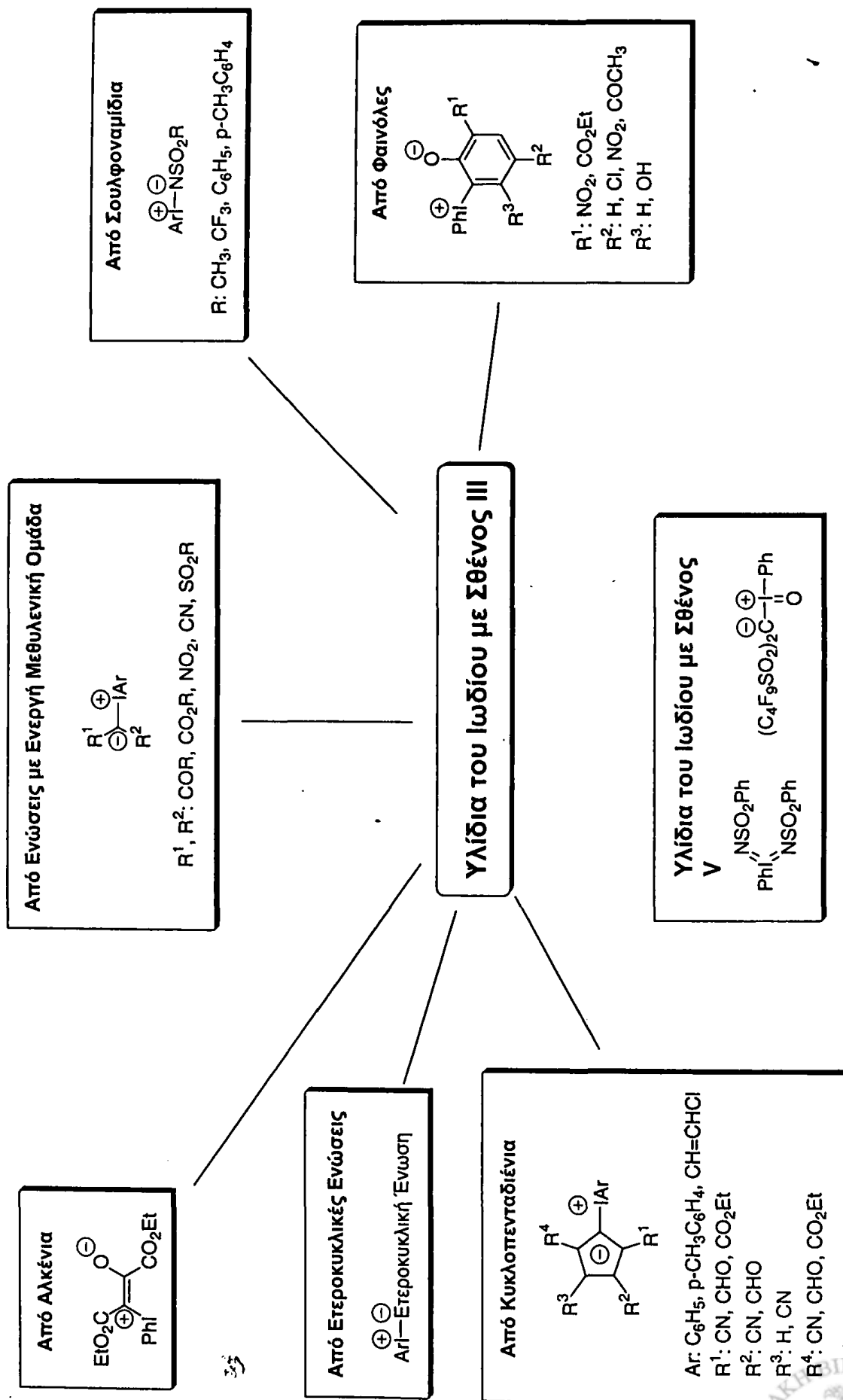
Ως υλίδια του ιωδίου,^{4,5κ,9} νοούνται ενώσεις με ένα θετικά φορτισμένο αρυλοϊωδωνιακό κέντρο, συνήθως τρισθενές, και ένα καρβανιονικό κέντρο που φέρει δύο υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων. Η πρώτη αναφορά ενός σταθερού ιωδο υλιδίου έγινε το 1957 από την ομάδα του Neilands,²⁶ που σε μια προσπάθεια παρασκευής της 2-φθορο-5,5-διμεθυλο-1,3-κυκλοεξανοδιόνης με κατεργασία της 5,5-διμεθυλο-1,3-κυκλο-εξανοδιόνης (1) με (διφθορο)ιωδο βενζόλιο (2), απομόνωσαν το 2-φαινυλοϊωδωνιακο-4,4-διμεθυλο-1,3-διοξακυκλοεξυλίδιο (3) (Σχήμα 3). Πολλά παραδείγματα ιωδο υλιδίων έχουν κάνει την



Σχήμα 3

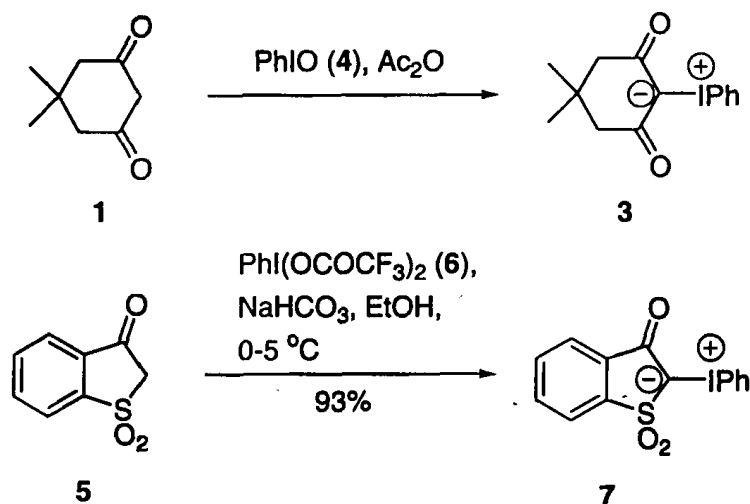
εμφάνισή τους έκτοτε στη βιβλιογραφία.^{4,5,9} Οι παρούσες γνωστές κατηγορίες των ιωδο υλιδίων απεικονίζονται στον Πίνακα 2. Σ' αυτές περιλαμβάνονται ιωδο υλίδια, με το ιώδιο να έχει σθένος (III) των (α) ενώσεων με ενεργή μεθυλενική ομάδα, (β) ετεροκυκλικών ενώσεων, (γ) κυκλοπενταδιενίων, (δ) αλκενίων, (ε) σουλφοναμιδίων, (στ) φαινολών και του ιωδίου με σθένος (V).

Πίνακας 2. Διάφοροι τύποι υλιδίων του ιωδίου.



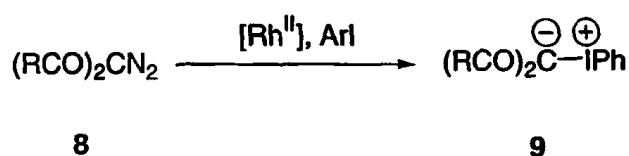
1.3.1. Μέθοδοι παρασκευής των υλιδίων του ιωδίου

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την παρασκευή των ιωδο υλιδίων. Η πιο γενική μέθοδος²⁷ είναι η συμπύκνωση μιας ενώσεως με ενεργή μεθυλενική ομάδα με μια πρόδρομη ένωση του υπερσθενούς ιωδίου, όπως το PhIO 4 σε Ac_2O ,²⁸ ArIX_2 ($\text{X}=\text{F}$, OCOCH_3 , OCOCF_3) και μια βάση όπως το KOH ,²⁷ NaHCO_3 ,²⁹ κ.τ.λ. (Σχήμα 4).



Σχήμα 4

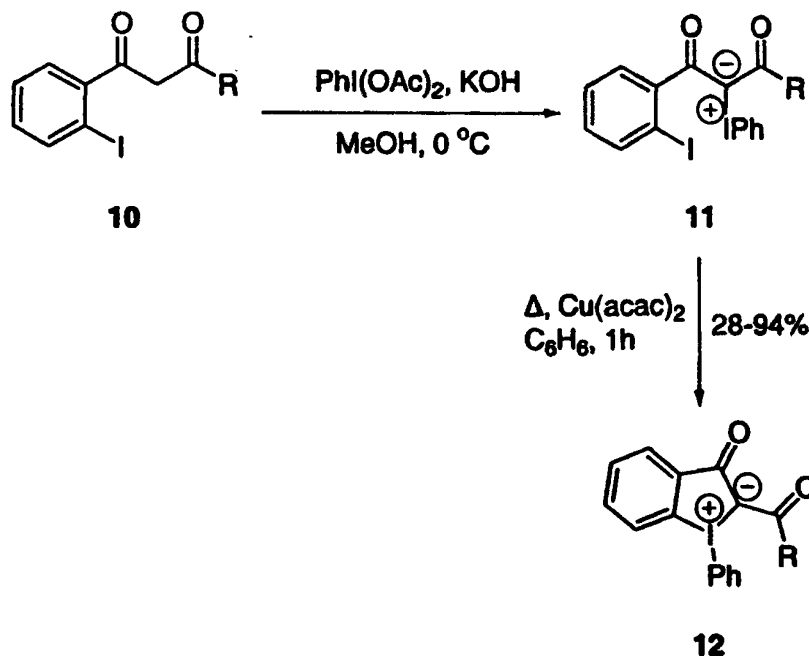
Τα β-δικετοκαρβένια, που δημιουργούνται από την Rh^{II} -καταλυόμενη αποσύνθεση διαφόρων β-διαζωκετονών 8 μπορούν να παγιδευτούν^{30,31} από ένα αρυλιωδίδιο και αυτός είναι ένας άλλος τρόπος για την παρασκευή παρόμοιων ιωδο υλιδίων (Σχήμα 5).



Σχήμα 5

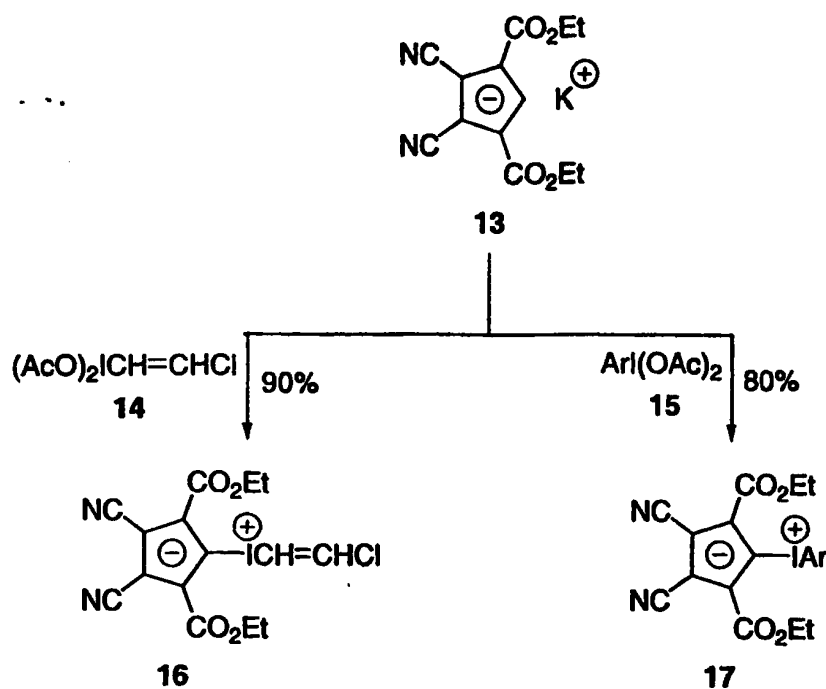
Κυκλικά ιωδο υλίδια 12 μπορούν να συντεθούν³² από μια ενδομοριακή τρανσυλιδίωση ενός αρχικά άκυκλου ιωδο υλιδίου το οποίο θερμαίνεται σε βενζόλιο παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Cu}(\text{acac})_2$ και μετατρέπεται στο κυκλικό ιωδο υλίδιο 12, σε πολύ καλές αποδόσεις (Σχήμα 6).

Τα βινυλο- και αρυλιωδωνιακά κυκλοπενταδιενίδια 16 και 17 απομονώθηκαν³³ από την αντίδραση αλάτων του καλίου των κυκλοπενταδιενίων 13 με 2-(διακετοξυϊωδο)βινυλο-



Σχήμα 6

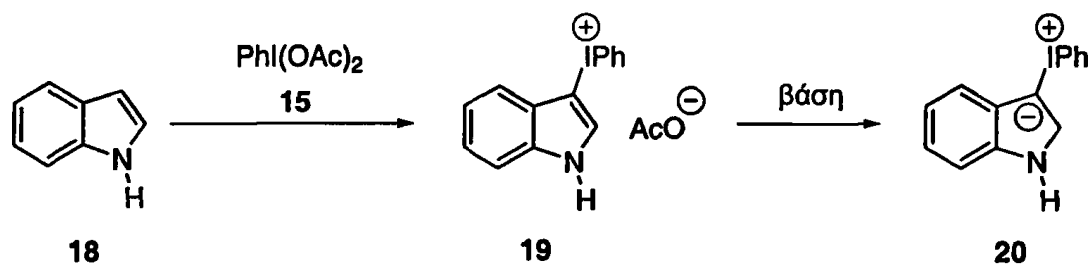
χλωρίδιο (14) και διακετοξυϊωδοβενζόλιο (15) αντίστοιχα (Σχήμα 7). Σε κάποιες περιπτώσεις, η αντίδραση μεταξύ PhI(OAc)_2 15 και φαινολών με υποκαταστάτες δέκτες



Σχήμα 7

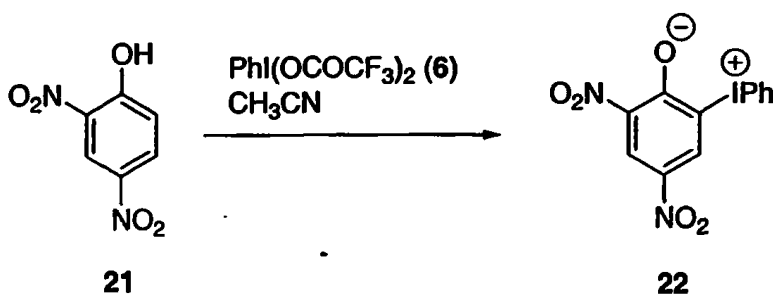


ηλεκτρονίων³⁴ ή ετεροκυκλικών ενώσεων³⁵ έδωσε σταθερά ιωδωνιακά άλατα, π.χ. το 19, το οποίο μετατράπηκε στο ιωδο υλίδιο 20 με κατεργασία με βάση (Σχήμα 8). Αντίθετα, η



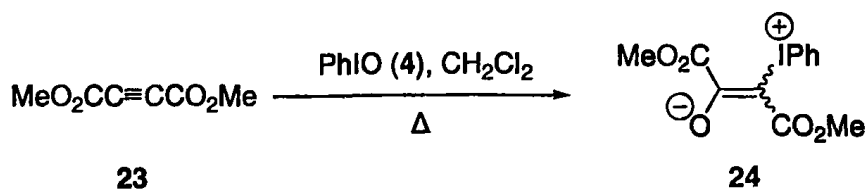
Σχήμα 8

αντίδραση της 2,4-δινιτροφαινόλης 21 και $\text{PhI(OCOCF}_3)_2$ 6 οδήγησε³⁶ απ'ευθείας στο ιωδο υλίδιο 22 (Σχήμα 9).



Σχήμα 9

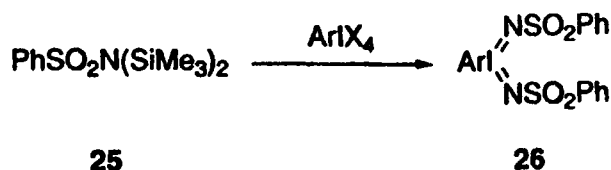
Παρακάτω αναφέρονται άλλες τρεις παρασκευές ιωδο υλιδίων. Ο βρασμός του ακετυλενοκαρβοξυλικού διμεθυλεστέρα (23) με PhIO 4 σε μεθυλενοχλωρίδιο έδωσε³⁷ το ιωδο υλίδιο 24 (Σχήμα 10). Το ιωδο υλίδιο 26, με ένα πεντασθενές ιωδωνιακό κέντρο



Σχήμα 10

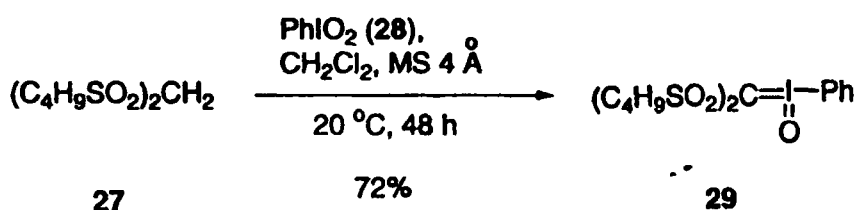


παρασκευάστηκε από την αντίδραση του $ArIX_4$ ($X=F, OCOCF_3$) με N,N-δισ(τριμεθυλοσιλυλο)βενζόλο σουλφοναμίδιο (25) (Σχήμα 11). Ενώ η αντίδραση^{39b} του



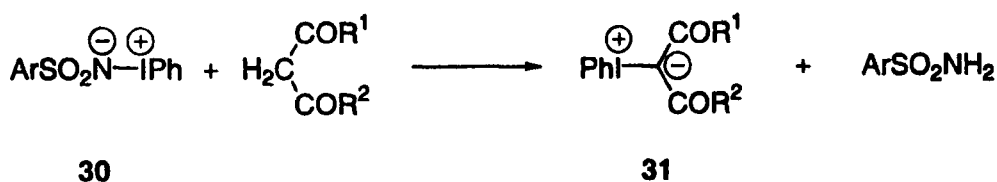
Σχήμα 11

$(\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ 27 με ιωδοξυβενζόλιο 28 έδωσε το πεντασθενές ιωδο υλίδιο 29 σε 72% απόδοση (Σχήμα 12).



Σχήμα 12

Ένας άλλος τρόπος παρασκευής ιωδο υλιδίων είναι μέσω των αντιδράσεων τρανσυλιδίωσης, όπως φαίνεται στο παρακάτω παράδειγμα, όπου παρατηρείται μεταφορά του κατιονικού τμήματος του ιωδο υλιδίου 30 με αποτέλεσμα τη δημιουργία των ιωδο υλιδίων 31 (Σχήμα 13).^{39a}

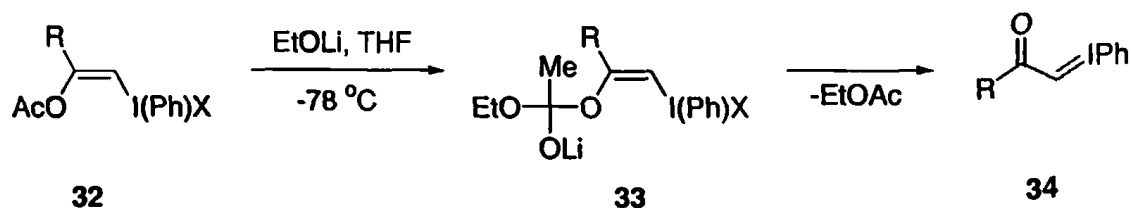


Σχήμα 13

Τα τελευταία χρόνια αναπτύσσεται και η χημεία των μονοϋποκατεστημένων ιωδο υλιδίων, κύρια από την ομάδα του Ochiai.⁴⁰ Τα μονοκαρβονυλοϊωδο υλίδια 34 δημιουργήθηκαν από τα (Z)-(2-ακετοξυβινυλο)ιωδωνιακά άλατα 32 με αντίδραση με EtOLi



σε THF στους -78°C (Σχήμα 14). Οι φασματοσκοπικές μελέτες έδειξαν ότι το υλίδιο **34** είναι σταθερό στους -30°C .



Σχήμα 14

1.3.2. Φυσικές ιδιότητες των υλιδίων του ιωδίου

Τα περισσότερα ιωδο υλίδια είναι στερεές ενώσεις με μεγάλη ποικιλία στη θερμική τους σταθερότητα. Ενώ μερικά από αυτά μπορούν να διατηρηθούν σε θερμοκρασία δωματίου για εβδομάδες χωρίς ιδιαίτερη αλλοίωση, άλλα αποσυντίθενται σε μερικά λεπτά. Γενικά, όταν οι υποκαταστάτες που βρίσκονται στον καρβανιονικό άνθρακα είναι του ίδιου τύπου, τότε το ιωδο υλίδιο μπορεί να απομονωθεί σε καθαρή μορφή. Όταν όμως αυτοί οι υποκαταστάτες είναι διαφορετικοί, τότε συνήθως το ιωδο υλίδιο είναι ασταθές. Υπάρχουν μερικά ιωδο υλίδια τα οποία έχουν χαρακτηριστεί πλήρως, και με ακτίνες-Χ.^{31,32,34,41}

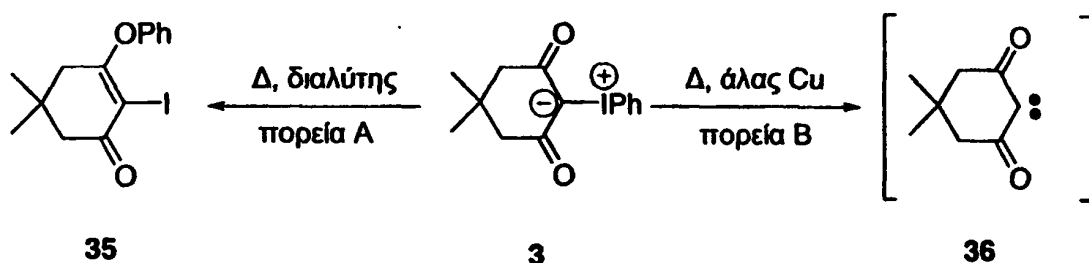
1.3.3. Αντιδράσεις των υλιδίων του ιωδίου

Τα υλίδια του ιωδίου αντιδρούν με διάφορα υποστρώματα για να δώσουν κυρίως αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και C-H παρεμβολής. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον, κυρίως μηχανιστικά, παρουσιάζουν τα προϊόντα που δημιουργούνται κατά την αποσύνθεση-διάσπαση (θερμικά, παρουσία καταλύτη) των ιωδο υλιδίων.

1.3.3.1 Αντιδράσεις αποσύνθεσης

Η αποσύνθεση^{28,42} του 2-φαινυλοϊωδωνιο-4,4-διμεθυλο-1,3-διοξακυκλο-εξυλιδίου **3** έχει μελετηθεί λεπτομερώς. Έχει προταθεί ότι υπάρχουν δύο ανταγωνιστικές πορείες αποσύνθεσης (Σχήμα 15). Η πρώτη (σχάση δεσμού I-C_{αρωμ.}) είναι η θερμική αποσύνθεση που οδηγεί στη 5,5-διμεθυλο-2-ιωδο-3-φαινοξυ κυκλοεξενόνη (**35**), ενώ η δεύτερη (σχάση δεσμού C_{καρβ.}-I) είναι η απέσπαση ιωδοβενζολίου και η δημιουργία του δικετοκαρβενίου **36**. Η θέρμανση του **3** σε διάφορους διαλύτες οδηγεί στη δημιουργία του ιωδο αιθέρα **35**.

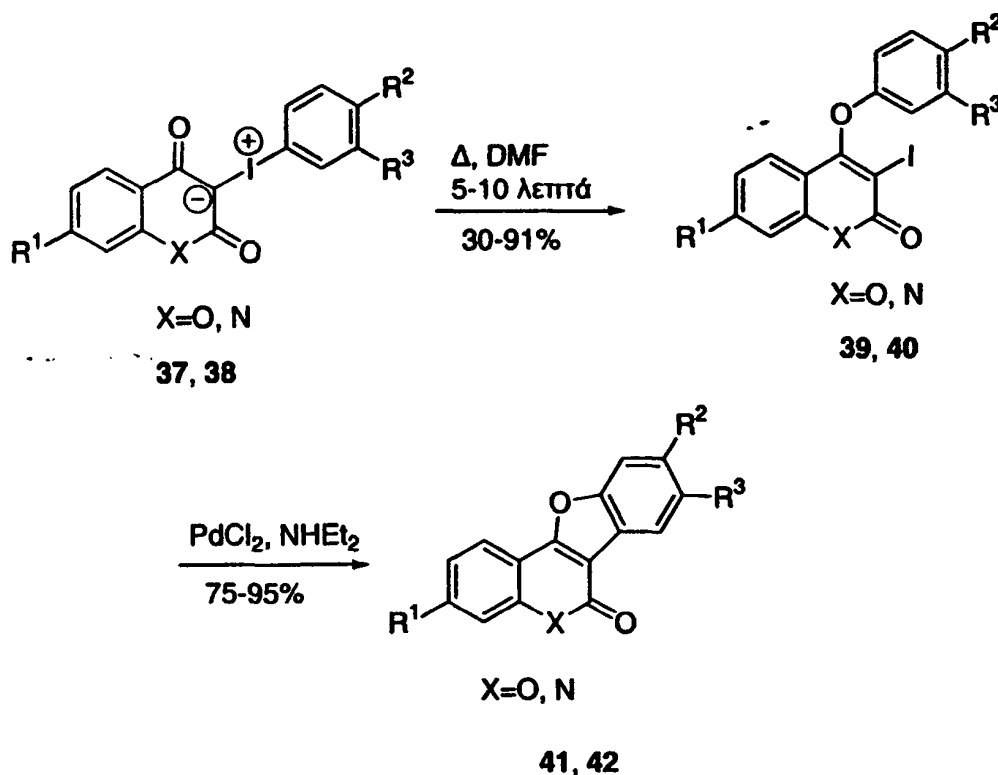




Σχήμα 15

Αντίθετα, η θέρμανση του 3 παρουσία άλατος Cu ή ακτινοβόληση του στον κατάλληλο διαλύτη σε αδρανή ατμόσφαιρα οδηγεί στη δημιουργία του καρβενίου (ή καρβενοειδούς) 36.

Ανάλογα, η θερμική αποσύνθεση⁴³ των ιωδο υλιδίων 37 και 38 έδωσε τις 4-αρυλοξυ-3-ιωδοκουμαρίνες 39 και 40 σε πολύ καλές αποδόσεις (Σχήμα 16), η περαιτέρω κυκλοποίηση

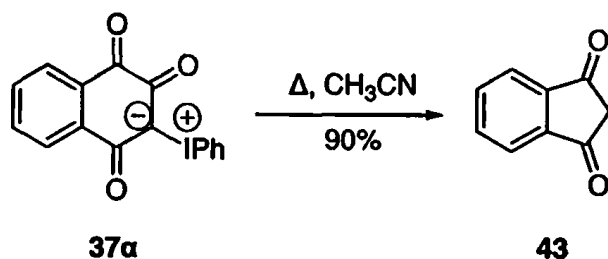


Σχήμα 16

τους με κατάλυση παλλαδίου οδήγησε στα κουμεστάνια 41 και τα αζακουμεστάνια 42, μητρικούς δακτύλιους διαφόρων φυσικών προϊόντων,⁴⁴ σε εξαιρετικές αποδόσεις.

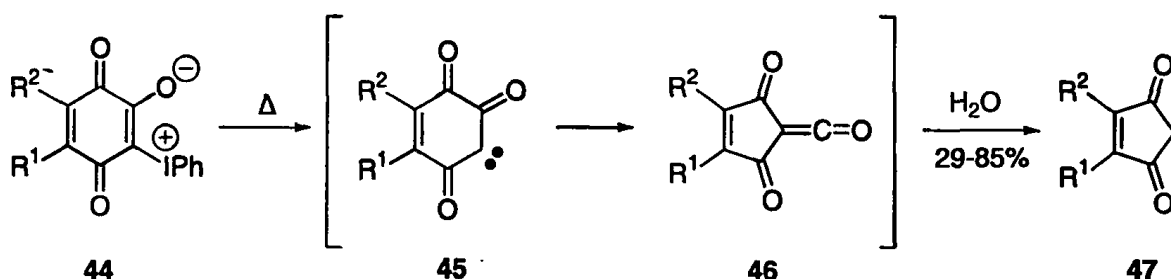
Αντίθετα, η θέρμανση του ιωδο υλιδίου 37a σε διάφορους διαλύτες όπως DMF, DMSO έδωσε⁴⁵ τον αναμενόμενο ιωδο αιθέρα μαζί με την 1,3-ινδανοδιόνη 43 σαν μίγμα

προϊόντων αποσύνθεσης. Αλλά, όταν το **37a** θερμάνθηκε σε CHCl_3 ή CH_3CN , τότε απομονώθηκε αποκλειστικά η ένωση **43** (Σχήμα 17). Ανάλογα, η θερμόλυση⁴⁶ των ιωδο



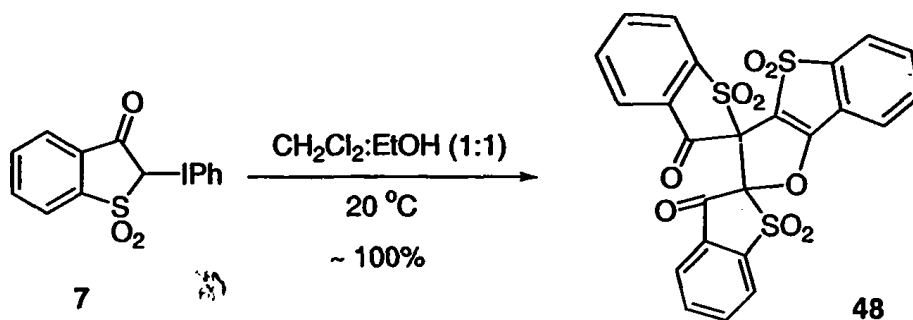
Σχήμα 17

υλιδίων **44** σε τολουόλιο έδωσε την 1,3-κυκλοπεντενοδιόνη **47**, πιθανότατα μέσω της Wolff μεταθέσης του ενδιάμεσου β-δικετοκαρβενίου **45** (Σχήμα 18).



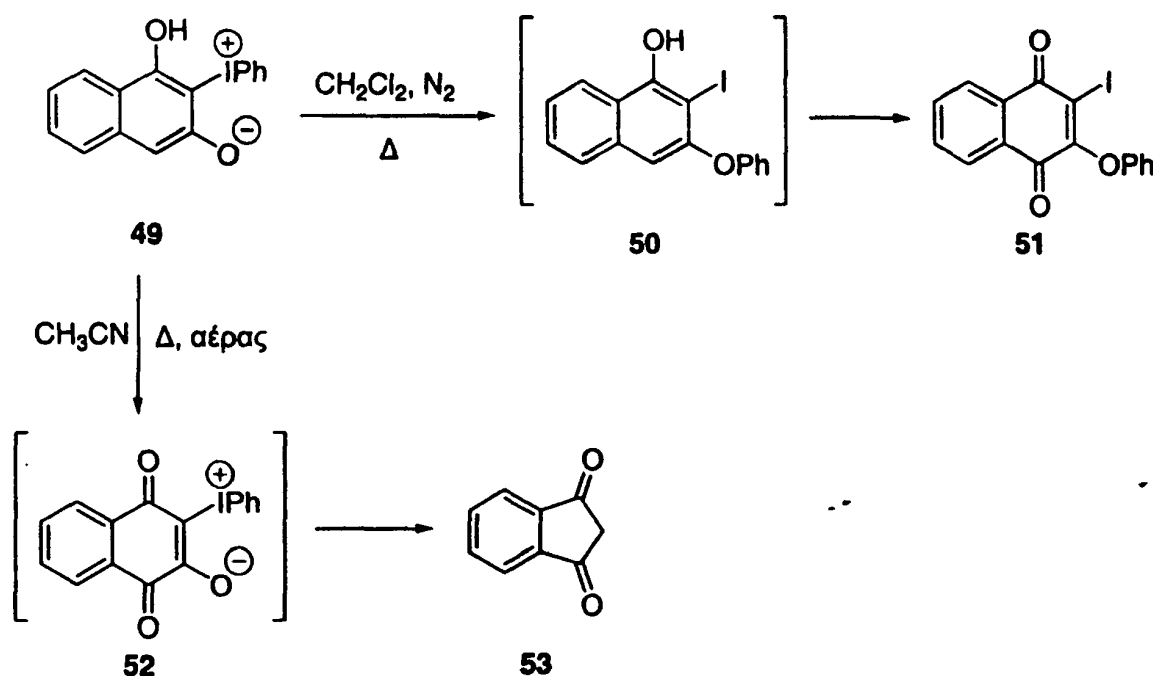
Σχήμα 18

Ξεχωριστό ενδιαφέρον παρουσιάζει το προϊόν που σχηματίστηκε από την αποσύνθεση του ιωδο υλιδίου **7**. Παρόλο που το ιωδο υλίδιο **7** είναι αδιάλυτο στους περισσότερους μη πρωτικούς διαλύτες, διαλύεται αμέσως σε θερμοκρασία δωματίου, σε μίγμα (1:1) μεθυλενοχλωριδίου:αιθανόλης και δίνει το τριμερές **48** (Σχήμα 19).^{29,47}



Σχήμα 19

Το φαινολικό ιωδο υλίδιο **49** με ακτινοβολήση έδωσε ένα πολύπλοκο μίγμα αντίδρασης, αλλά όταν διάλυμά του σε μεθυλενοχλωρίδιο θερμανθεί σε αδρανή ατμόσφαιρα, το κύριο προϊόν ήταν ο ιωδοαιθέρας **51** (10% απόδοση), πιθανότατα ως αποτέλεσμα της οξείδωσης του δημιουργούμενου ασταθούς ιωδο αιθέρα **50** κατά την κατεργασία⁴⁸ (Σχήμα 20). Αντίθετα, όταν το ιωδο υλίδιο **49** βράζεται σε ακετονιτρίλιο, απομονώνεται η 1,3-



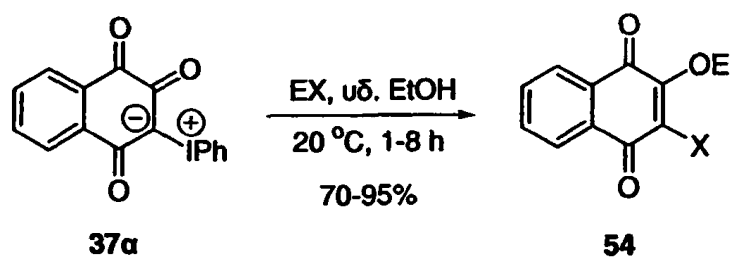
Σχήμα 20

ινδανοδιόνη **53**. Πιθανότατα, το ιωδο υλίδιο **49** οξειδώνεται στο ασταθές ιωδο υλίδιο **52**, το οποίο μετατρέπεται στην 1,3-ινδανοδιόνη **53** μέσω ενός ενδιάμεσου καρβενίου (ή καρβеноειδούς) με μετάθεση Wolff.⁴⁵

Γενικά, τα ιωδο υλίδια αντιδρούν με διάφορα ηλεκτρονιόφιλα για να δώσουν τα προϊόντα απόσπασης που δημιουργούνται από την αντικατάσταση του ιωδο αρενίου στα αρχικά δημιουργούμενα άλατα. Μερικές φορές αυτά τα ιωδωνιακά άλατα είναι αρκετά σταθερά και μπορούν να απομονωθούν.⁵¹

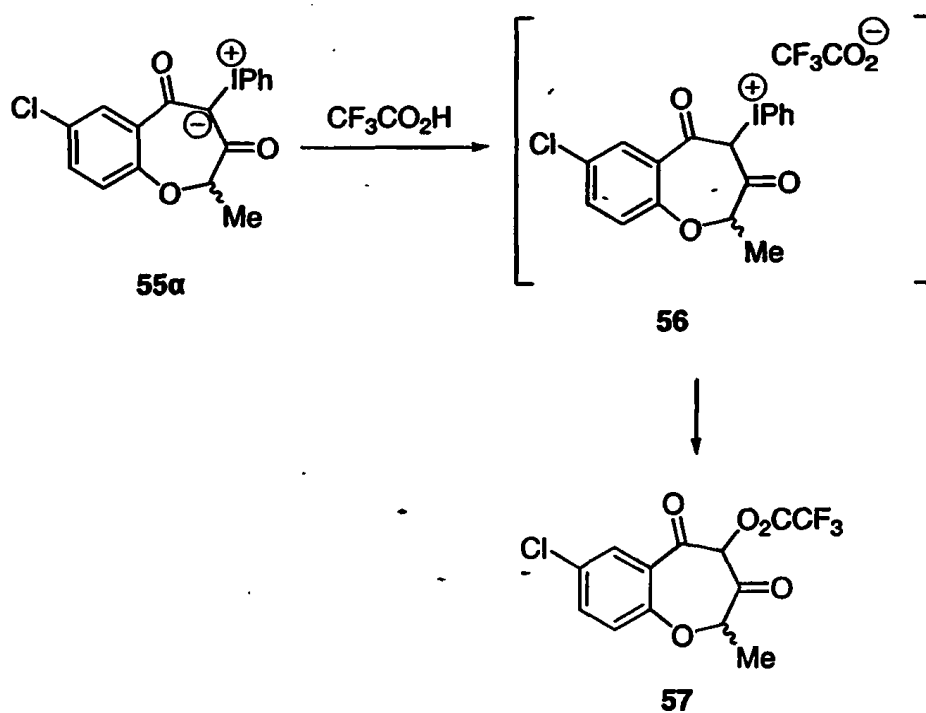
Όταν το ιωδο υλίδιο **37a** κατεργάστηκε⁴⁵ με υδατικό διάλυμα HCl, HBr, ή HI έδωσε τα αντίστοιχα αλογονοπαράγωγα της 2-υδροξυ-1,4-ναφθοκινόνης **54** σε εξαιρετικές αποδόσεις (Σχήμα 21). Το ιωδο υλίδιο **55a** μετατράπηκε⁴⁸ με κατεργασία με τριφθοροξικό οξύ στο αντίστοιχο άλας **57**, πιθανότατα μέσω μιας ενδομοριακής





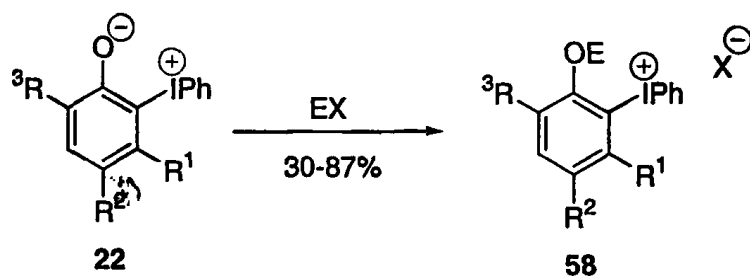
Σχήμα 21

πυρηνόφιλης υποκατάστασης του ασταθούς ιωδωνιακού άλατος 56 (Σχήμα 22). Αντίθετα, τα



Σχήμα 22

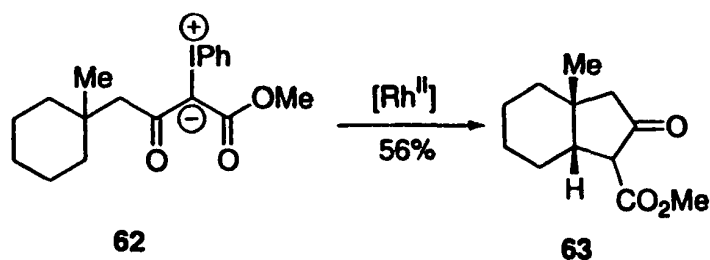
ιωδο υλίδια των φαινολών 22 οδηγούν^{36,49} στα αντίστοιχα ιωδωνιακά άλατα 58 με μέτριες ως καλές αποδόσεις, κατά την κατεργασία τους με διάφορα ηλεκτρονιόφιλα αντιδραστήρια (Σχήμα 23).



Σχήμα 23

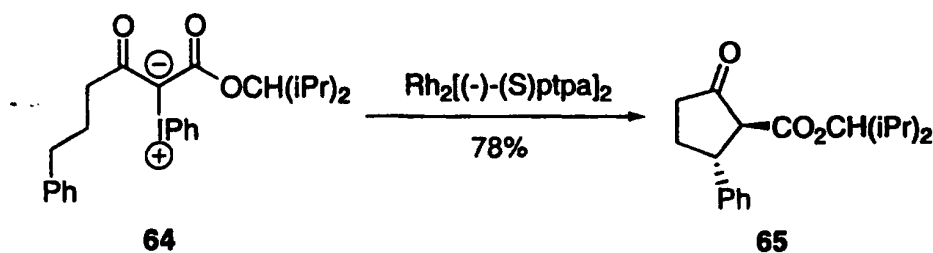
1.3.3.2 Ενδομοριακές αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής

Το μεγαλύτερο ενδιαφέρον των αντιδράσεων των ιωδο υλιδίων βρίσκεται στις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής. Για παράδειγμα, η Rh^{II} -καταλυόμενη αποσύνθεση⁵¹ του ιωδο υλιδίου 62 οδήγησε στον κυκλικό β-κετο εστέρα 63 (Σχήμα 24), με



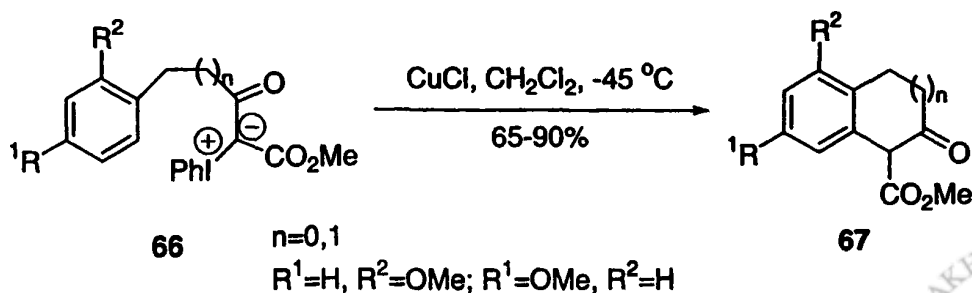
Σχήμα 24

χαμηλότερη όμως απόδοση από ό,τι με τους αντίστοιχους α-διαζω-β-κετο εστέρες. Ανάλογα, η Rh^{II} -καταλυόμενη αποσύνθεση⁵² του ιωδο υλιδίου 64 οδήγησε στο κυκλοπεντανικό παράγωγο 65 με 67% ee (R) στη C-3 θέση (Σχήμα 25). Παρόμοια αποτελέσματα δίνει και η αντίστοιχη διαζωένωση.



Σχήμα 25

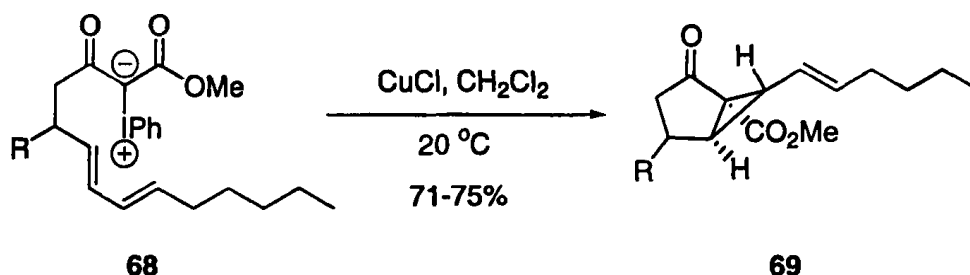
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον υπάρχει για τις μεταλλο-καταλυόμενες αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων. Ο Moriarty και οι συνεργάτες του, βρήκαν ότι η $Cu(I)$ -καταλυόμενη αποσύνθεση



Σχήμα 26

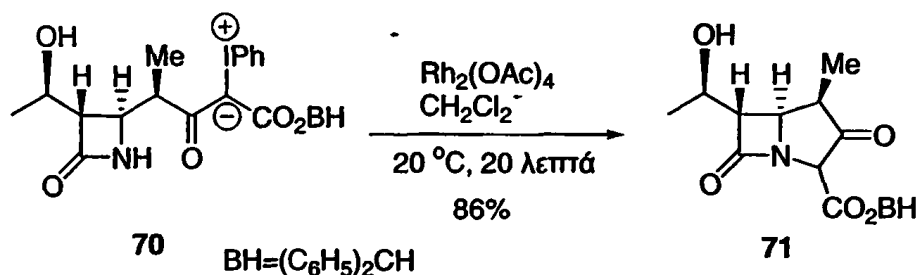


των ιωδο υλιδίων **66** έδωσε τις αντίστοιχες υποκατεστημένες τετραλόνες **67** σε πολύ καλές αποδόσεις (Σχήμα 26).⁵³ Κάτω από τις ίδιες συνθήκες τα ιωδο υλίδια **68**, με μια *regio*- και στερεο-εκλεκτική ενδομοριακή κυκλοπροπανοποίηση δίνουν τα δικυκλικά[3.1.0]εξάνια **69**, ενδιάμεσες ενώσεις της ολικής σύνθεσης των προσταγλανδινών (Σχήμα 27).⁵⁴



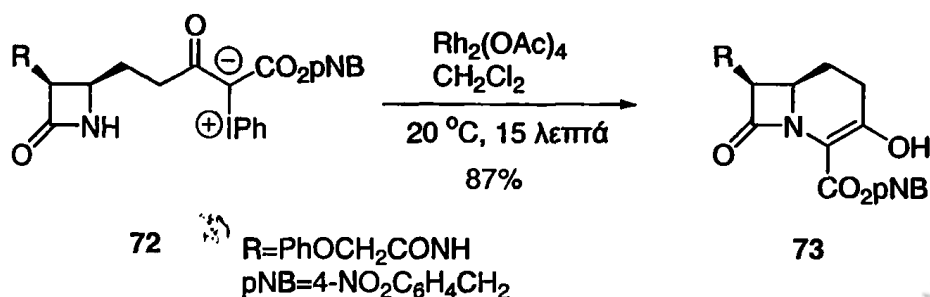
Σχήμα 27

Ο Kume και οι συνεργάτες του ανέφεραν⁵⁵ μια αποτελεσματική και πρακτική μέθοδο για τη σύνθεση του αντιβιοτικού 1β-μεθυλοκαρβαπενεμίου (1β-methylcarbapenem). Η μέθοδος βασίζεται στην κυκλοποίηση του ιωδο υλιδίου **70** προς το δικυκλικό β-κετοεστέρα **71** παρουσία είτε καταλυτικής ποσότητας ροδίου(II) είτε οξέος (Σχήμα 28). Ανάλογα, η



Σχήμα 28

ένωση **73**, ένα σημαντικό ενδιάμεσο για τη σύνθεση αντιβιοτικών κεφαλοσπορίνης,



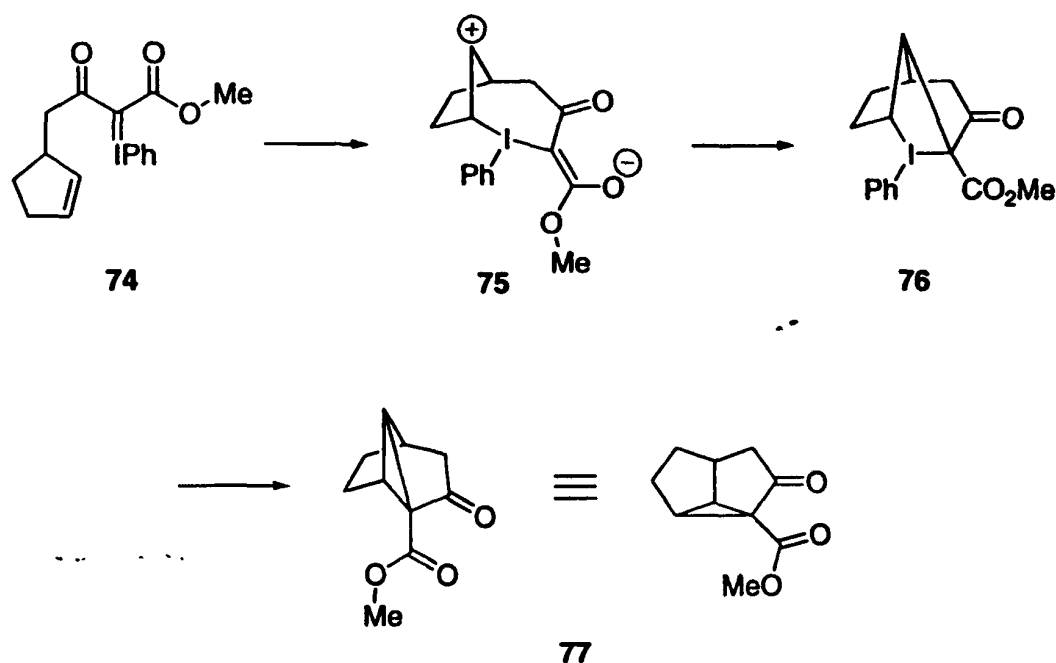
Σχήμα 29



παρασκευάστηκε από την Rh(II) ή με οξέα καταλυόμενη κυκλοποίηση του ιωδο υλιδίου **72** (Σχήμα 29).⁵⁶

1.3.3.3. Μελέτη του Μηχανισμού των Αντιδράσεων Κυκλοπροσθήκης και Παρεμβολής

Ο μηχανισμός της μεταλλο-καταλυόμενης αποσύνθεσης των ιωδο υλιδίων και η εφαρμογή τους στις ασύμμετρες αντιδράσεις έχει ερευνηθεί ιδιαίτερα. Η ομάδα του Moriarty ερεύνησε την ενδομοριακή κυκλοπροπανοποίηση του ιωδο υλιδίου **74** προς την τρικυκλική κετόνη **77** παρουσία CuCl και πρότεινε τον μηχανισμό που φαίνεται στο Σχήμα 30.⁵⁷ Αρχικά,



Σχήμα 30

η ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη του ιωδονιακού κέντρου του υλιδίου στο διπλό δεσμό του κυκλοπεντενικού δακτύλιου έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του διπόλου **75**, το οποίο στη συνέχεια μετατρέπεται στο τρικυκλικό παράγωγο **76**. Η απόσπαση του ιωδοβενζολίου δημιουργεί τελικά την τρικυκλική κετόνη **77**. Η επίδραση του καταλύτη Cu^I στην αντίδραση θεωρήθηκε ότι είναι η μεταφορά ηλεκτρονίου και ο μηχανισμός μέσω καρβενίου ή καρβενοειδούς αποκλείστηκε σε αυτή την περίπτωση.

Στην συνέχεια ο μηχανισμός της μεταλλο-καταλυόμενης αποσύνθεσης των ιωδο υλιδίων ερευνήθηκε από την ομάδα του Müller με χρήση διάφορων χειρόμορφων καταλυτών.⁵⁸ Σύμφωνα με τον παραπάνω μηχανισμό που προτάθηκε από τον Moriarty η

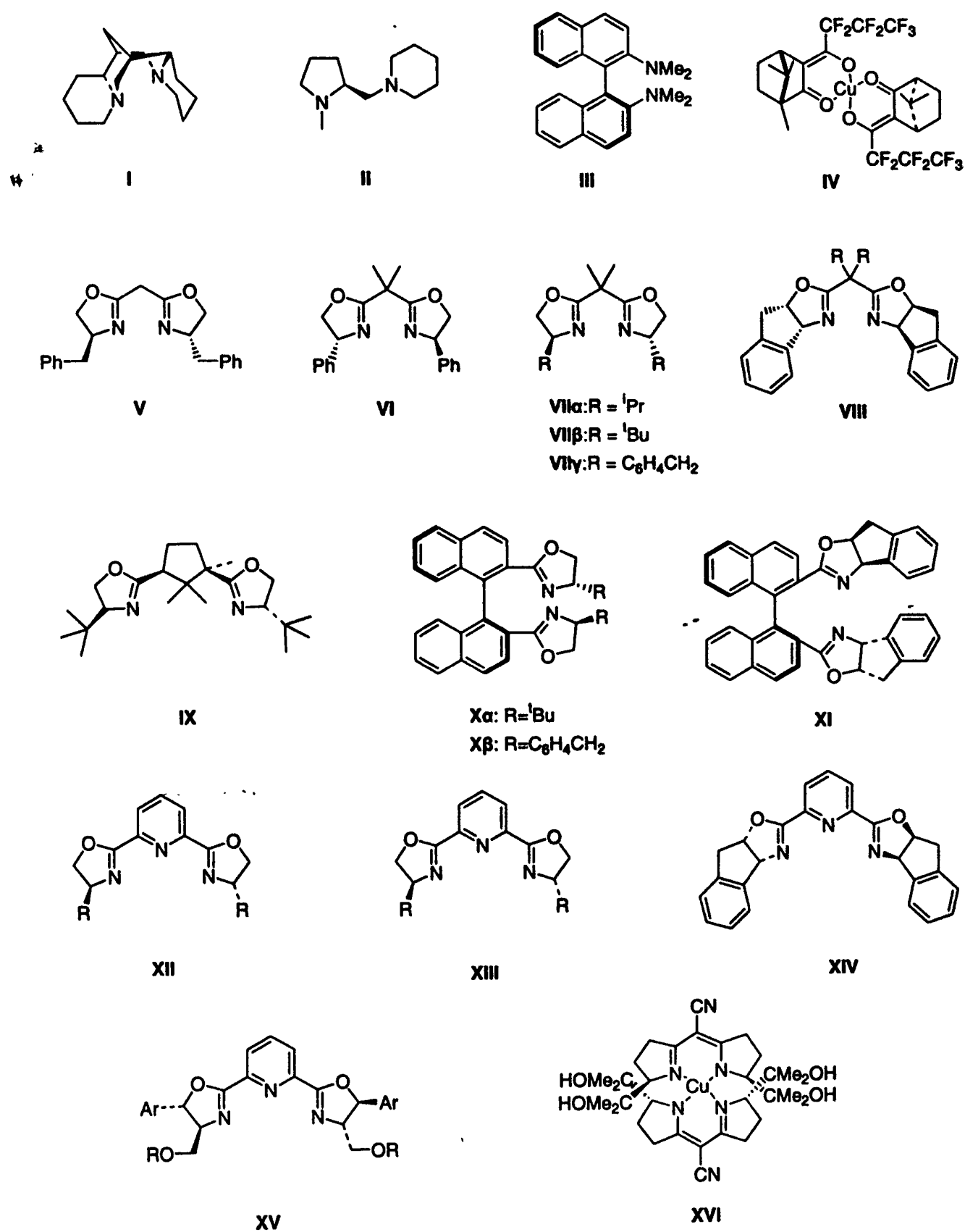
παρουσία του καταλύτη έχει ως αποτέλεσμα μόνο τη μεταφορά ηλεκτρονίου και έτσι η χρήση χειρόμορφων καταλυτών δε θα είχε καμία επίδραση στο προϊόν της αντίδρασης.

Για αυτή την έρευνα, επιλέχθηκαν από τη βιβλιογραφία δύο γνωστοί τύποι Cu-καταλυόμενης ενδομοριακής κυκλοπροπανοποίησης αρχίζοντας από διαζω-μηλονικούς εστέρες και διαζωακετοξικούς εστέρες, και τα αντίστοιχα ιωδο υλίδια σαν πρόδρομες ενώσεις. Η προσπάθειά τους αρχικά βασίστηκε στην επανάληψη της αντίδρασης της διαζω αποσύνθεσης με χρήση μεγάλου αριθμού Cu-καταλυτών σε διάφορες συνθήκες, με σκοπό την επίτευξη όσο το δυνατό υψηλότερης εναντιοεκλεκτικότητας στην αντίδραση. Στη συνέχεια, η αντίδραση θα επαναλαμβανόταν στις ίδιες συνθήκες με τα αντίστοιχα ιωδο υλίδια και η λήψη παρόμοιας εναντιοεκλεκτικότητας θα απέκλειε τον μηχανισμό του Moriarty. Αφού έχει αποδειχθεί⁵⁹ ότι η Cu-καταλυόμενη αποσύνθεση των διαζω ενώσεων λαμβάνει χώρα μέσω καρβενοειδών ενδιάμεσων, τότε οι υψηλές εναντιοεκλεκτικότητες των κυκλοπροπανοποιήσεων των διαζωενώσεων και των αντίστοιχων ιωδο υλιδίων, στις κατάλληλες συνθήκες, θα αναμενόταν να δώσουν ισχυρές αποδείξεις για την προτίμηση πορειών μέσω καρβενοειδών ενδιάμεσων στις Cu-καταλυόμενες αντιδράσεις κυκλοπροπανοποίησης των ιωδο υλιδίων.

Αρχικά μελετήθηκε η ενδομοριακή κυκλοπροπανοποίηση των διαζωενώσεων **79α,β**. Χρησιμοποιήθηκαν διάφοροι χειρόμορφοι υποκαταστάτες, οι οποίοι είναι εμπορικά διαθέσιμοι ή παρασκευάστηκαν (Εικόνα 2) παρουσία (2%) καταλύτη Cu(OTf)₂. Από τα αποτελέσματα φάνηκε ότι όλοι οι υποκαταστάτες που δοκιμάστηκαν ήταν δραστικοί και οι εναντιοεκλεκτικότητες των αντιδράσεων με τους διάφορους καταλύτες διέφεραν αρκετά. Γενικά όμως, η εναντιοεκλεκτικότητα στην αποσύνθεση του *tert*-βουτυλο μηλονικού εστέρα **79α** ήταν υψηλότερη από αυτή του βενζυλο μηλονικού εστέρα **79β**. Οι αποδόσεις κυμαίνονταν σε 21-81% και η υψηλότερη εναντιοεκλεκτικότητα (74%) ήταν με τον καταλύτη **Χα** (Σχήμα 31).

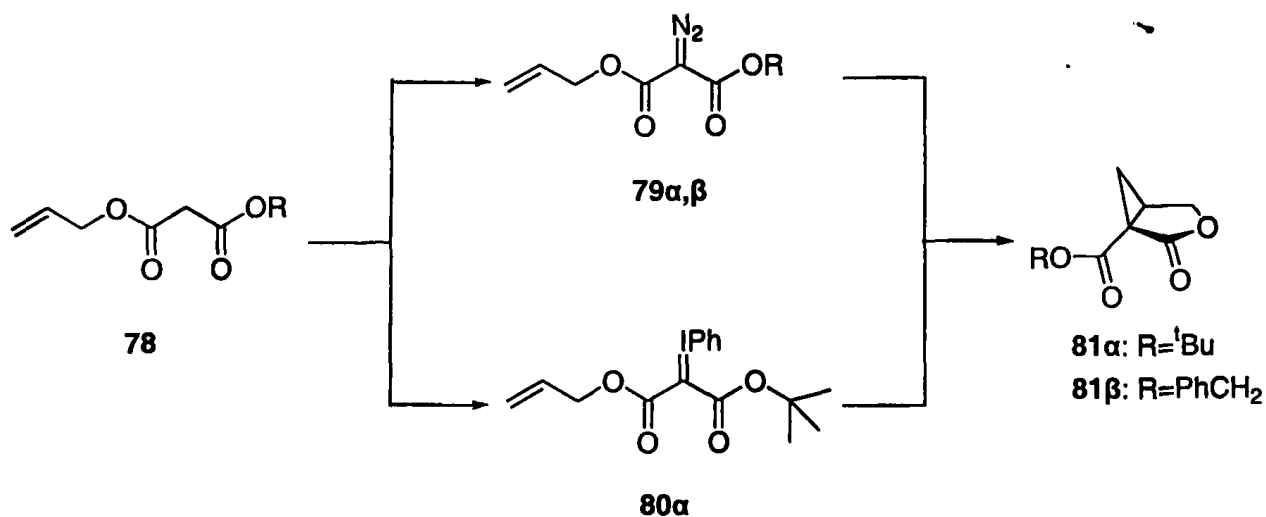
Αφού το *tert*-βουτυλο παράγωγο έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα παρασκευάστηκε το αντίστοιχο υλίδιο **80α**. Η κυκλοπροπανοποίηση του **80α** πραγματοποιήθηκε με μια επιλογή καταλυτών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διαζω αποσύνθεση. Λόγω της αστάθειας του **80α**, οι κυκλοπροπανοποιήσεις δε μπορούσαν να πραγματοποιηθούν κάτω από τις συνθήκες που απαιτούνται για την αποσύνθεση της διαζω ένωσης, και έτσι οι εναντιοεκλεκτικότητες για το **79α** και **80α** με τη χρήση των ίδιων χειρόμορφων υποκαταστατών δεν είναι συγκρίσιμες. Αφού οι αντιδράσεις του **80α** πραγματοποιήθηκαν σε





Εικόνα 1: Διάφοροι χειρόμορφι καταλύτες

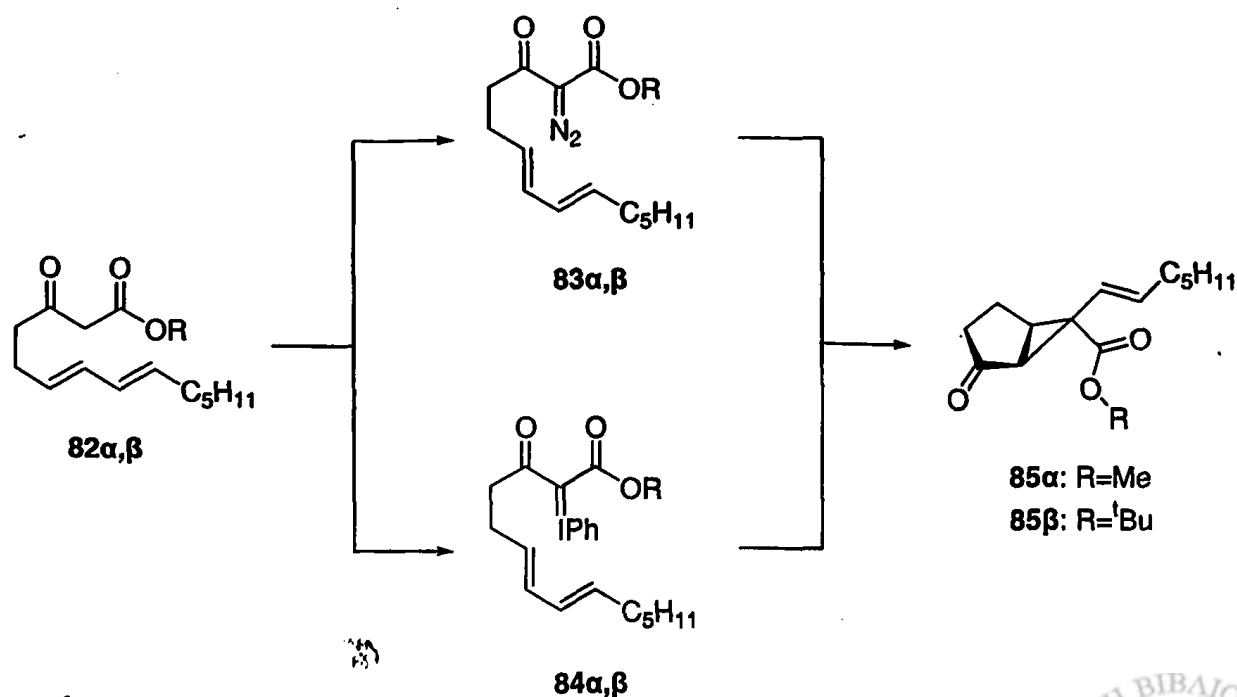




Σχήμα 31

χαμηλότερη θερμοκρασία από εκείνες του **79α**, οι εναντιοεκλεκτικότητες θα αναμενόταν να είναι υψηλότερες με το **80α**, αλλά αυτό δε συνέβη σε όλες τις περιπτώσεις. Η επίτευξη όμως, εναντιοεκλεκτικότητας έως και 45% ee στην κυκλοπροπανοποίηση του **80α** αποδεικνύει, κατά τον Müller, ότι ο καταλύτης επηρεάζει σημαντικά το μηχανισμό της αντίδρασης.

Λόγω της αστάθειας του υλιδίου **80α**, έκριναν κατάλληλη τη χρήση της πρόδρομης ένωσης της προσταγλανδίνης **85**, η οποία είχε συντεθεί στο παρελθόν με την ενδομοριακή



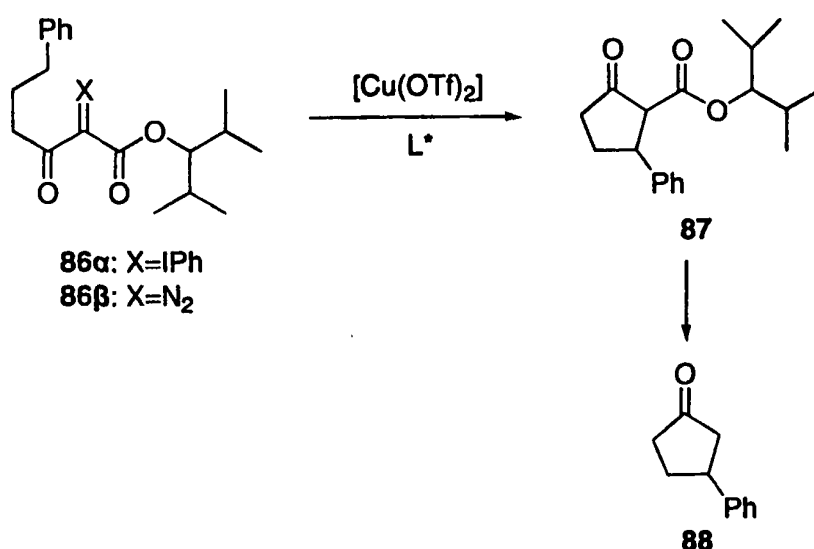
Σχήμα 32



κυκλοπροπανοποίηση των διαζωακετοξικών εστέρων **83α**⁶⁰ και **83β**⁶¹ και του ιωδο υλιδίου **84α**⁶² (Σχήμα 32). Οι διαζοεστέρες **83α,β** θερμάνθηκαν σε βενζόλιο παρουσία $\text{Cu}(\text{acac})_2$ για 24 ώρες⁶⁰ ή σε τολουόλιο (2 ώρες) παρουσία χαλκού⁶¹ για να δώσουν τα κυκλοπροπανικά παράγωγα **85α** και **85β** αντίστοιχα. Η διαζωένωση **83α** δεν ήταν δραστική με τους διάφορους {Cu-[δισ(διυδροοξαζολι-κούς)]} καταλύτες που χρησιμοποιούνται συνήθως. Τα καλύτερα αποτελέσματα έδωσε η χρήση του Cu-καταλύτη **IV**⁶³ (Εικόνα 1). Η αποσύνθεση της διαζωένωσης **83α** έλαβε χώρα σε τολουόλιο στους 110 °C και οδήγησε στη ρακεμική ένωση **85α** με 45% απόδοση. Αντίθετα, το ιωδο υλίδιο **84α** αντιδρά σε μεθυλενοχλωρίδιο, στους 0 °C, με όλους τους καταλύτες για να οδηγήσει στο **85α** σε αποδόσεις 22-63% με υψηλότερη ee το 42%. Με τον περισσότερο παρεμποδισμένο *tert*-βουτυλο εστερικό παράγωγο **84β**, η ee αυξήθηκε στο 68%.

Η λήψη έως και 68% ee στις ενδομοριακές κυκλοπροπανοποιήσεις με τα ιωδο υλίδια δείχνει ότι ο μηχανισμός που προτείνεται από τον Moriarty δεν είναι δυνατό να ισχύει. Τα παραπάνω αποτελέσματα αφήνουν μια υποψία για ένα μηχανισμό μέσω ενός μεταλλο-καρβενοειδούς ενδιάμεσου στην Cu-καταλυόμενη αποσύνθεση των ιωδο υλιδίων, αλλά είναι απαραίτητη η ύπαρξη περισσότερων πειραματικών αποδείξεων.

Ανάλογα αποτελέσματα⁶⁴ αντιδράσεων παρεμβολής βρέθηκαν και για το υλίδιο **86α** και τη διαζωένωση **86β**, η ενδομοριακή κυκλοπροπανοποίηση των οποίων παρουσία $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ και χειρόμορφων καταλυτών οδήγησε στον κετο εστέρα **87**, η περαιτέρω υδρόλυση και αποκαρβοξυλίωση του οποίου έδωσε την κετόνη **88** (Σχήμα 33). Το ίδιο προϊόν



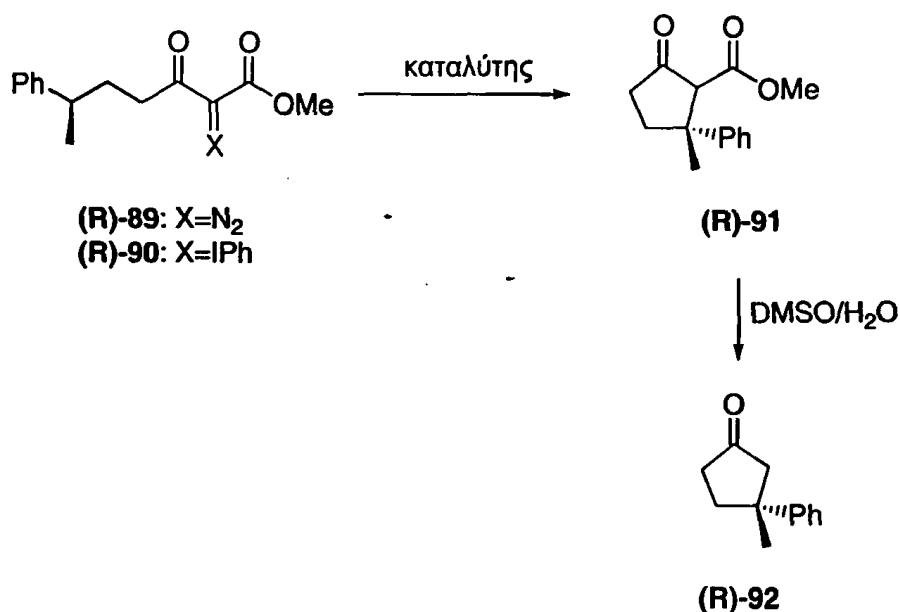
Σχήμα 33



δημιουργήθηκε και από την αντίδραση της διαζωένωσης **86β** αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Ο σχηματισμός εναντιοεκλεκτικών C-H-παρεμβολών με αποσύνθεση του ιωδο υλιδίου **86α** παρουσία χειρόμορφων Cu^I καταλυτών βρίσκεται σε συμφωνία με ένα μηχανισμό που περιλαμβάνει μεταλλο-καρβενοειδή ως ενδιάμεσα, αλλά δεν αποτελεί απόδειξη. Ο μηχανισμός μέσω καρβενοειδών στις αντιδράσεις παρεμβολής απαιτεί διατήρηση της στεreoχημείας στο άτομο άνθρακα που υφίσταται την παρεμβολή και αυτό έχει παρατηρηθεί στις Rh₂(OAc)₄ καταλυόμενες αποσυνθέσεις των α-διαζω-β-κετοεστέρων και α-διαζω-β-κετοσουλφονών.⁶⁵ Έτσι, ερευνήθηκε η στεreoχημεία των Cu^I-καταλυόμενων ενδομοριακών C-H παρεμβολών στο ασύμμετρο κέντρο του διαζωεστέρα (*R*)-**89** και του υλιδίου (*R*)-**90**.

Αρχικά, η ενδομοριακή αντίδραση C-H παρεμβολής της διαζωένωσης (*R*)-**89** και του ιωδο υλιδίου (*R*)-**90** οδήγησε στον β-κετοεστέρα (*R*)-**91**, η περαιτέρω υδρόλυση και αποκαρβοξυλίωση του οποίου έδωσε την κετόνη (*R*)-**92** (Σχήμα 34). Ως καταλύτες



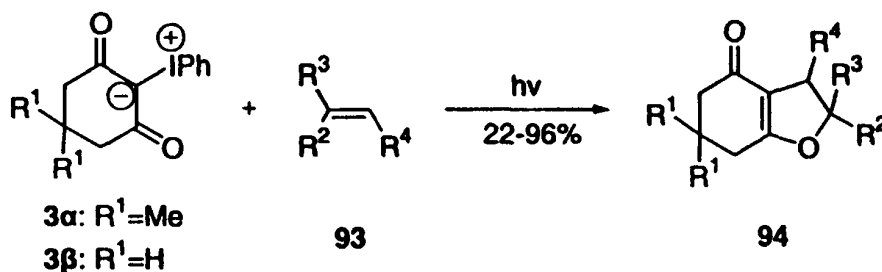
Σχήμα 34

χρησιμοποιήθηκαν το Rh₂(OAc)₄ και ο Cu(hfa)₂. Τόσο στην περίπτωση της διαζωένωσης, όσο και του ιωδο υλιδίου, τα αποτελέσματα, όσον αφορά την απόδοση, με το Rh₂(OAc)₄ ήταν καλύτερα. Σε όλες όμως τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε διατήρηση της στεreoχημείας, γεγονός που αποδεικνύει την ύπαρξη καρβενοειδούς ενδιάμεσου, ενώ η επίτευξη υψηλής εναντιοεκλεκτικότητας (>98%) σε όλες αυτές τις αντιδράσεις δείχνει την ύπαρξη ενός μεταλλο-καρβενοειδούς ενδιάμεσου.



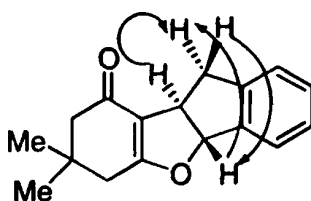
1.3.3.4 Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων με διάφορα αλκένια

Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων με διάφορα αλκένια οδηγούν στα προϊόντα κυκλοπροσθήκης. Οι φωτοχημικές και θερμικές αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των κυκλικών β-δικαρβονυλικών ιωδο υλιδίων **3** έχουν μελετηθεί εκτενώς.⁶⁶ Οι φωτοχημικές αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων **3** με διάφορα αλκένια **93** οδηγούν στη δημιουργία των διυδροφουρανικών παραγώγων **94** με αρκετά καλές αποδόσεις (Σχήμα 35).^{66β,δ} Αυτή η αντίδραση



Σχήμα 35

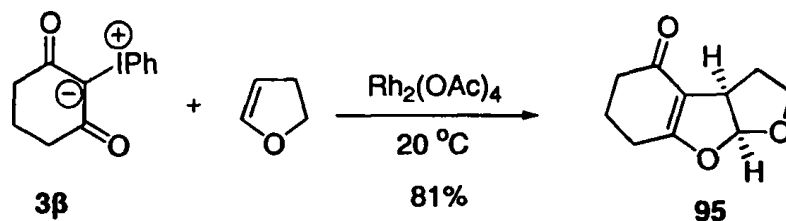
κυκλοπροσθήκης παρουσιάζει υψηλή *regio*- και διαστεreo-εκλεκτικότητα οδηγώντας στην απομόνωση ενός μόνο ισομερούς. Σε αυτό το προϊόν, το κετονικό άτομο οξυγόνου του ιωδο υλιδίου συνδέεται αποκλειστικά με το περισσότερο υποκατεστημένο άτομο άνθρακα του αλκενίου. Η στεreoχημεία του διπλού δεσμού δε διατηρείται στο προϊόν, αφού η στεreoχημεία των διυδροφουρανίων **94** ορίσθηκε ως *E* [βασισμένη στην απουσία σημάτων, μεταξύ των πρωτονίων της γέφυρας, στο φάσμα ROESY του προϊόντος της αντίδρασης του ιωδο υλιδίου **3a** με το ινδένιο (Εικόνα 2)]. Πρόσφατα δημοσιεύτηκαν αντίθετα



Εικόνα 2: Σήματα ROESY του διυδροφουρανικού παραγώγου

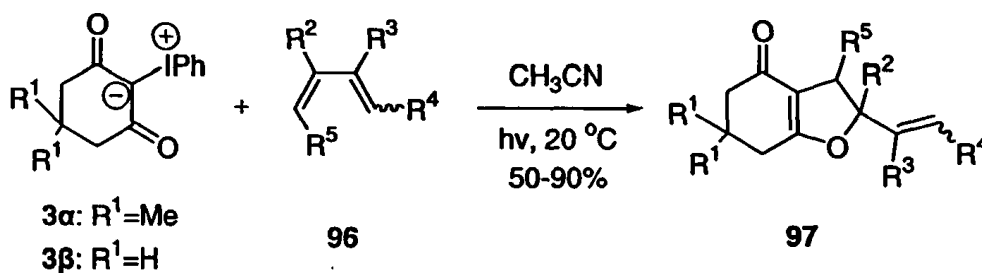
αποτελέσματα, όσον αφορά τη στεreoχημεία, βασισμένα κυρίως στη σταθερά σύζευξης $J = \sim 5.9\text{Hz}$ των πρωτονίων που βρίσκονται στη γέφυρα, για την αντίδραση του ιωδο υλιδίου **3b** με διάφορα αλκένια.^{66ε} Για παράδειγμα, η αντίδραση του **3b** με 2,3-διυδροφουράνιο, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, οδήγησε στο προϊόν

κυκλοπροσθήκης **95** όπου τα υδρογόνα της γέφυρας θεωρούνται ότι βρίσκονται σε *cis*-στεreoχημεία (Σχήμα 35).



Σχήμα 35

Ανάλογα διυδροφουρανικά παράγωγα **97** δημιουργήθηκαν από την αντίδραση των ιωδο υλιδίων **3** με τα υποκατεστημένα 1,3-διένια **96** (Σχήμα 36).^{66γ} Η σειρά δραστηριότητας

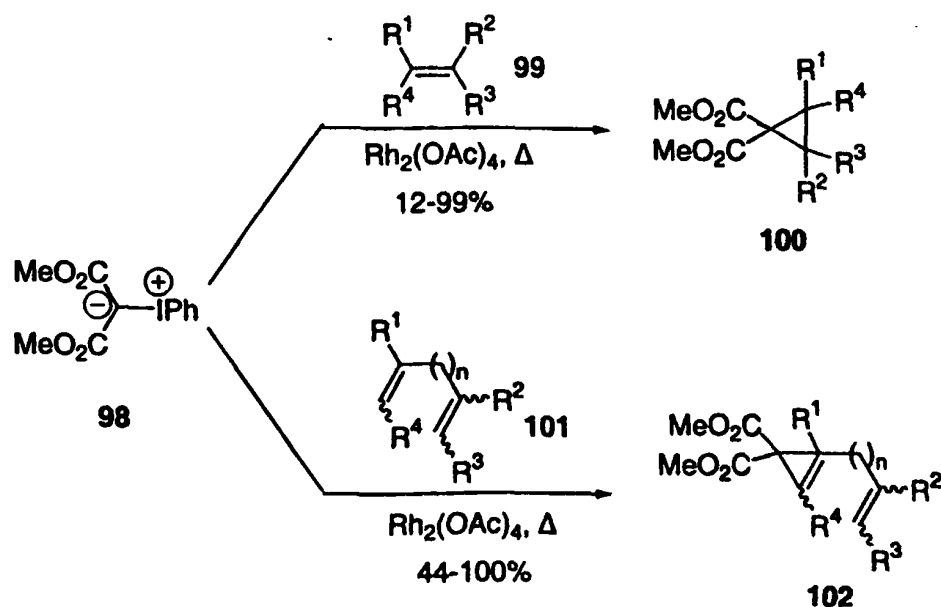


Σχήμα 36

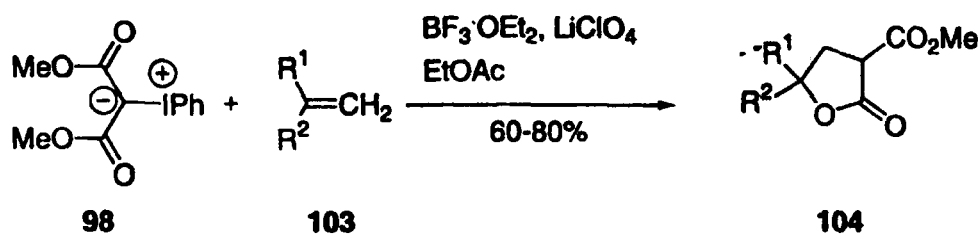
του ιωδο υλιδίου με τα διένια ακολουθεί τη σειρά 1,2-διυποκατεστημένος διπλός δεσμός (1,2- $\Delta\Delta\Delta$) < μονουποκατεστημένος διπλός δεσμός (Μ $\Delta\Delta$) < 1,1-διυποκατεστημένος διπλός δεσμός (1,1- $\Delta\Delta\Delta$). Πιθανότατα, οι Μ $\Delta\Delta$ και οι 1,1- $\Delta\Delta\Delta$ αντιδρούν ταχύτερα από τον 1,2- $\Delta\Delta\Delta$ λόγω έλλειψης στεreoχημικής παρεμπόδισης, ενώ οι 1,1- $\Delta\Delta\Delta$ αντιδρούν ταχύτερα από τους Μ $\Delta\Delta$ αφού ένα δημιουργούμενο τριτοταγές καρβοκατιόν είναι σταθερότερο από το αντίστοιχο δευτεροταγές.

Αντίθετα, το ακυκλο β-διεστερικό ιωδο υλίδιο **98**^{58α,δ} αντέδρασε, θερμικά, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, με διάφορα αλκένια **99** και 1,3-διένια **101** οδηγώντας στα κυκλοπροπανικά παράγωγα **100** και **102**, αντίστοιχα (Σχήμα 37).⁶⁷ Όταν όμως το ιωδο υλίδιο **98** αντέδρασε με διάφορα 1,1-διυποκατεστημένα αλκένια **103**, παρουσία⁶⁸ μίγματος $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ και LiClO_4 οδήγησε απ' ευθείας στις γ-βουτυρολακτόνες **104** σε 60-80% αποδόσεις (Σχήμα 38).



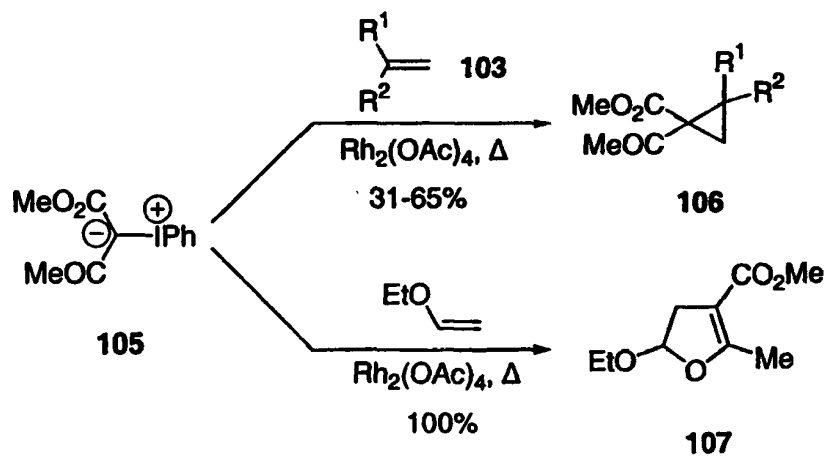


Σχήμα 37



Σχήμα 38

Ιδιαίτερα ενδιαφέρουσες είναι οι αντιδράσεις⁶⁹ του ιωδο υλιδίου 105 με διάφορα 1,1-διυποκατεστημένα αλκένια 103 οι οποίες οδήγησαν στη δημιουργία των κυκλοπροπανικών

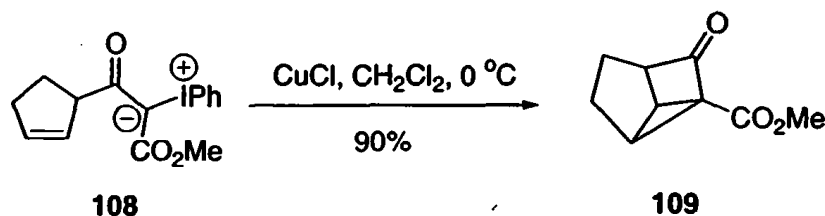


Σχήμα 39



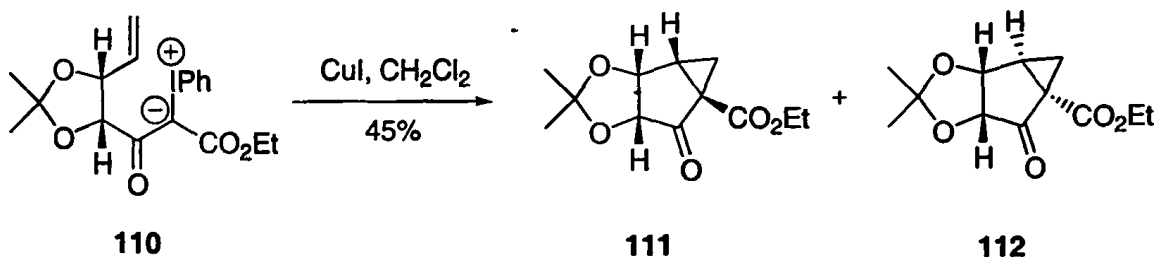
παραγώγων **106**. Όταν όμως το ιωδο υλίδιο **105** αντέδρασε με ένα βινυλοαιθέρα τότε ως αποτέλεσμα ήταν η δημιουργία, ποσοτικά, του διυδροφου-ρανίου **107** (Σχήμα 39), αντί του κυκλοπροπανίου, ένα γεγονός που παρατηρείται και στις αντίστοιχες διαζωενώσεις.

Οι 1,1-αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων μπορούν να λάβουν χώρα και ενδομοριακά. Έτσι, η ενδομοριακή κυκλοπροπανοποίηση^{53,57α,58α} του ιωδο υλιδίου **108** παρουσία CuCl έδωσε τον τρικυκλικό β-κετοεστέρα **109** με 90% απόδοση (Σχήμα 40). Η



Σχήμα 40

εφαρμογή της παραπάνω αντίδρασης με τη χρήση παραγώγων σακχάρων, απεικονίζεται στο Σχήμα 41.⁷⁰ Το ιωδο υλίδιο **110**, παρουσία CuI , κυκλοποιήθηκε για να δώσει τα παράγωγα **111** και **112** με 45% απόδοση σε 1:1.5 αναλογία διαστερεομερών, ενώ ο αντίστοιχος διαζω-β-



Σχήμα 41

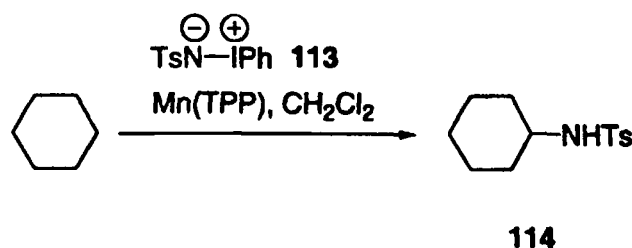
κετοεστέρας κάτω από διαφορετικές συνθήκες αντίδρασης έδωσε τις ενώσεις **111** και **112** με 66% απόδοση σε 4.5:1 αναλογία διαστερεομερών.

1.3.3.5 Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης και παρεμβολής των ιμινο ιωδο υλιδίων

Ανάλογες αντιδράσεις κυκλοποίησης και παρεμβολής δίνουν και τα ιμινο ιωδο υλίδια.⁷¹⁻⁷⁴ Για παράδειγμα η αντίδραση του τοζυλοϊμινο ιωδο υλιδίου **113** με κυκλοεξάνιο παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Mn}(\text{TPP})$ σε αδρανή ατμόσφαιρα, έδωσε το

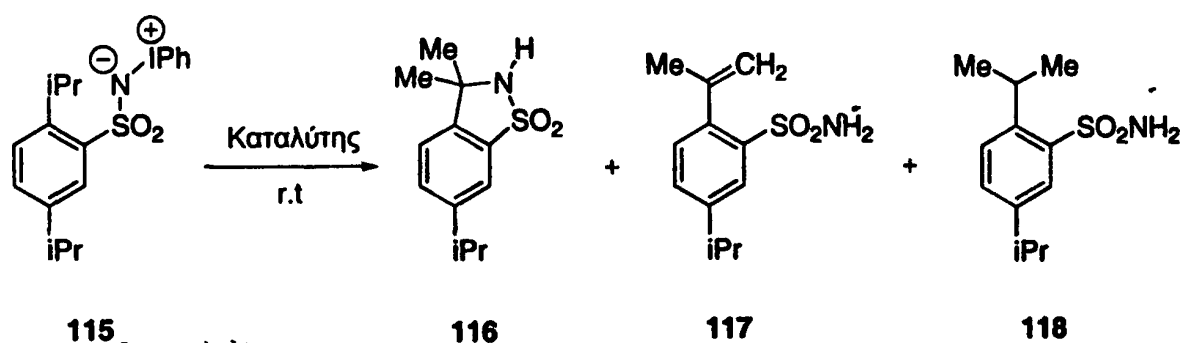


σουλφοναμίδιο **114** σε 14% απόδοση (Σχήμα 42),^{72a} ενώ όταν το ιωδο υλίδιο **115** αναδεύτηκε



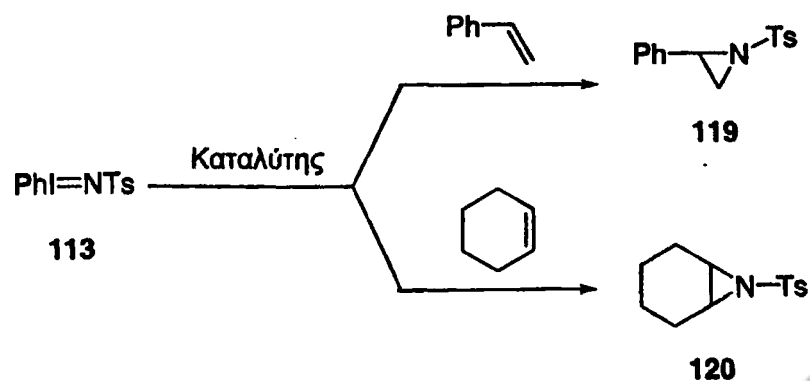
Σχήμα 42

παρουσία διαφόρων καταλυτών σε θερμοκρασία δωματίου, είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μίγματος του προϊόντος προσθήκης **116**, του ακόρεστου σουλφοναμιδίου **117** και του σουλφοναμιδίου **118** (Σχήμα 43).^{72b}



Σχήμα 43

Το τοξυλοϊμινοϊωδο βενζόλιο **113** αντέδρασε με στυρόλιο και κυκλοεξένιο, σε θερμοκρασία δωματίου,⁷³ παρουσία καταλυτικής ποσότητας $[\text{Fe(TPP)(Cl)}]$ ή $[\text{Mn(TPP)(Cl)}]$

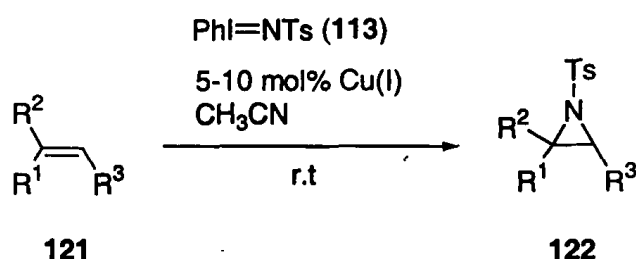


Σχήμα 44



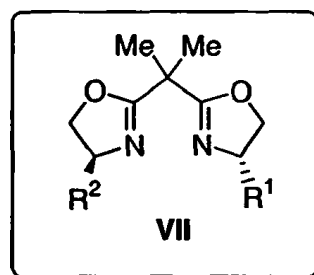
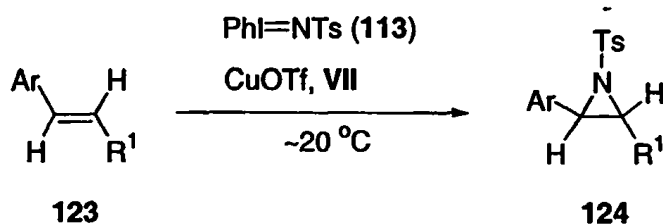
για να οδηγήσει στις N-τοξυλοαζιριδίνες **119** και **120** (Σχήμα 44). Οι δύο αυτές αντιδράσεις χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπο (μοντέλλο) με σκοπό τη μελέτη και εύρεση των καλύτερων αποτελεσμάτων για τη χρήση διαφόρων καταλυτών. Φάνηκε ότι απ' όλους τους καταλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ο Cu(I) και ο Cu(II) ήταν οι ιδανικότεροι, ενώ μερικά οξέα κατά Lewis βρέθηκε ότι καταλύουν αρκετά καλά την αντίδραση.⁷⁴

Η κατεργασία του ιωδο υλιδίου **113** με διάφορα αλκένια **121** παρουσία καταλυτικής ποσότητας Cu(I), έδωσε σε καλές αποδόσεις τις αζιριδίνες **122** (Σχήμα 45). Όλα τα *trans*-1,2-



Σχήμα 45

διϋποκατεστημένα αλκένια **123** έδωσαν τις αντίστοιχες *trans*-2,3-διϋποκατεστημένες αζιριδίνες **124** με καλές αποδόσεις (Σχήμα 46). Αντίθετα, η αντίδραση με *cis*-αλκένια έδωσε

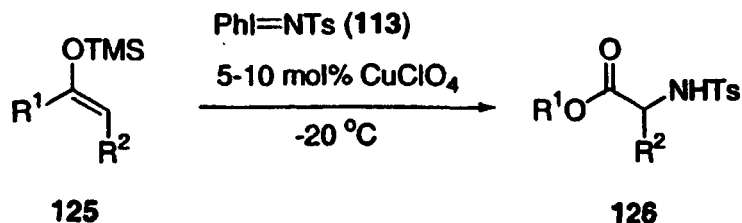


Σχήμα 46

αναλογίες *cis* και *trans* αζιριδινών που εξαρτάται στις περισσότερες περιπτώσεις από τη φύση του καταλύτη χαλκού που χρησιμοποιείται.

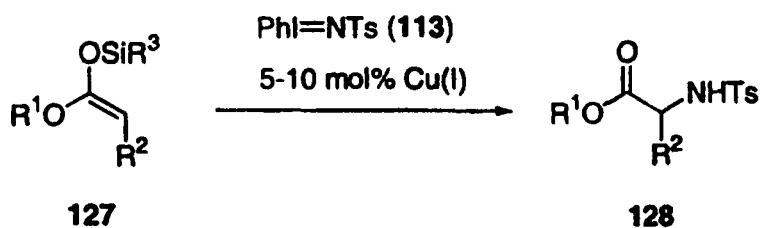
Η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **113** με τους σιλυλοενολοιθέρους **125**, έδωσε απευθείας τις α-αμινο κετόνες **126** με καλές αποδόσεις, πιθανότατα μέσω των αρχικά σχηματιζόμενων ασταθών αζιριδινών (Σχήμα 47).⁷³ Ανάλογα, η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **113** με τις





Σχήμα 47

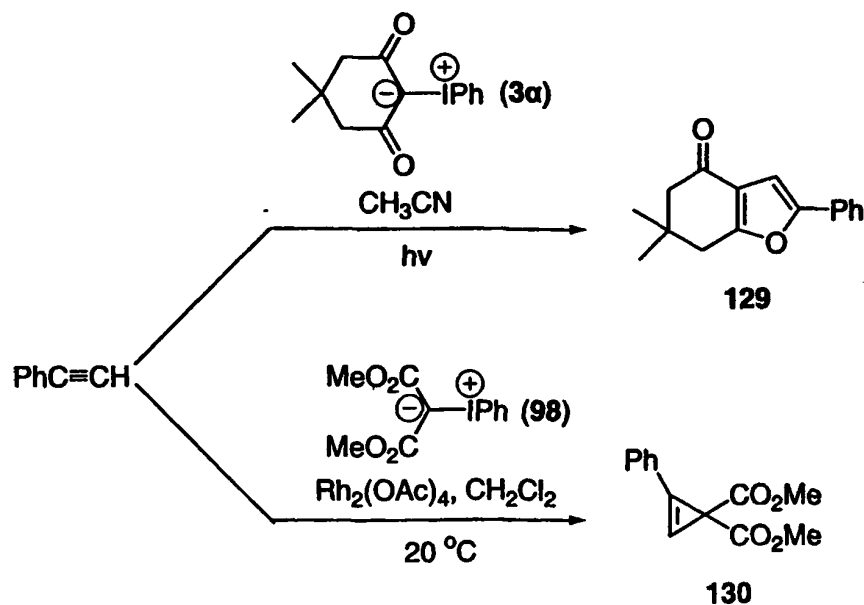
ακετάλες 127, οδήγησε στους α-αμινο εστέρες 128 με μέτριες αποδόσεις (Σχήμα 48).



Σχήμα 48

1.3.3.6. Αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων -με διάφορα αλκινία και νιτρίλια

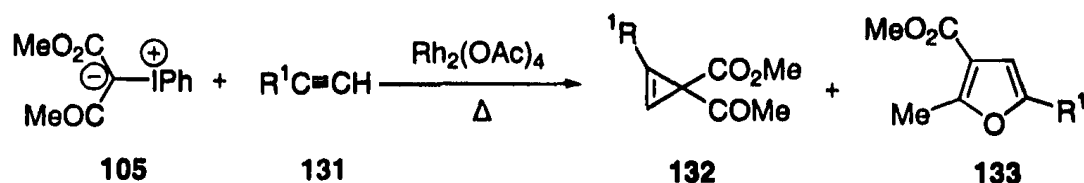
Παρόμοια αντιδρούν τα ιωδο υλίδια και με διάφορα αλκινία. Έτσι, τα ιωδο υλίδια 3α και 98 αντέδρασαν με το φαινυλοακετυλένιο για να οδηγήσουν στο φουρανικό παράγωγο 129⁷⁵ και στο κυκλοπροπένιο 130,^{58a} αντίστοιχα (Σχήμα 49). Τα ιωδο υλίδια 3α και 98



Σχήμα 49

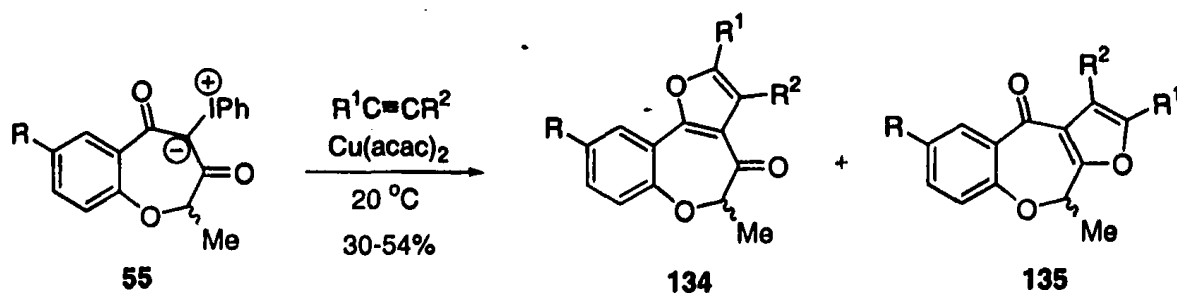


αντέδρασαν και με άλλα αλκίνια, θερμικά, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $Rh_2(OAc)_4$ για να οδηγήσουν στα φουρανικά παράγωγα^{66δ} και στα κυκλοπροπενικά παράγωγα.⁶⁹ Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε το ιωδο υλίδιο **105**, του οποίου η θερμική (Rh^{II} -καταλυόμενη) αντίδραση⁶⁹ με διάφορα μονο-υποκατεστημένα αλκίνια **131** οδήγησε στα κυκλοπροπένια **132**, ενώ στην περίπτωση του φαινυλοακετυλενίου απομονώθηκε, ως παραπροϊόν και το φουράνιο **133** σε 29% απόδοση (Σχήμα 50).



Σχήμα 50

Η αντίδραση⁴⁸ των ιωδο υλιδίων **55** με διάφορα αλκίνια, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικών ποσοτήτων $Cu(acac)_2$, οδήγησε στα αντίστοιχα φουράνια **134** και **135** με μέτριες αποδόσεις (Σχήμα 51). Η αντίδραση αυτή δείχνει κάποια *regio*-εκλεκτικότητα,



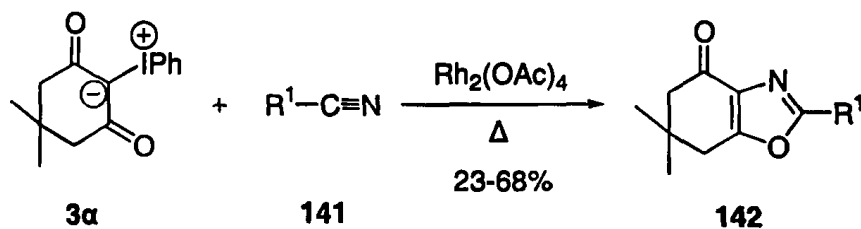
Σχήμα 51

μόνο τα ισομερή **134** απομονώθηκαν, ενώ τα ισομερή **135** ανιχνεύθηκαν αλλά δεν απομονώθηκαν.

Η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **7** με μονο-υποκατεστημένα αλκίνια παρουσία $Cu(acac)_2$ έδωσε⁴⁷ τα φουράνια **136** με μέτριες αποδόσεις, ενώ η αντίδραση με το διφαινυλοακετυλένιο έδωσε το μη-αναμενόμενο σπειρο-ινδένιο **137** με 14% απόδοση (Σχήμα 52). Τα αντίστοιχα βενζο[*b*]φουράνια **139** δημιουργήθηκαν,^{49,76} όταν ένα αιώρημα των

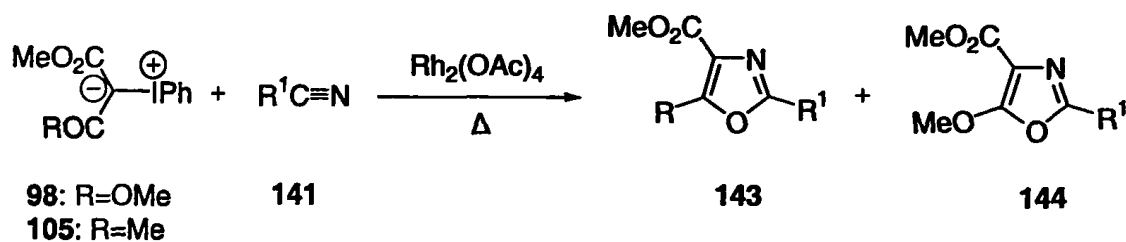


αντίδραση του ιωδο υλιδίου **3a** με διάφορα νιτρίλια **141** μελετήθηκε παραιτέρω⁶⁶ για να οδηγήσει στα διάφορα παράγωγα οξαζολίων **142** (Σχήμα 55), ενώ τα ανάλογα 1,3-οξαζόλια



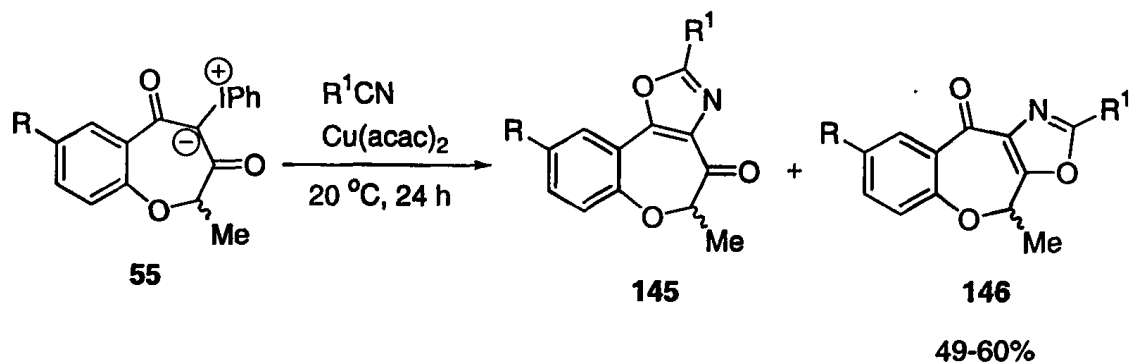
Σχήμα 55

143 και **144** δημιουργήθηκαν και από την θερμική αντίδραση,⁶⁹ παρουσία $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, των ιωδο υλιδίων **98** και **105** με διάφορα νιτρίλια **141** (Σχήμα 56).



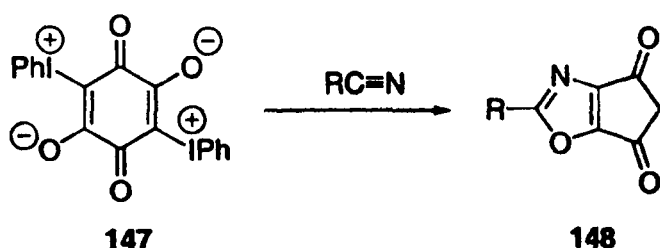
Σχήμα 56

Τα ιωδο υλίδια **55** αντιδρούν⁴⁸ πιο αργά, σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία $\text{Cu}(\text{acac})_2$ για να οδηγήσουν στα αντίστοιχα οξαζόλια **145** και **146**, με μέτριες αποδόσεις (Σχήμα 57). Και σε αυτή την περίπτωση, η αντίδραση των ιωδο υλιδίων **55**



Σχήμα 57

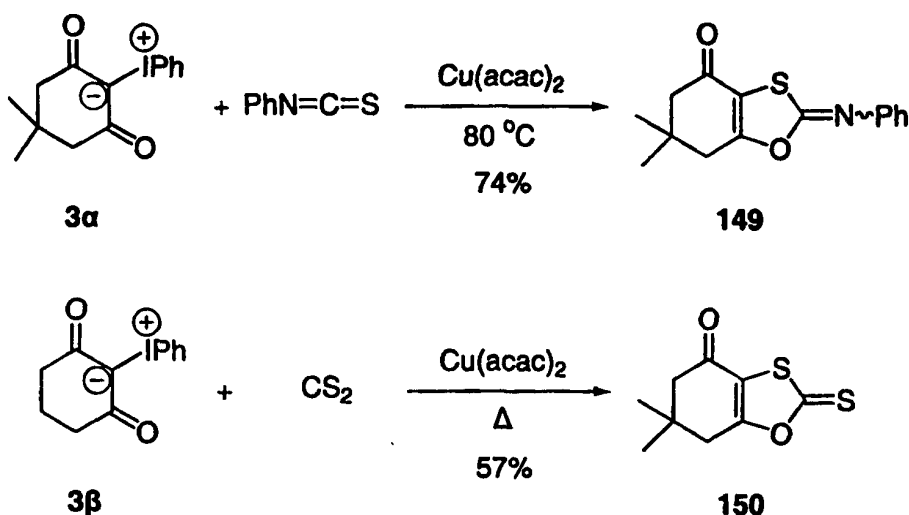
δείχνει υψηλή *regio*-εκλεκτικότητα, αφού μόνο τα οξαζόλια 146 απομονώθηκαν, ενώ τα οξαζόλια 145 ανιχνεύτηκαν στο μίγμα της αντίδρασης. Ανάλογα οξαζολικά παράγωγα 148 δημιουργήθηκαν,⁴⁶ με πολύ μικρές αποδόσεις, και από την αντίδραση του διπλού ιωδο υλιδίου 147 με διάφορα νιτρίλια (Σχήμα 58).



Σχήμα 58

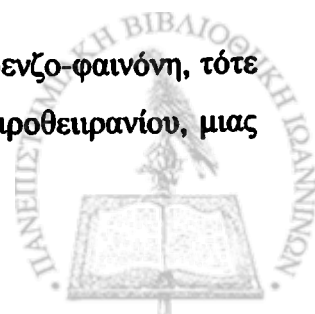
1.3.3.7 Άλλες αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων

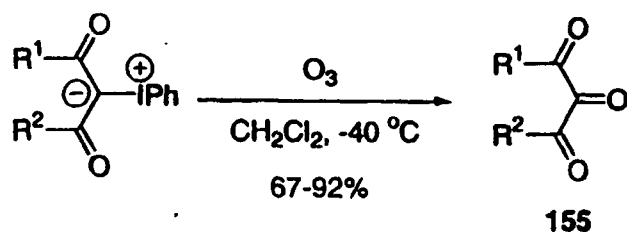
Τα ιωδο υλίδια αντιδρούν με διάφορες θειοκαρβονυλικές ενώσεις οδηγώντας στις περισσότερες περιπτώσεις στα αντίστοιχα 1,3-οξαθειόλια. Έτσι, το ιωδο υλίδιο 3α αντέδρασε^{66α} με το ισοθειοκυανικό φαινυλεστέρα για να δώσει το 1,3-οξαθειόλιο 149 και ανάλογα το ιωδο υλίδιο 3β αντέδρασε^{66β} με διθειάνθρακα για να δώσει το 1,3-οξαθειόλιο 150 (Σχήμα 59).



Σχήμα 59

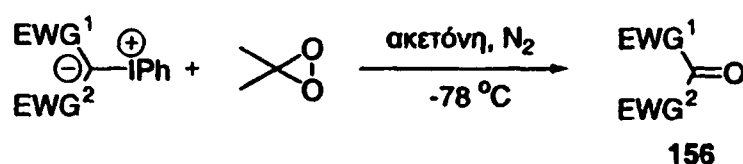
Όταν όμως τα ιωδο υλίδια 3 αντέδρασαν με τη π,π'-διμεθοξυθειοβενζο-φαινόνη, τότε τα αλκένια 151 δημιουργήθηκαν (Σχήμα 60), πιθανότατα μέσω ενός σπειροθειρανίου, μιας





Σχήμα 62

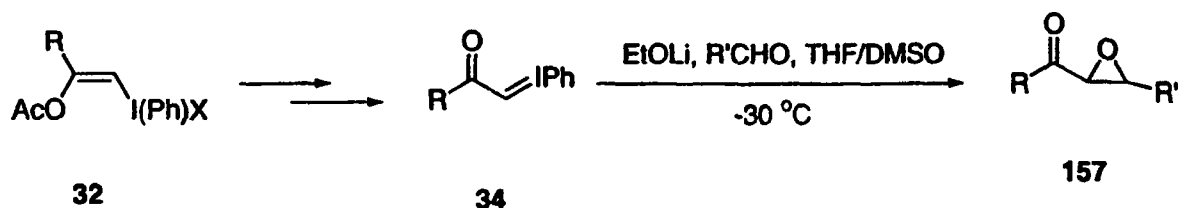
υλιδίων με διμεθυλοδιοξυράνιο οδηγεί⁷⁷ στη δημιουργία των ασταθών κετονών 156 που φέρουν δύο υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων, οι οποίες δεν απομονώνονται αλλά χρησιμοποιούνται αμέσως (Σχήμα 63).



Σχήμα 63

1.3.3.8. Αντιδράσεις των μονο-υποκατεστημένων ιωδο υλιδίων

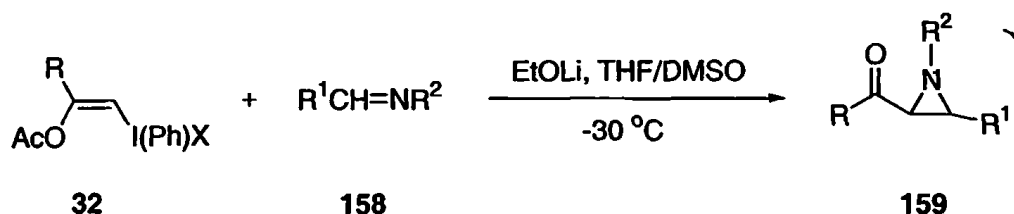
Το μονοϋποκατεστημένο ιωδο υλίδιο 34, το οποίο δημιουργείται *in situ* όπως προαναφέρθηκε από τα ιωδωνιακά άλατα 32, αντιδρά με αλδεύδες σε THF-DMSO στους -30°C για να δώσει τις α,β-εποξυκετόνες 157 (Σχήμα 64), με επικρατέστερη τη δημιουργία



Σχήμα 64

των *trans*-ισομερών. Ένα διάγραμμα Hammett με τις σταθερές σ των υποκαταστατών, έδωσε ως σταθερά αντίδρασης $\rho = 2.95$ ($r = 1.00$), ένα γεγονός που αποδεικνύει ότι το μονοκαρβονυλο ιωδο υλίδιο 34 είναι σχετικά πυρηνόφιλο.^{40a}

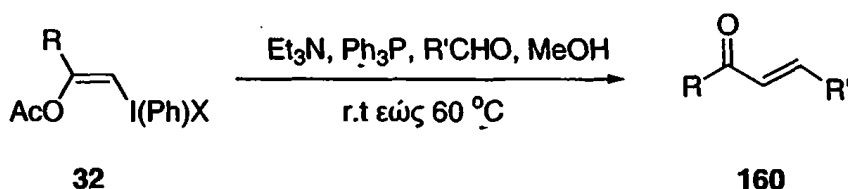
Μια άλλη αντίδραση των μονοκαρβονυλο ιωδο υλιδίων, είναι αυτή με διάφορες ιμίνες 158 που οδηγεί στις 2-ακυλοαζιριδίνες 159 με καλές αποδόσεις (Σχήμα 65). Η στερεοχημεία



Σχήμα 65

του προϊόντος αυτής της αντίδρασης δημιουργίας αζιριδινών, εξαρτάται τόσο από τις δραστικές ομάδες των ιμινών όσο και από το διαλύτη της αντίδρασης. Για παράδειγμα, η αντίδραση με τις N-(2,4,6-τριμεθυλοβενζυλοσουλφονυλο)ιμίνες οδηγεί σε *cis*-αζιριδίνες ως τα κύρια προϊόντα, ενώ αυτή των N-βενζυλοϊμινών οδηγεί αποκλειστικά στα *trans*-ισομερή των αζιριδινών.^{40β,γ}

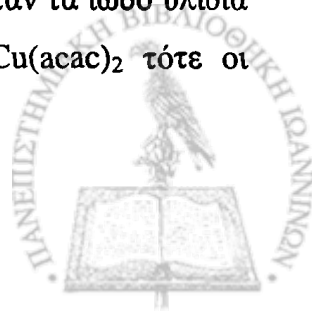
Η κατεργασία των ιωδονιακών αλάτων **32** με τριαιθυλαμίνη σε μεθανόλη παρουσία τριφαινυλοφωσφίνης και αλδευδών οδηγεί σε προϊόν αντίδρασης Wittig (Σχήμα 66), η οποία περιλαμβάνει «τα ενδιάμεσα» των μονοκαρβονυλο ιωδο υλιδίων **34** και στη συνέχεια τη μετατροπή τους στα αντίστοιχα υλίδια του φωσφόρου με την *in situ* αντίδραση με Ph_3P .^{40δ}

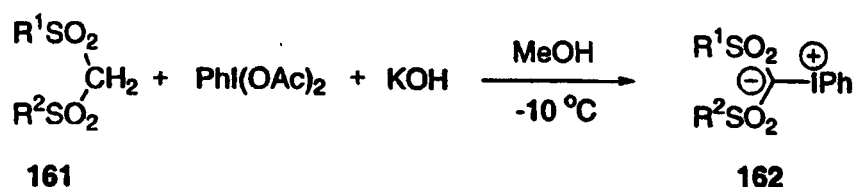


Σχήμα 66

1.3.4. Ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών

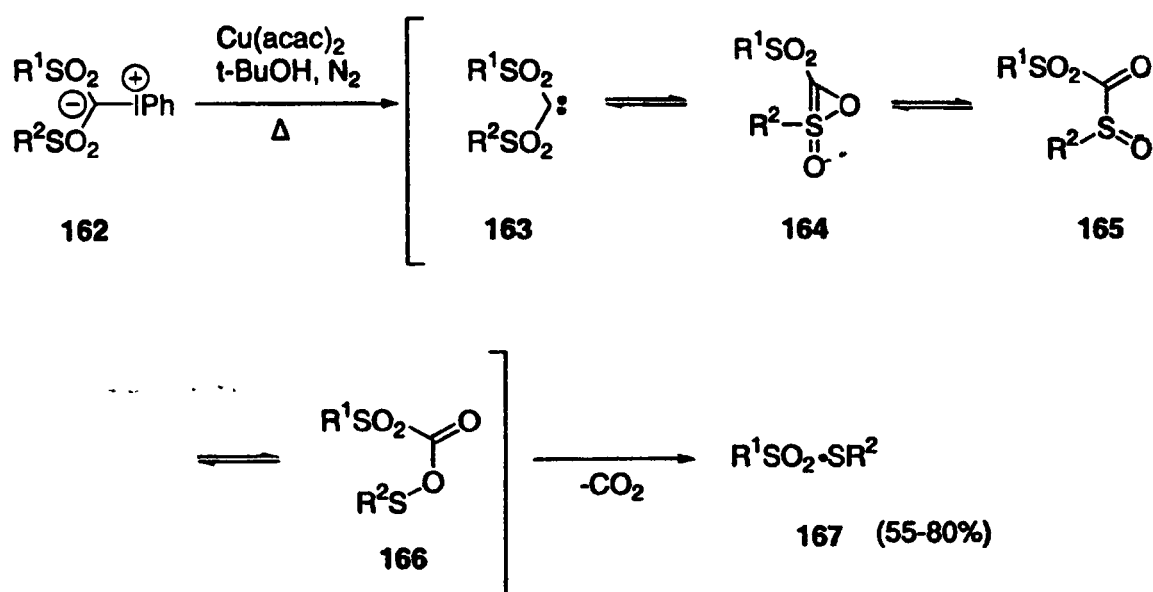
Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκαν οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών. Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών παρασκευάστηκαν για πρώτη φορά πριν από 15 περίπου χρόνια και η δραστικότητά τους έχει μελετηθεί αρκετά.⁷⁸ Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών **162** παρασκευάζονται, κατά τη γενική μέθοδο των Schank και Lick, με κατεργασία $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ και KOH των αντίστοιχων β-δισουλφονών **161** (Σχήμα 67).^{78γ} Βρέθηκε ότι όταν τα δις(σουλφονυλο)ιωδο υλίδια **162** βράζονται σε διάφορους διαλύτες, αποσυντίθενται στις αντίστοιχες β-δισουλφόνες και ιωδοβενζόλιο. Αλλά, όταν τα ιωδο υλίδια **162** βράζονται σε *tert*-βουτανόλη, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Cu}(\text{acac})_2$ τότε οι





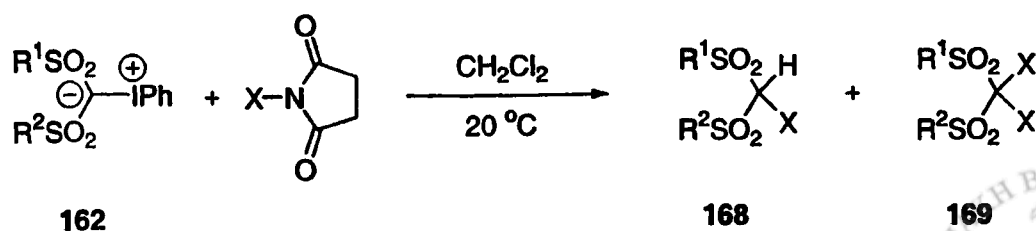
Σχήμα 67

θειεστέρες 167 δημιουργούνται με ταυτόχρονη έκλυση διοξειδίου του άνθρακα (Σχήμα 68).^{78α-γ} Προτάθηκε ότι τα υλίδια αποσυντίθενται στα αντίστοιχα καρβένια (ή καρβενοειδή) 163 τα οποία οδηγούν στους θειεστέρες 167 μέσω ενός πολύπλοκου μηχανισμού. Ανάλογα, προϊόντα έδωσαν και οι αντίστοιχες δις(σουλφονυλο)διαζω- ενώσεις μέσω ενός παρόμοιου μηχανισμού.⁷⁹



Σχήμα 68

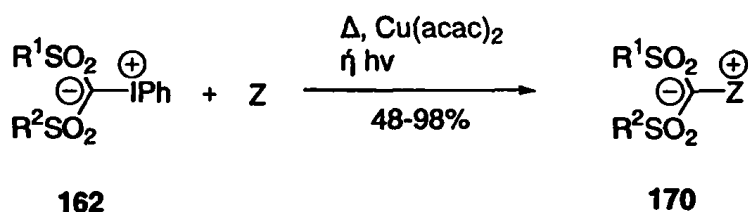
Τα ιωδο υλίδια 162 αντιδρούν^{78ε} με N-αλογονοσουλκινιμίδια για να δώσουν τα



Σχήμα 69

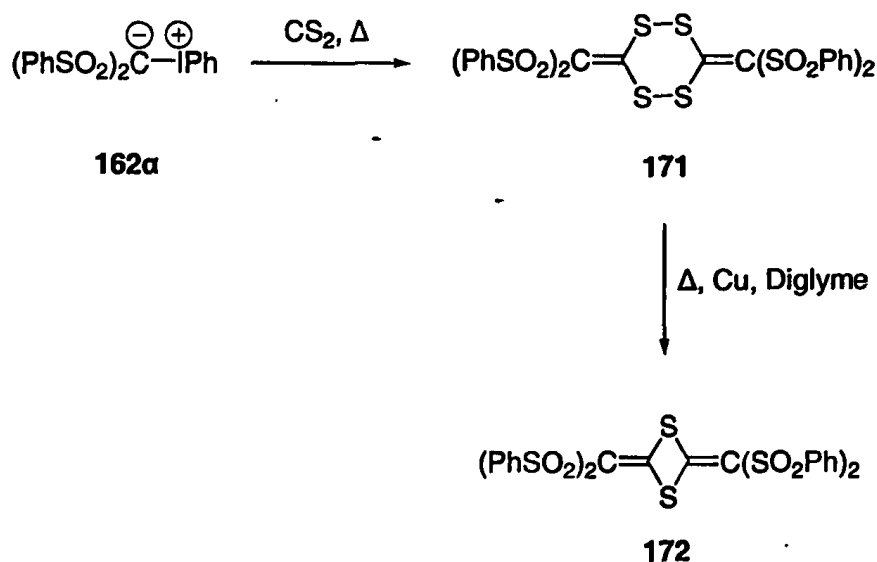


δισ(φαινυλοσουλφονυλο)αλογονο μεθάνια **168** και τα δισ(αλογονο)δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνια **169** (Σχήμα 69). Ανάλογα, τα ιωδο υλίδια **162** αντιδρούν θερμικά, παρουσία $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ή φωτοχημικά, με διάφορα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, και οδηγούν^{78στ} στα νέα υλίδια **170** μερικά από τα οποία είναι πολύ δύσκολο να παρασκευαστούν με άλλον τρόπο (Σχήμα 70).⁸⁰



Σχήμα 70

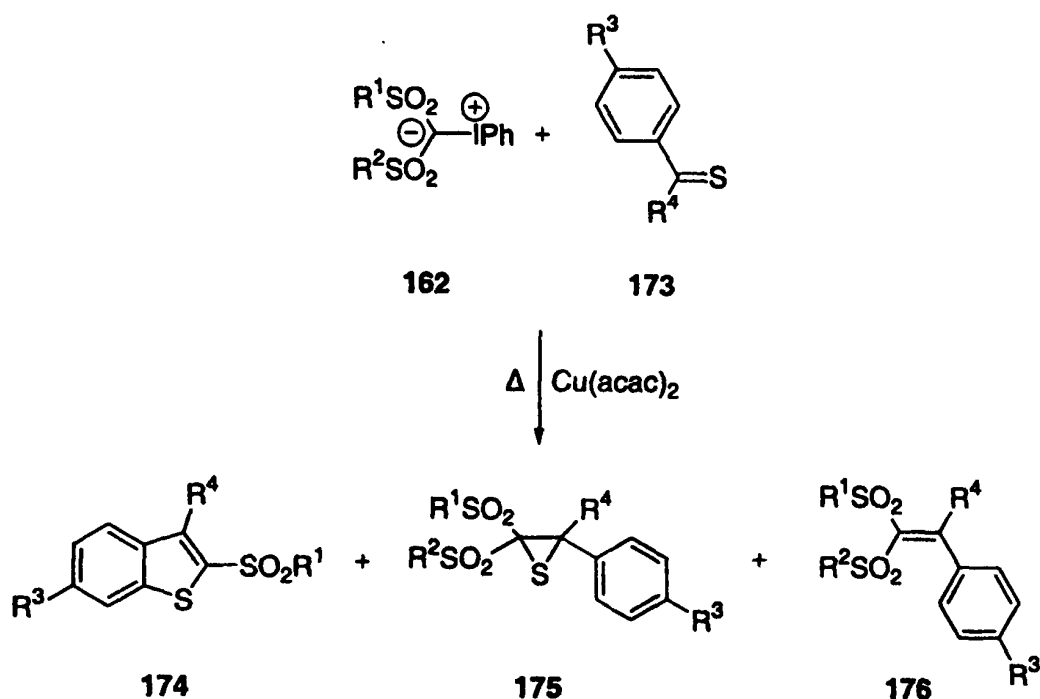
Όταν το ιωδο υλίδιο **162a** βράζεται^{78β} σε διθειάνθρακα, τότε το τετραθειάνιο **171** δημιουργείται σε 30% απόδοση. Η θέρμανση του προϊόντος αυτού σε διγλύμη οδήγησε στο διθειακετάνιο **172** (Σχήμα 71). Ένα τελείως διαφορετικό προϊόν απομονώθηκε^{78γ,η} όταν τα



Σχήμα 71

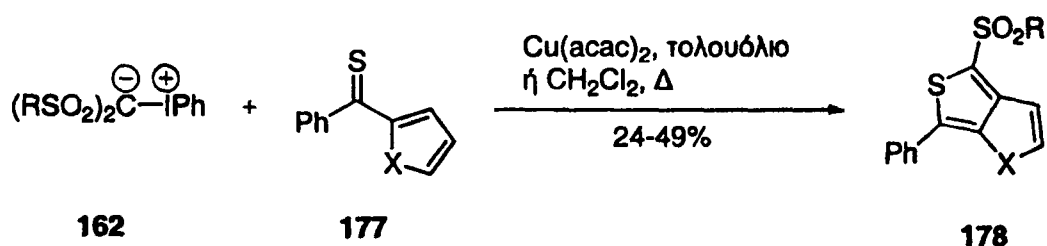
ιωδο υλίδια **162** αντέδρασαν με διάφορες θειοβενζοφαινόνες **173**. Σε αυτή την περίπτωση τα βενζο[b]θειοφαίνια **174** ήταν τα κύρια προϊόντα μαζί με τα 1,1-δισ(σουλφονυλο)θειυράνια **175** και τις ακόρεστες δισουλφόνες **176** (Σχήμα 72). Πρόσφατα, μια άλλη ερευνητική ομάδα απέδειξε ότι τα προϊόντα της αντίδρασης είναι τα βενζο[c]θειοφαίνια και όχι τα





Σχήμα 72

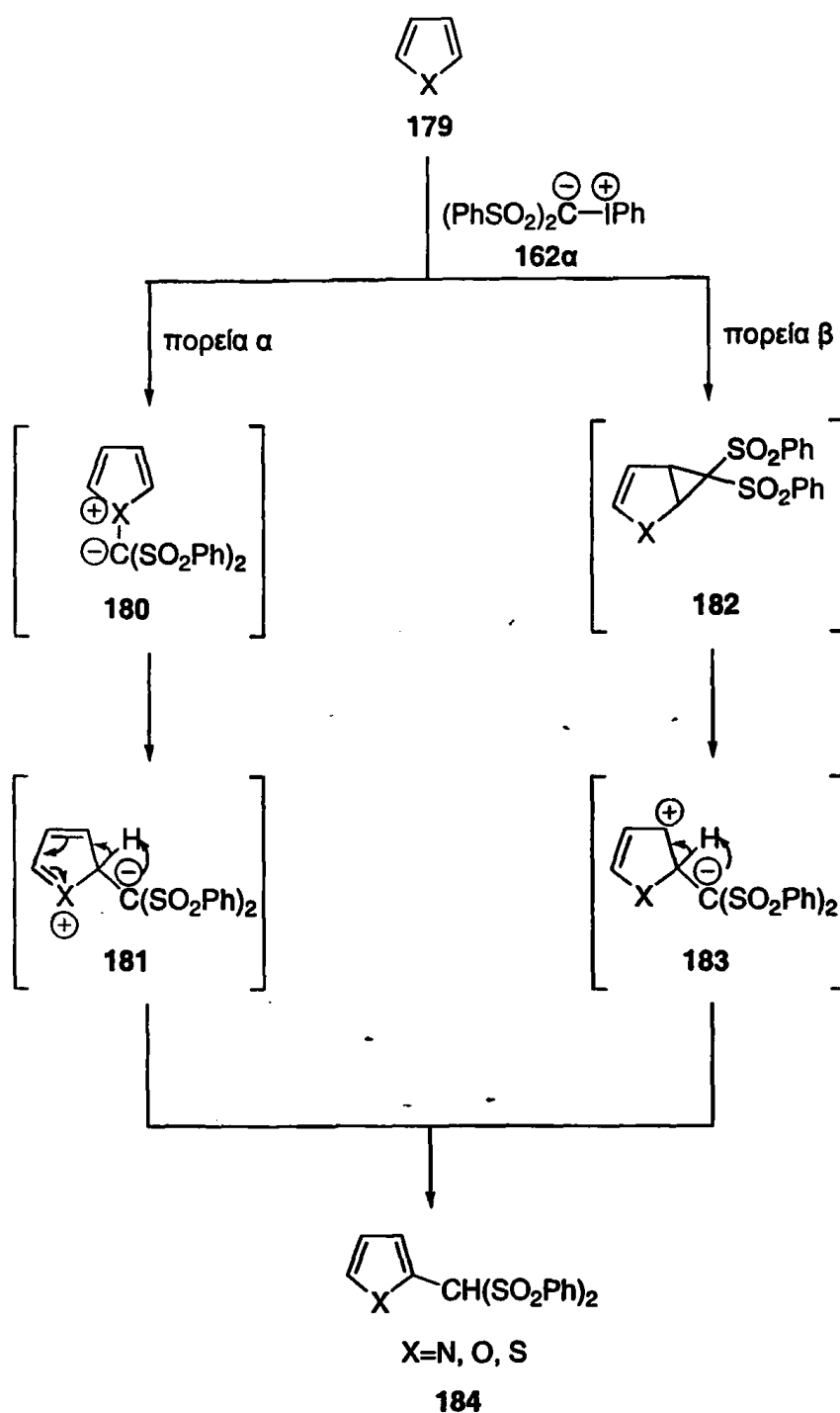
βενζο[b]θειοφαίνια.^{78α,ζ} Η εφαρμογή αυτής της αντίδρασης βρίσκεται στη σύνθεση των ετεροκυκλικών[c]θειοφαινίων 178 τα οποία μπορούν να προέλθουν από τη θερμική αντίδραση των ιωδο υλιδίων 162 με διάφορες ετεροκυκλικές φαινυλοθειοκετόνες 177 (Σχήμα 73).^{78ι}



Σχήμα 73

Το ιωδο υλίδιο 162α αντιδρά^{78ζ} με διάφορα αρωματικά συστήματα είτε παρουσία $\text{Cu}(\text{acac})_2$ σε ατμόσφαιρα αζώτου, είτε με ακτινοβολήση στον κατάλληλο διαλύτη για να δώσει τα 2-υποκατεστημένα παράγωγα 184 (Σχήμα 74). Η δημιουργία των 1,1-δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο παραγώγων προτάθηκε ότι χωρεί διαμέσου της δημιουργίας του αντίστοιχου καρβενίου από το ιωδο υλίδιο, είτε θερμικά ($\text{Cu}(\text{acac})_2$) είτε φωτοχημικά, το οποίο υλίδιο στη συνέχεια μπορεί να αντιδράσει με τις ετεροκυκλικές ενώσεις με δυο



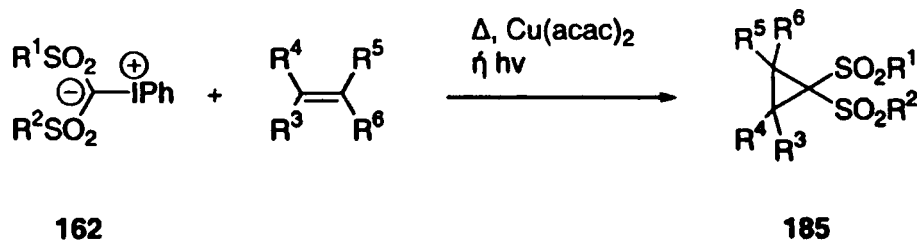


Σχήμα 74

διαφορετικούς τρόπους. Είτε το καρβένιο (ή καρβενοειδές) παγιδεύεται από το ετεροάτομο για να δημιουργήσει το νέο υλίδιο **180** [πορεία α] το οποίο ακολουθούμενο από μια μετάθεση Stevens και μια 1,2-μετάθεση υδρογόνου οδηγεί στις ενώσεις **184**, είτε το καρβένιο (ή καρβενοειδές) κυκλοπροστίθεται στο διπλό δεσμό [πορεία β] για να δώσει το μη σταθερό πολυυποκατεστημένο κυκλοπροπάνιο **182**. Η περαιτέρω διάνοιξη του δακτυλίου και η 1,2-μετάθεση υδρογόνου οδηγεί στις ενώσεις **184**.

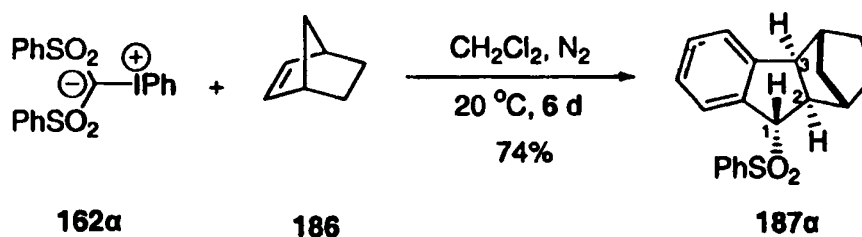


Τα δις(σουλφονυλο)ιωδο υλίδια **162** αντιδρούν,⁷⁸⁶ είτε θερμικά παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Cu}(\text{acac})_2$ ή με ακτινοβόληση, με διάφορα αλκένια και οδηγούν, πιθανότατα μέσω της δημιουργίας καρβενίων ή καρβενοειδών, στα αντίστοιχα κυκλοπροπάνια **185** (Σχήμα 75).

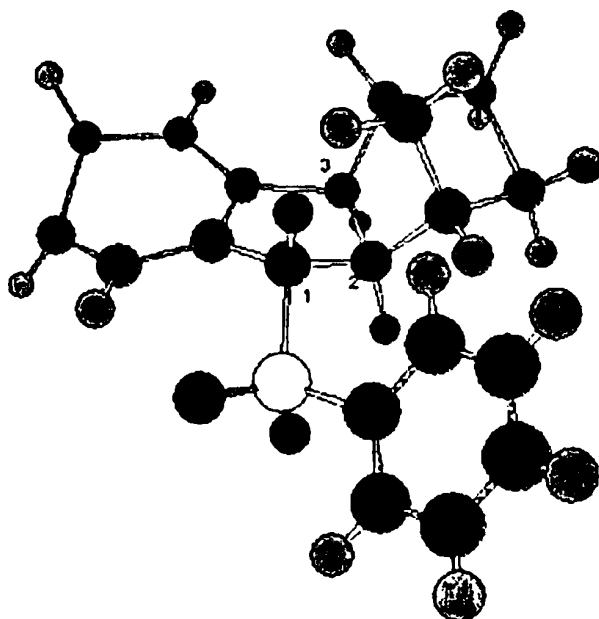


Σχήμα 75

Όταν όμως, ένα αιώρημα του ιωδο υλιδίου **162a** και του νορβορνυλενίου **186** αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 6 ημέρες, τότε δεν απομονώθηκε το αντίστοιχο κυκλοπροπάνιο,



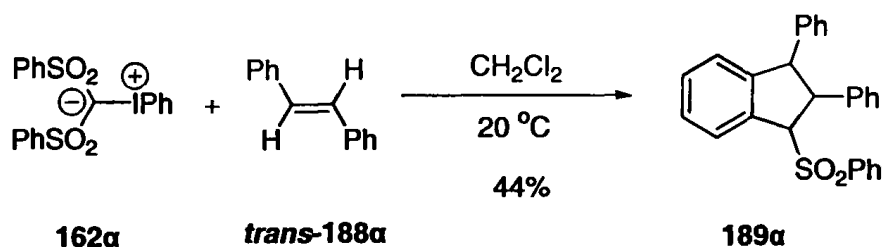
Σχήμα 76



Εικόνα 3. Δομή του Ινδανικού Παραγώγου **187a** από Ακτίνες-X⁷⁸⁶

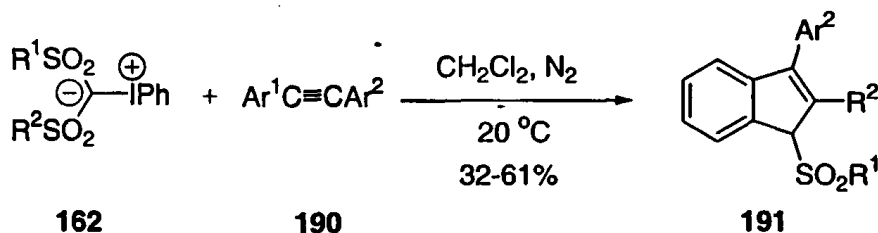
αλλά το ινδανικό παράγωγο **187a** (Σχήμα 76). Η δομή του προϊόντος **187a** έχει επιλυθεί με ακτίνα-X, και φαίνεται (Εικόνα 3) ότι τα υδρογόνα των ατόμων άνθρακα C-1, C-2 και C-3, του κυκλοπεντανικού δακτυλίου, που δημιουργείται από την αντίδραση, βρίσκονται σε *trans*, *cis* στερεοχημεία μεταξύ τους.

Ανάλογα, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, το δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλίδιο **162a** αντέδρασε με το *trans*-στιλβένιο *trans*-**188a** με αποτέλεσμα τη δημιουργία πάλι ενός ινδανικού παραγώγου **189a** και όχι του αντιστοίχου κυκλοπροπανίου (Σχήμα 77). Όμοια, τα



Σχήμα 77

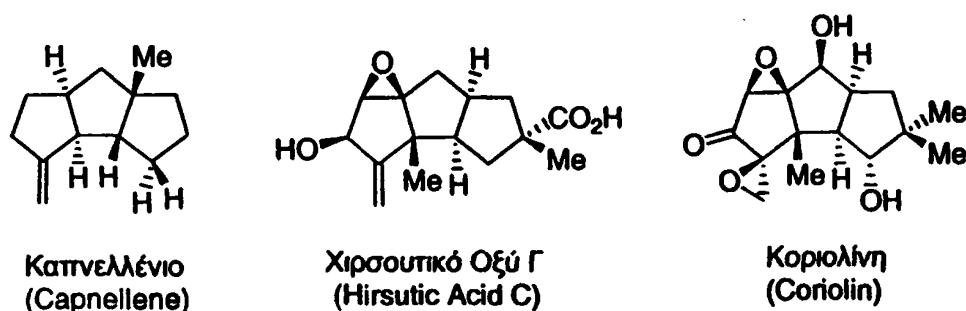
ωδο υλίδια **162** αντέδρασαν με διάφορα υποκατεστημένα διφαινυλοακετυλένια **190** για να οδηγήσουν στα ινδένια **191** (Σχήμα 78).



Σχήμα 78

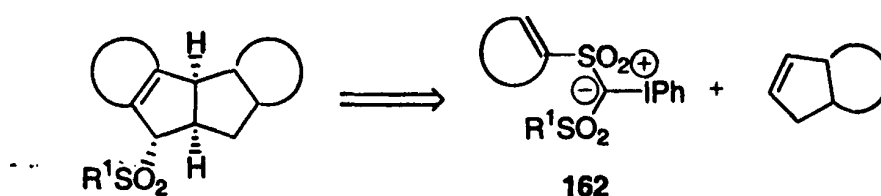
Οι αντιδράσεις αυτές, των δις(σουλφονυλο)ωδο υλιδίων **162**, που έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ινδανικών παραγώγων και γενικότερα τη δημιουργία κυκλοπεντανικών δακτυλίων με ελεγχόμενη τη συμμετρία των τριών κέντρων ατόμων άνθρακα, όπως συμβαίνει στο προϊόν **187a** που προέρχεται από την αντίδραση του ωδο υλιδίου **162a** με το νορβορνυλένιο **186a** (Σχήμα 77), είναι πολύ σημαντικές τόσο μηχανιστικά όσο και συνθετικά. Μηχανιστικά, φαίνεται πως ίσως θα πρέπει να αποκλειστεί η πιθανότητα δημιουργίας καρβενίου (ή καρβενοειδούς) στις αντιδράσεις αυτές των ωδο υλιδίων αφού οι ήπιες συνθήκες αυτών των αντιδράσεων, θερμοκρασία δωματίου και απουσία καταλύτη, δε συμφωνούν με ένα τέτοιο μηχανισμό.

Συνθετικά, ο κυκλοπεντανικός δακτύλιος απαντάται πολύ συχνά στη φύση. Σαν παράδειγμα αναφέρεται η οικογένεια των πολυκινανίων, μια τάξη φυσικών προϊόντων με συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους, που έχουν ιδιαίτερες φαρμακευτικές ιδιότητες.⁸¹ Μερικά παραδείγματα γραμμικών πολυκινανίων φαίνονται στην εικόνα 4. Τέτοια



Εικόνα 4

γραμμικά πολυκινάνια θα είναι σχετικά εύκολο να συντεθούν με μια μόνο αντίδραση του κατάλληλου δις(σουλφονυλο)ωδο υλιδίου με το αντίστοιχο αλκένιο (Σχήμα 79). Μια τέτοια



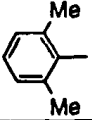
Σχήμα 79

αντίδραση των ωδο υλιδίων των β-δισουλφονών 162 με διάφορα αλκένια, θα μπορούσε να είναι ιδιαίτερα χρήσιμη στη στερεοεκλεκτική σύνθεση συμπυκνωμένων κυκλοπεντανικών δακτυλίων με ελεγχόμενη τη στερεοχημεία τριών τουλάχιστον κέντρων άνθρακα.

2. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΩΝ Β-ΔΙΣΟΥΛΦΟΝΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΩΝ, ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΩΝ

Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών **162** παρασκευάστηκαν από τις αντίστοιχες β-δισουλφόνες **161**, οι οποίες με τη σειρά τους δημιουργήθηκαν από την αντίδραση οξείδωσης των αντιστοιχών διθειακεταλών **193**, σύμφωνα με την πορεία που απεικονίζεται στο Σχήμα 80. Το δις(μεθυλοθειο)μεθάνιο **161δ** είναι εμπορικά διαθέσιμο, ενώ οι διθειακετάλες **193α,β,ε**

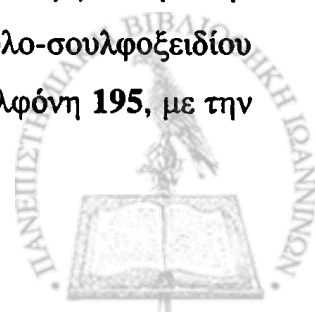
Πίνακας 2. Παρασκευή των δισουλφιδίων **193** και των δισουλφονών **161**.

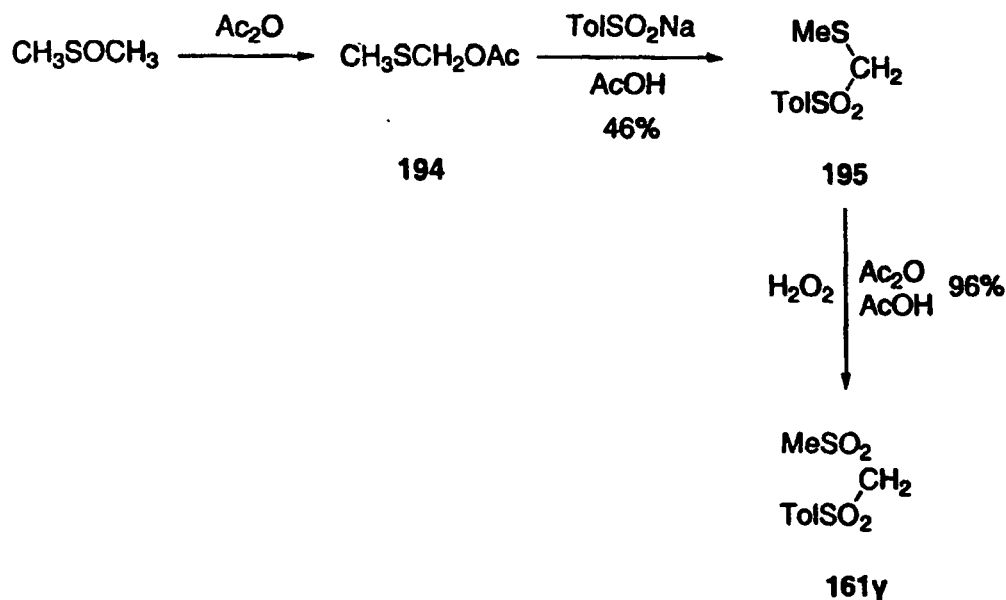
α/α	R	Προϊόν		Απόδοση (%)	
		(RS) ₂ CH ₂	(RSO ₂) ₂ CH ₂	193	161
1	Ph	193α	161α	86	81
2	p-Tol	193β	161β	70	98
3	Me	193δ	161δ	-- ^a	38
4		193ε	161ε	86	32

^aΤο δις(μεθυλοθειο)μεθάνιο είναι εμπορικά διαθέσιμο.

δημιουργήθηκαν, με πολύ καλές αποδόσεις από την πυρηνόφιλη υποκατάσταση της κατάλληλης θειοφαινόλης **192** με διβρωμομεθάνιο.⁸² Στη συνέχεια, η οξείδωση των σχηματιζομένων διθειακεταλών **193** με υπεροξείδιο του υδρογόνου σε οξικό οξύ και οξικό ανυδρίτη, οδηγεί στις αντίστοιχες β-δισουλφόνες **161**. Οι αποδόσεις της σύνθεσης των β-δισουλφονών **161δ,ε** είναι πολύ μικρότερες σε σχέση με αυτές των δισουλφονών **161α,β** (Πίνακας 2). Στην περίπτωση της δισουλφόνης **161δ** προτιμάται η απευθείας κρυστάλλωση από το μίγμα της αντίδρασης και όχι η απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Όσον αφορά τη δισουλφόνη **161ε**, η στερεοχημική παρεμπόδιση που οφείλεται στις μεθυλο ομάδες των θέσεων 2 και 6 του φαινυλίου, καθιστά δύσκολη την οξείδωση της αντίστοιχης διθειακετάλης. Σε αυτή την περίπτωση, αρχικά σχηματίστηκε (και απομονώθηκε) η μονοσουλφόνη και στη συνέχεια χρειάστηκε μεγάλη περίσσεια υπεροξειδίου του υδρογόνου και μεγάλος χρόνος αντίδρασης για να σχηματιστεί η δισουλφόνη **161ε**.

Η ασύμμετρα υποκατεστημένη β-δισουλφόνη **161γ** δημιουργήθηκε σύμφωνα με την πορεία που απεικονίζεται στο Σχήμα 81. Αντίδραση Pummerer του διμεθυλο-σουλφοξειδίου με οξικό ανυδρίτη οδηγεί στον εστέρα **194** ο οποίος μετατρέπεται στη σουλφόνη **195**, με την



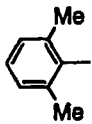
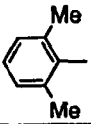


Σχήμα 81

αντίδραση του με τολουολοσουλφινικό νάτριο.^{82β} Στη συνέχεια, η σουλφόνη **195** οξειδώνεται προς την αντίστοιχη β-δισουλφόνη **161γ**.

Τα ιωδο υλίδια **162** παρασκευάστηκαν, σύμφωνα με τη γενική μέθοδο των Schank και Lick, με την αντίδραση συμπύκνωσης της αντίστοιχης β-δισουλφόνης **161** με (διακετοξυϊωδο)βενζόλιο, παρουσία KOH ως βάσης, σε μεθανόλη στους $-10\text{ }^\circ\text{C}$

Πίνακας 3. Σύνθεση των ιωδο υλιδίων **162**.

		$ \begin{array}{c} \text{R}^1\text{SO}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{R}^2\text{SO}_2 \end{array} + \text{PhI}(\text{OAc})_2 \xrightarrow[\text{-10 }^\circ\text{C}]{\text{KOH, MeOH}} \begin{array}{c} \text{R}^1\text{SO}_2 \\ \\ \text{CH}^+-\text{I}^-\text{Ph} \\ \\ \text{R}^2\text{SO}_2 \end{array} $			
		161		162	
β-Δισουλφόνη					
α/α		R ¹	R ²	Υλίδιο	Απόδοση (%)
1	161α	Ph	Ph	162α	>95
2	161β	p-Tol	p-Tol	162β	>95
3	161γ	p-Tol	Me	162γ	>95
4	161δ	Me	Me	162δ	>95
5	161ε			162ε	>95



(Πίνακας 3).^{27,78} Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών είναι μεν ασταθή σε θερμοκρασία δωματίου αλλά διατηρούνται για σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα στους $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Είναι δυσδιάλυτα στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, εκτός από το διμεθυλοσουλφοξείδιο και την πυριδίνη. Τα ιωδο υλίδια **161a-δ** ήταν ήδη γνωστά, η συμπεριφορά τους και οι φυσικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί εκτενώς.⁷⁸

Τα πειράματα που έγιναν, έδειξαν τη διαφορετική συμπεριφορά του υλιδίου **162a** όταν βράζεται σε ακετονιτρίλιο παρουσία καταλυτικών ποσοτήτων $\text{Cu}(\text{acac})_2$ και $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ (Πίνακας 4). Στην πρώτη περίπτωση, το υλίδιο **162a** βράζεται παρουσία του καταλύτη

Πίνακας 4. Αντιδράσεις αποσύνθεσης του ιωδο υλιδίου **162a**.

$(\text{PhSO}_2)_2\overset{\ominus}{\text{C}}\overset{\oplus}{\text{I}}\text{Ph} \xrightarrow[80\text{ }^\circ\text{C}]{\text{CH}_3\text{CN}} \text{PhI} + (\text{PhSO}_2)_2\text{CH}_2 + \text{PhSO}_2\text{SPh}$					
162a			161a		167a
Απόδοση Προϊόντων (%)					
a/a	Καταλύτης	Χρόνος (h)	PhI	(PhSO ₂) ₂ CH ₂	PhSO ₂ SPh
1	Rh ₂ (OAc) ₄	8 ^a	35	58	--
2	Cu(acac) ₂	0.2	23	22	54

^aΗ αντίδραση σταμάτησε χωρίς το υλίδιο να αντιδράσει πλήρως.

^aΗ αντίδραση σταμάτησε χωρίς το υλίδιο να αντιδράσει πλήρως.

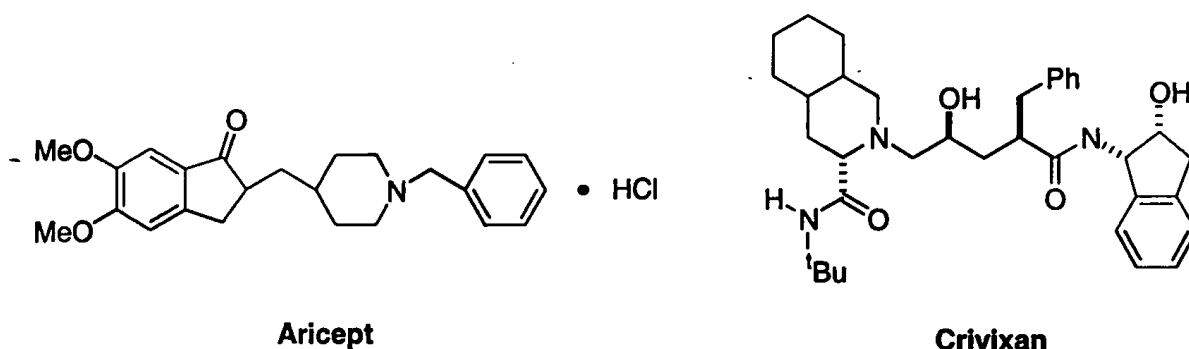
$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$. Έπειτα από 8 ώρες δεν είχε αντιδράσει πλήρως. Με χρωματογραφία στήλης απομονώθηκε το ιωδοβενζόλιο και το δις(φαινυλο-σουλφονυλο)μεθάνιο **161a** σε 35% και 58% απόδοση, αντίστοιχα (Πίνακας 4, Σειρά 1). Αντίθετα, όταν το υλίδιο **162a** βράζεται παρουσία του καταλύτη $\text{Cu}(\text{acac})_2$ τότε το κύριο προϊόν (54%) ήταν ο θειοεστέρας **167a**, ο οποίος στη Rh^{II} -αντίδραση δεν είχε δημιουργηθεί. Όταν το υλίδιο **162a** αναδεύτηκε παρουσία $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε θερμοκρασία δωματίου, συνθήκες με τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι περισσότερες αντιδράσεις που παρουσιάζονται σε αυτή τη διατριβή, τότε διαλύθηκε πλήρως έπειτα από 12 ώρες. Στο φάσμα NMR πρωτονίων του μίγματος της αντίδρασης παρατηρείται μόνο η δημιουργία του ιωδοβενζολίου και της αντίστοιχης β-δισουλφόνης **161a**.

Φαίνεται, ότι ο ρόλος του καταλύτη $\text{Cu}(\text{acac})_2$ δεν είναι ίδιος με αυτό του $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ στην αντίδραση των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών. Πιθανότατα, θερμικά παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Cu}(\text{acac})_2$ το υλίδιο **162a** αποσυντίθεται στο αντίστοιχο καρβένιο (ή καρβενοειδές) **163a** που διασπάται περαιτέρω προς το βενζολοθειοφαινυλοσουλφονικό

εστέρα 167α.^{78b} Αντίθετα, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $Rh_2(OAc)_4$ η δημιουργία αυτού του προϊόντος δεν παρατηρείται.

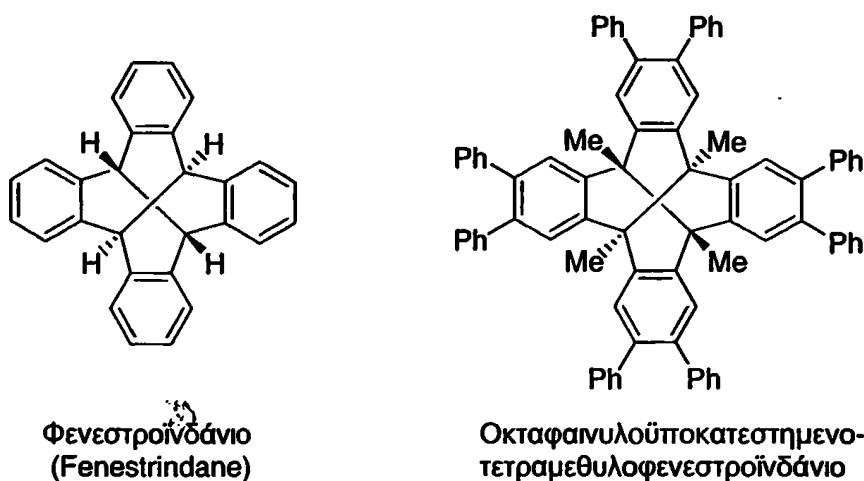
3. ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΡΙΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΩΝ ΙΝΔΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΩΝ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΩΝ ΤΩΝ Β-ΔΙΣΟΥΛΦΟΝΩΝ ΜΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΑΚΥΚΛΑ ΑΛΚΕΝΙΑ

Όπως αναφέρθηκε ήδη στην εισαγωγή, η αντίδραση του δις(φαινυλοσουλφο-νυλο)ιωδο υλιδίου **162a** με το *trans*-στιλβένιο είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του τριυποκατεστημένου ινδανικού παραγώγου **189a** (Σχήμα 77). Η ανακάλυψη νέων μεθόδων για τη σύνθεση ινδανικών παραγώγων⁸³ είναι σημαντική, αφού ο ινδανικός δακτύλιος είναι πολλές φορές ο μητρικός σκελετός σε διάφορες ενώσεις με βιολογική δραστικότητα, όπως π.χ. είναι το Crivixan⁸⁴ και το Aricept⁸⁵ (Εικόνα 5), ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την



Εικόνα 5

καταπολέμηση του AIDS και της νόσου Alzheimer, αντίστοιχα. Επίσης, ένας ινδανικός δακτύλιος αποτελεί τον κεντρικό σκελετό και του φενεστροϊνδανίου (fenestrindane)



Εικόνα 6

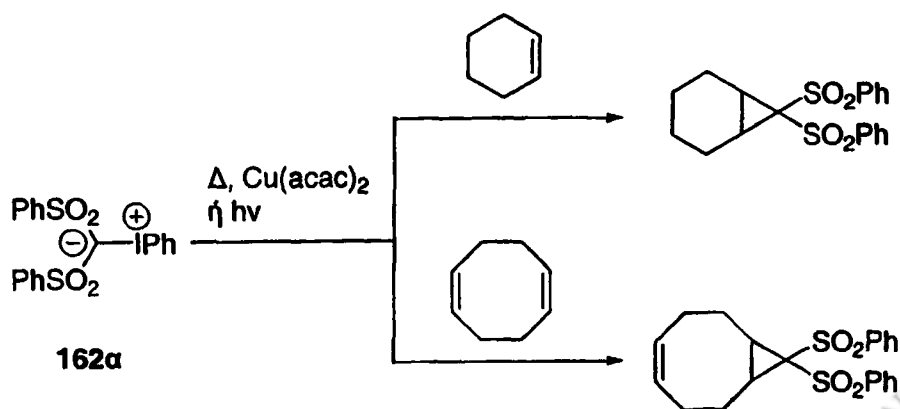


(Εικόνα 6), μιας πολυκυκλικής ένωσης της οποίας η χημεία και η σύνθεση παραγώγων της είναι μεγάλου ενδιαφέροντος.⁸⁶ Στη περίπτωση αυτή, το ενδιαφέρον μας εστιάζεται στη περαιτέρω διερεύνηση της αντίδρασης των ιωδο υλιδίων **162** με διάφορα αλκένια **188**, με σκοπό τη δημιουργία υποκατεστημένων ινδανικών παραγώγων, τόσο για τις συνθετικές τους εφαρμογές, όσο και για τη συλλογή πληροφοριών για το μηχανισμό της αντίδρασης.

Όπως ήδη αναφέρθηκε τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών **162** είναι αδιάλυτα στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, εκτός από το DMSO. Για το λόγο αυτό όλες οι αντιδράσεις τους με τα αλκένια **188** πραγματοποιήθηκαν σε ετερογενείς συνθήκες. Στις αντιδράσεις αυτές, χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το ακετονιτρίλιο, ενώ στις περιπτώσεις όπου τα αλκένια ήταν δυσδιάλυτα σε ακετονιτρίλιο, χρησιμοποιήθηκαν μίγματα ακετονιτρίλιου και μεθυλενοχλωριδίου. Η ολοκλήρωση της αντίδρασης γίνεται αντιληπτή όταν το ετερογενές μίγμα (αιώρημα, αρχή της αντίδρασης) μετατρέπεται σε ομογενές μίγμα αντίδρασης (διάλυμα, τέλος της αντίδρασης).

Όλες οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων με τα αλκένια πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας σε περίσσεια το αλκένιο, παρουσία καταλυτικής ποσότητας (0.1 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$. Χωρίς τη χρήση του καταλύτη, πολύ μεγαλύτερος χρόνος ήταν απαραίτητος για την ολοκλήρωση της αντίδρασης, αλλά προϊόντα ήταν τα ίδια. Τα ινδάνια **189** (Πίνακας 5) απομονώθηκαν με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel) σε μέτριες αποδόσεις (ως 56%), μαζί με τα προϊόντα αποσύνθεσης των ιωδο υλιδίων, τις αντιστοιχες β-δισουλφόνες **161**, και το ιωδοβενζόλιο. Στις περιπτώσεις των αντιδράσεων των υλιδίων με τα στυλβένια **188γ**, απομονώθηκαν και ίχνη (περίπου 3%) βενζαλδεΐδης, προϊόν μιας πιθανής οξειδωτικής διάσπασης του στυλβενίου.

Είναι γνωστό^{78δ} ότι η φωτοχημική ή θερμική $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ -καταλυόμενη

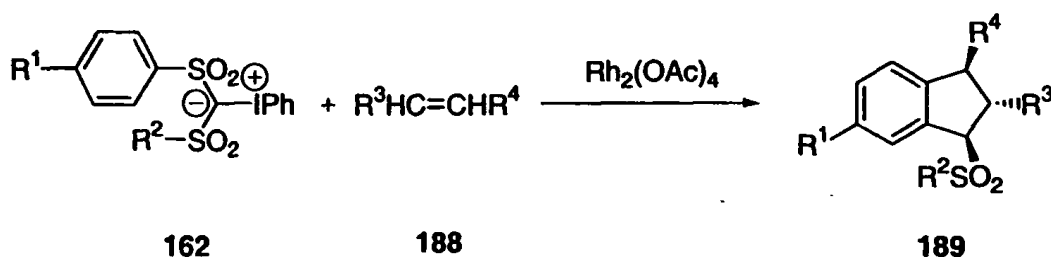


Σχήμα 82



αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162a** με κυκλοεξένιο ή 1,5-κυκλοοκταδιένιο οδηγεί στα αντίστοιχα κυκλοπροπάνια (Σχήμα 82). Αντίθετα, η θερμική, $Rh_2(OAc)_4$ -καταλυόμενη, αντίδραση του υλιδίου **162a** με το *trans*-3-εξένιο, οδηγεί στο *trans,trans*-1,2,3-τριυποκατεστημένο ινδανικό παράγωγο **189a** σε απόδοση 38% (Πίνακας 5, σειρά 1, Σχήμα 83). Ανάλογα, η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το *cis*-3-εξένιο οδήγησε στο ίδιο ινδανικό

Πίνακας 5. Αντιδράσεις^a των ιωδο υλιδίων **162a-γ** με τα αλκένια **188**.

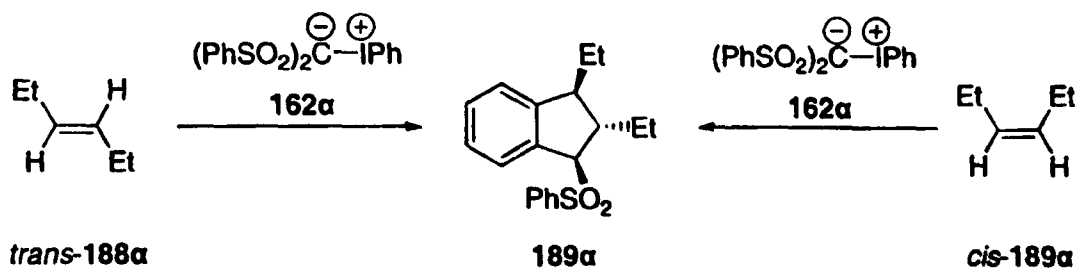


α/α	Υλίδιο	Αλκένιο	Υποκαταστάτες				Συνθ. Αντίδρασης ^β		Προϊόν ^δ	Απόδοση ^ε (%)
			R ¹	R ²	R ³	R ⁴	T (°C)	Χρόνος ^γ (h)		
1	162α	trans-188α	H	Ph	Et	Et	60	3	189α	38
2	162α	cis-188α	H	Ph	Et	Et	60	2	189α	31
3	162α	trans-188β	H	Ph	Me	Ph	20	70	189β	26
4	162α	trans-188γ	H	Ph	Ph	Ph	20	100	189γ	56
5	162α	cis-188γ	H	Ph	Ph	Ph	20	8	189γ	48
6	162β	trans-188β	Me	Tol	Me	Ph	20	29	189δ	25
7	162β	trans-188γ	Me	Tol	Ph	Ph	20	0.4	189ε	40
8	162β	cis-188γ	Me	Tol	Ph	Ph	20	0.1	189ε	49
9	162γ	trans-188β	Me	Me	Me	Ph	20	24	189στ	27
10	162γ	trans-188γ	Me	Me	Ph	Ph	20	8	189ζ	39
11	162γ	cis-188γ	Me	Me	Ph	Ph	20	12	189ζ	39

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου **162**, και του αλκενίου **188**, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $Rh_2(OAc)_4$, για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΣε διαλύτη ακετονιτρίλιο, εκτός από την περίπτωση 2 όπου χρησιμοποιήθηκε δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο και τις περιπτώσεις 6-11 όπου χρησιμοποιήθηκε ένα μίγμα (5 : 1) ακετονιτρίλιου : μεθυλενοχλωριδίου. ^γΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^δΗ στερεοχημεία των προϊόντων είναι *trans,trans*. ^εΑπόδοση του προϊόντος έπεται από χρωματογραφία στήλης.

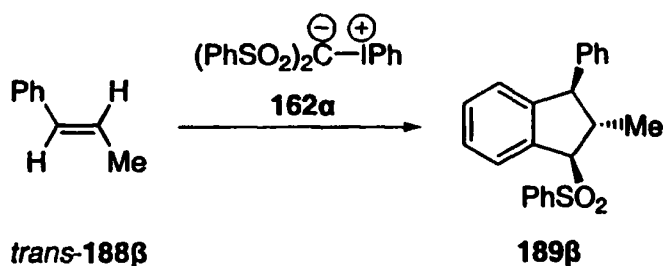


παράγωγο **189α** σε απόδοση 31% (Πίνακας 5, σειρά 2, Σχήμα 83). Αυτό υποδηλώνει ότι η



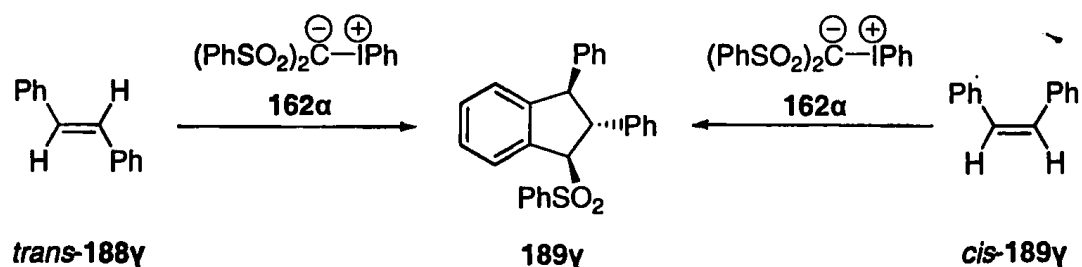
Σχήμα 83

αντίδραση δεν είναι στερεοειδική, ένα γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο ότι το *cis*-3-εξένιο ισομερίζεται στο *trans*-ισομερές παρουσία του υλιδίου. Η θερμικά καταλυόμενη ή φωτοχημική αντίδραση των β-δικαρβονυλικών ιωδο υλιδίων με *cis*-αλκένια δίνει τα αντίστοιχα διυδροφουράνια με εξαιρετικές αποδόσεις, ενώ τα *trans*-αλκένια δεν αντιδρούν.^{57,58,67,69} Μια άλλη πιθανή αιτιολόγηση είναι ότι η *trans,trans* στερεοχημεία του σχηματιζόμενου ινδανικού παραγώγου είναι θερμοδυναμικά πιο σταθερή από την *trans,cis* ή *cis,cis* στερεοχημεία που θα μπορούσε να έχει σχηματιστεί. Ανάλογα το υλίδιο **162α** αντέδρασε με το *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (**188β**) και έδωσε αποκλειστικά το *trans,trans* ινδανικό παράγωγο **189β** στο οποίο η μεθυλο ομάδα βρίσκεται στη θέση-2 του κυκλοπεντανικού δακτύλιου (Πίνακας 5, σειρά 3, Σχήμα 84). Όμοια, η αντίδραση του υλιδίου



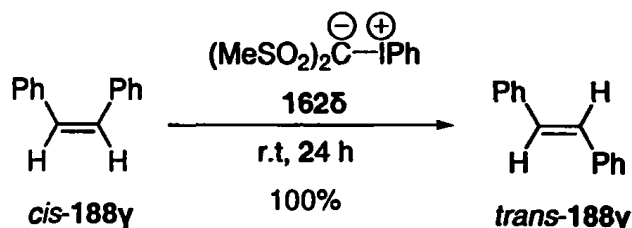
Σχήμα 84

162α με το *trans* και το *cis*- στυλβένιο οδήγησε στο ίδιο *trans, trans*-ινδανικό παράγωγο **189γ** (Πίνακας 2, σειρά 4 και 5, Σχήμα 85). Και στην περίπτωση της αντίδρασης του υλιδίου **162α** με το *cis*-στυλβένιο παρατηρήθηκε ότι μετά το τέλος της αντίδρασης ένα μεγάλο ποσοστό του *cis*-στυλβενίου ισομερίστηκε στο πιο σταθερό *trans*-στυλβένιο. Διάφορα πειράματα που έγιναν απέδειξαν ότι η ισομερείωση του *cis*-στυλβενίου στο *trans*-ισομερές λαμβάνει χώρα



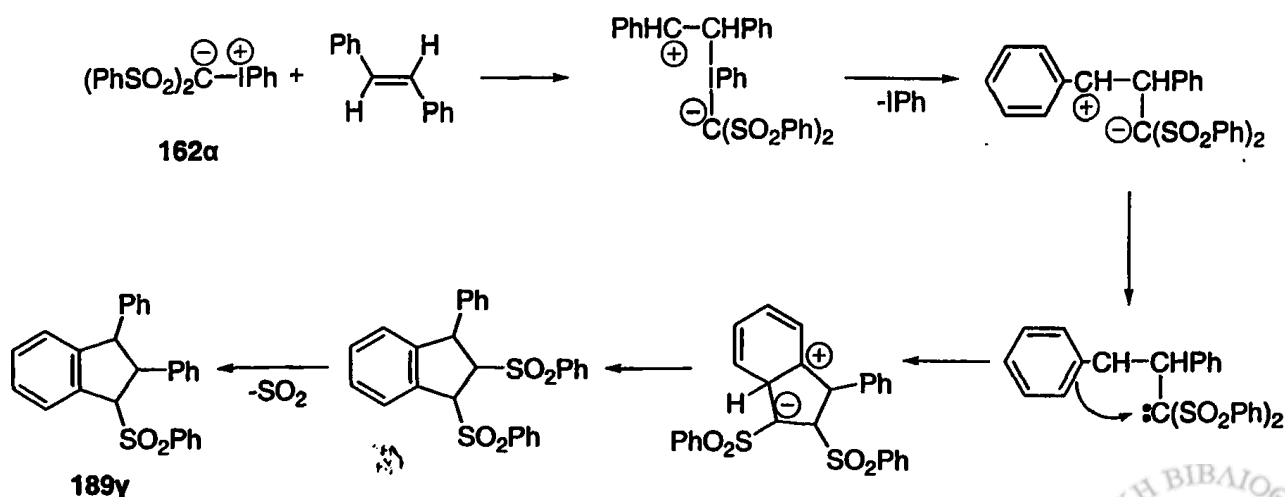
Σχήμα 85

μόνο παρουσία του υλιδίου. Όταν το *cis*-στιλβένιο 188γ αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία ή όχι του καταλύτη $Rh_2(OAc)_4$ καμία ισομερείωση δεν παρατηρήθηκε. Όταν όμως το *cis*-στιλβένιο αναδεύτηκε με το υλίδιο 162δ, τότε έπειτα από 24 ώρες το *cis*-στιλβένιο είχε ισομεριστεί πλήρως στο *trans*-στιλβένιο (Σχήμα 86).



Σχήμα 86

Ο μηχανισμός που απεικονίζεται στο Σχήμα 87 προτάθηκε⁷⁸ για τη δημιουργία του ινδανικού παραγώγου 189γ από την αντίδραση του υλιδίου 162α με το *trans*-στιλβένιο.

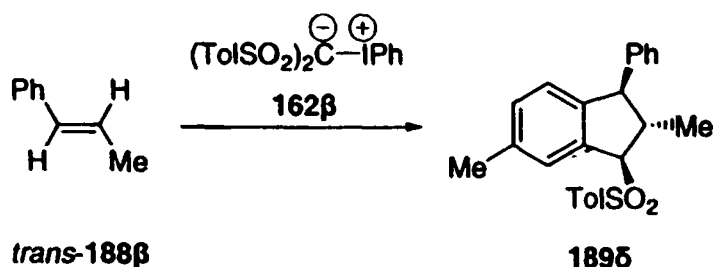
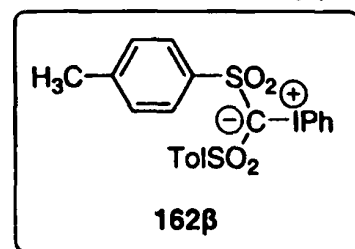


Σχήμα 87



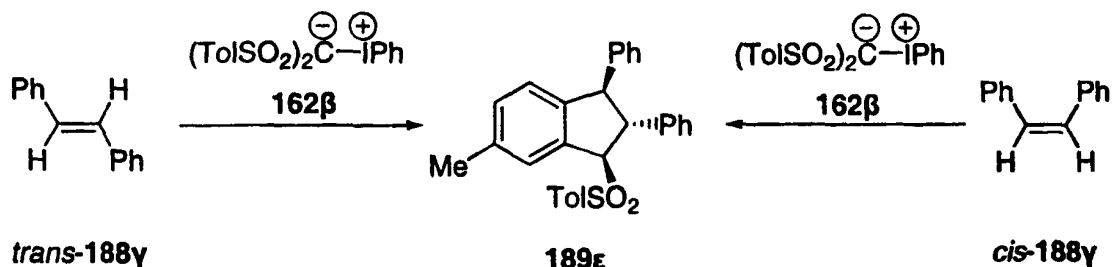
Δηλαδή, ο βενζολικός δακτύλιος του ινδανίου προέρχεται από το στυλβένιο και όχι από το υλίδιο. Αυτό αντικρούεται από το γεγονός ότι ινδανικό παράγωγο δημιουργείται και από την αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162α** με το *trans*- και *cis*-3-εξένιο, αλκένια στα οποία δεν υπάρχει φαινυλο ομάδα.

Η χρησιμοποίηση του ιωδο υλιδίου **162β**, που φέρει δυο *π*-τόλουολο υποκαταστάτες μας επέτρεψε να προσδιορίσουμε ποιά αρυλο ομάδα, του υλιδίου ή της ολεφίνης, εμφανίζεται στο βενζολικό δακτύλιο του ινδανικού προϊόντος **189**. Επίσης, μας επέτρεψε να προσδιορίσουμε την *regio*-εκλεκτικότητα της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης σε σχέση με τη θέση που βρίσκεται ο μεθυλο υποκαταστάτης του βενζολικού δακτυλίου. Η αντίδραση του υλιδίου **162β** με το *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μόνο του ινδανίου **189δ**, σε 25% απόδοση, ενώ ανάλογα η αντίδραση του υλιδίου **162β** με το



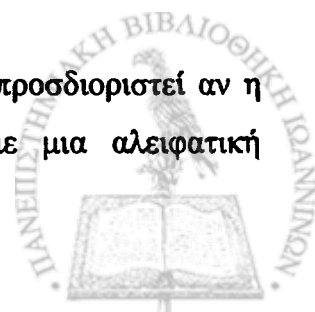
Σχήμα 87

trans- και *cis*-στυλβένιο **188γ**, η οποία ήταν ταχύτερη, έδωσε το *trans,trans* υποκατεστημένο ινδανικό παράγωγο **189ε** σε 40% και 49% απόδοση (Πίνακας 1, σειρές 6-8). Βρέθηκε ότι η μέθυλο ομάδα του *π*-τολυλο υποκαταστάτη βρίσκεται στη θέση C-6.

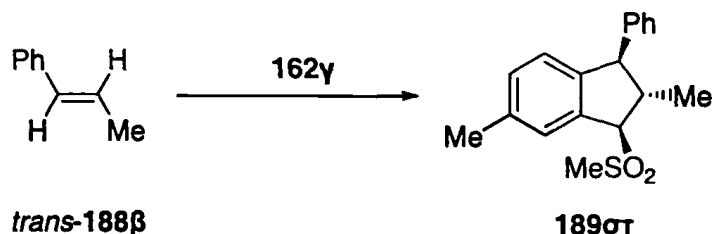
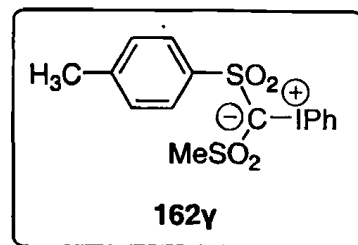


Σχήμα 88

Το ασύμμετρα υποκατεστημένο υλίδιο **162γ** επιλέχθηκε για να προσδιοριστεί αν η αντικατάσταση της μιας αρυλοσουλφονικής ομάδας του υλιδίου με μια αλειφατική

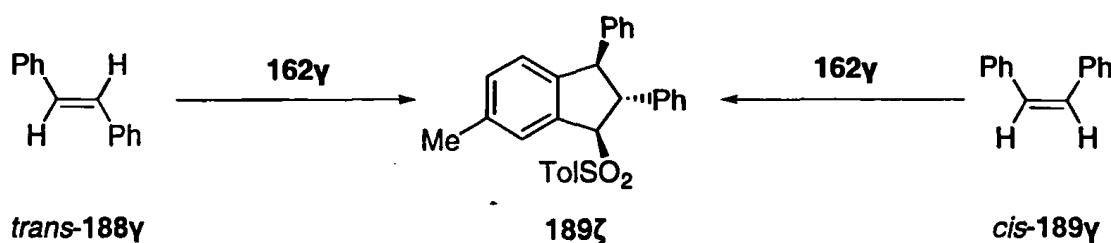


σουλφονυλο ομάδα οδηγεί σε παρόμοια προϊόντα κυκλοπροσθήκης. Έτσι, κάτω από τις ίδιες συνθήκες, η αντίδραση του υλιδίου 162γ με το *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (188β) έδωσε το ινδανικό παράγωγο 189στ σε 27% απόδοση, και αντίστοιχα, η αντίδραση του με το *trans*- και *cis*-στιλβένιο 188γ οδήγησε *regio*-εκλεκτικά και διαστερεοεκλεκτικά στη δημιουργία του *trans,trans*-τριυποκατεστημένου ινδα-



Σχήμα 89

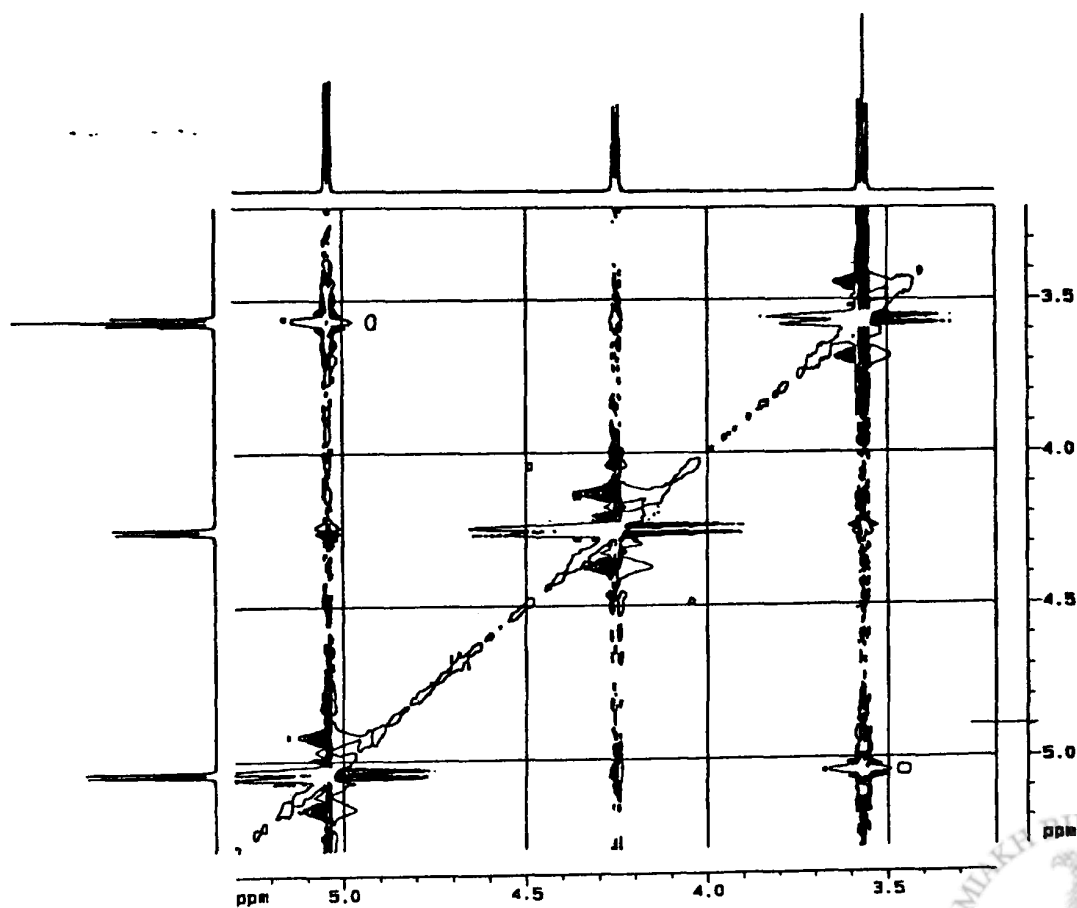
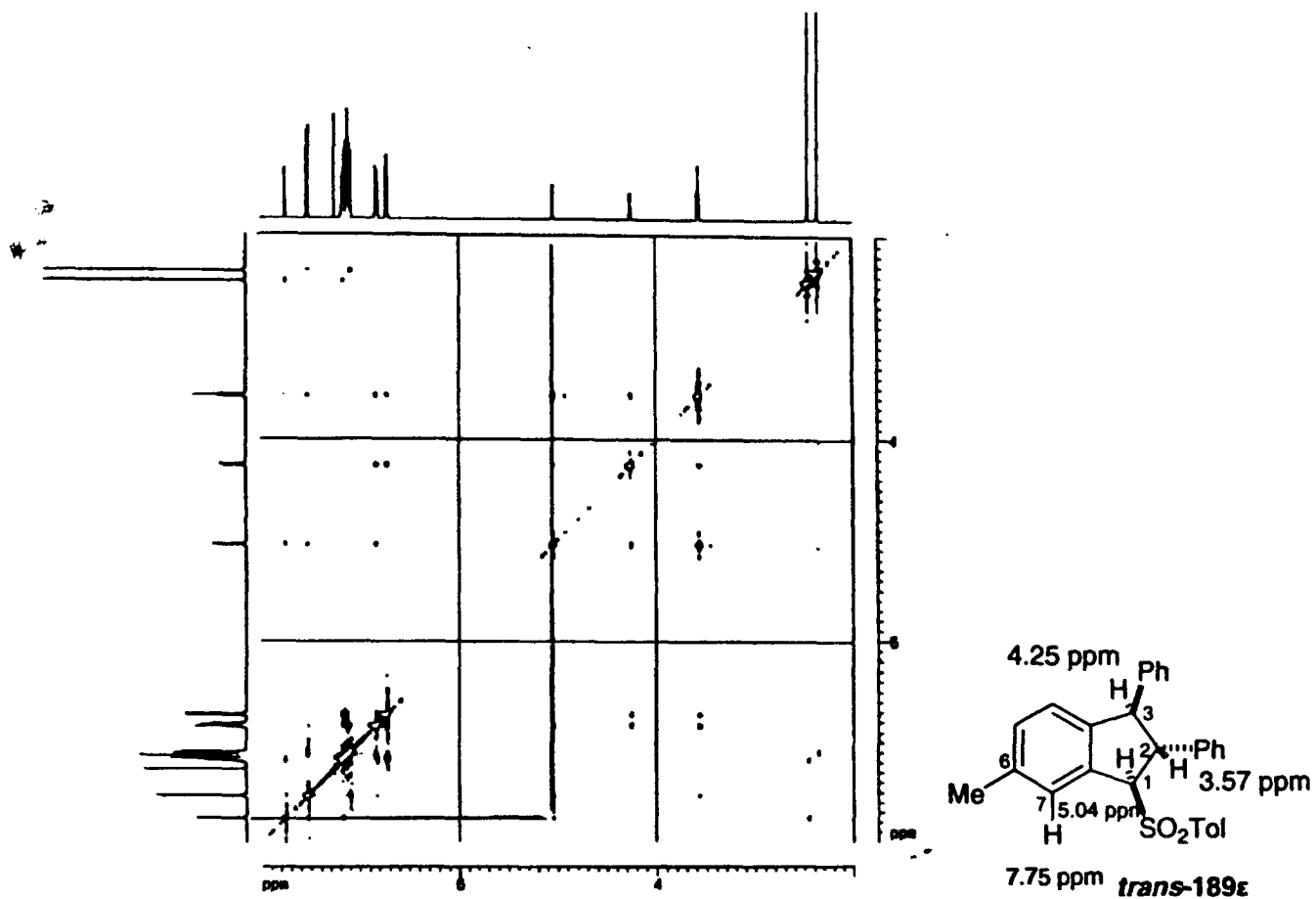
νικού παραγώγου 189ζ, σε 39% απόδοση (Πίνακας 1, σειρές 9-11).



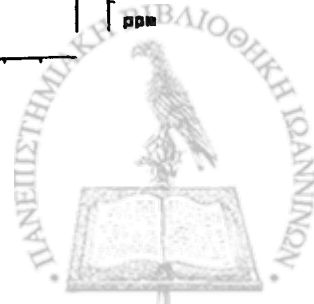
Σχήμα 90

Ο προσδιορισμός της δομής των ινδανίων εξηγείται για το ινδανικό παράγωγο 189ε. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που φαίνονται στο $^1\text{H-NMR}$ φάσμα του ινδανίου 189ε είναι μια τριπλή κορυφή στα 3.57 ppm με $J = 7.4$ Hz για το πρωτόνιο C-2, μια διπλή κορυφή στα 4.25 ppm με $J = 7.4$ Hz για το πρωτόνιο C-3 και μια διπλή κορυφή στα 5.04 ppm με $J = 7.4$ Hz για το πρωτόνιο C-1. Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν σήματα στο φάσμα ROESY μεταξύ (Εικόνα 7) των πρωτονίων στις C-1 και C-2 θέσεις και των πρωτονίων στις C-2 και C-3 θέσεις δείχνει την *trans,trans* διαμόρφωση των τριών υποκαταστατών στον πενταμελή δακτύλιο. Επιπλέον, από τα φάσματα ROESY και COSY υπάρχει η ένδειξη ότι το πρωτόνιο της θέσης C-1 και η μεθυλο ομάδα που βρίσκεται στο βενζολικό δακτύλιο του ινδανίου είναι σε θέση *meta* μεταξύ τους. Αυτό, φαίνεται διότι η διπλή κορυφή στα 5.04 ppm του πρωτονίου

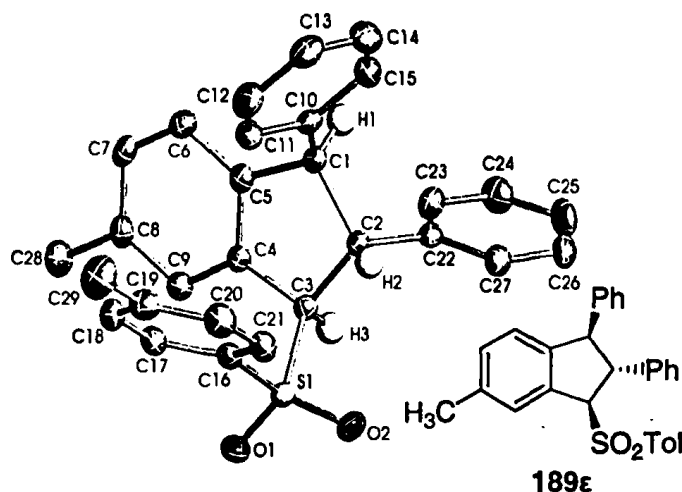




Εικόνα 7. Φάσμα NOESY του ινδανίου 189ε.

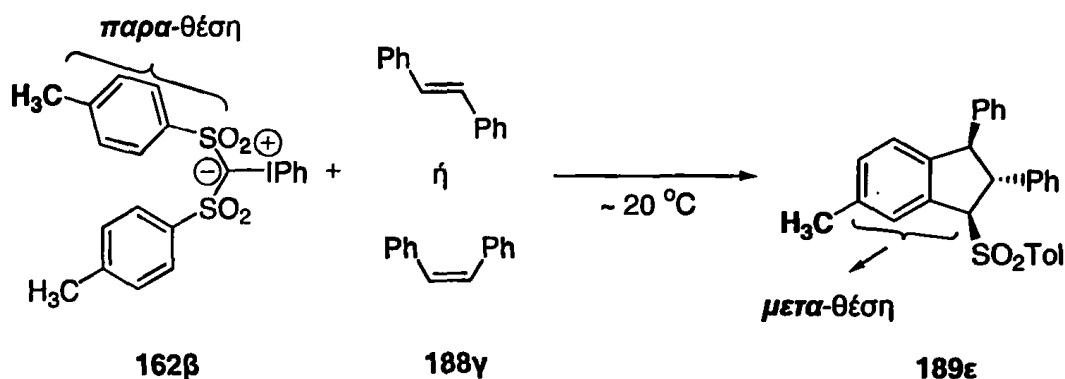


αυτού στη θέση C-1 εμφανίζει σήμα στα φάσματα ROESY και COSY με την απλή κορυφή που βρίσκεται στα ~8 ppm και αντιστοιχεί στο πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-7 στο βενζο δακτύλιο (Εικόνα 7). Οι ενδείξεις αυτές επιβεβαιώνονται και από τις ακτίνες-X αυτού του προϊόντος κυκλοπροσθήκης (Εικόνα 8) η οποία πιστοποιεί τη δομή που αναφέρθηκε και



Εικόνα 8. Ακτίνες-X του 1-τολυλοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλο-7-μεθυλο ινδανίου **189ε**

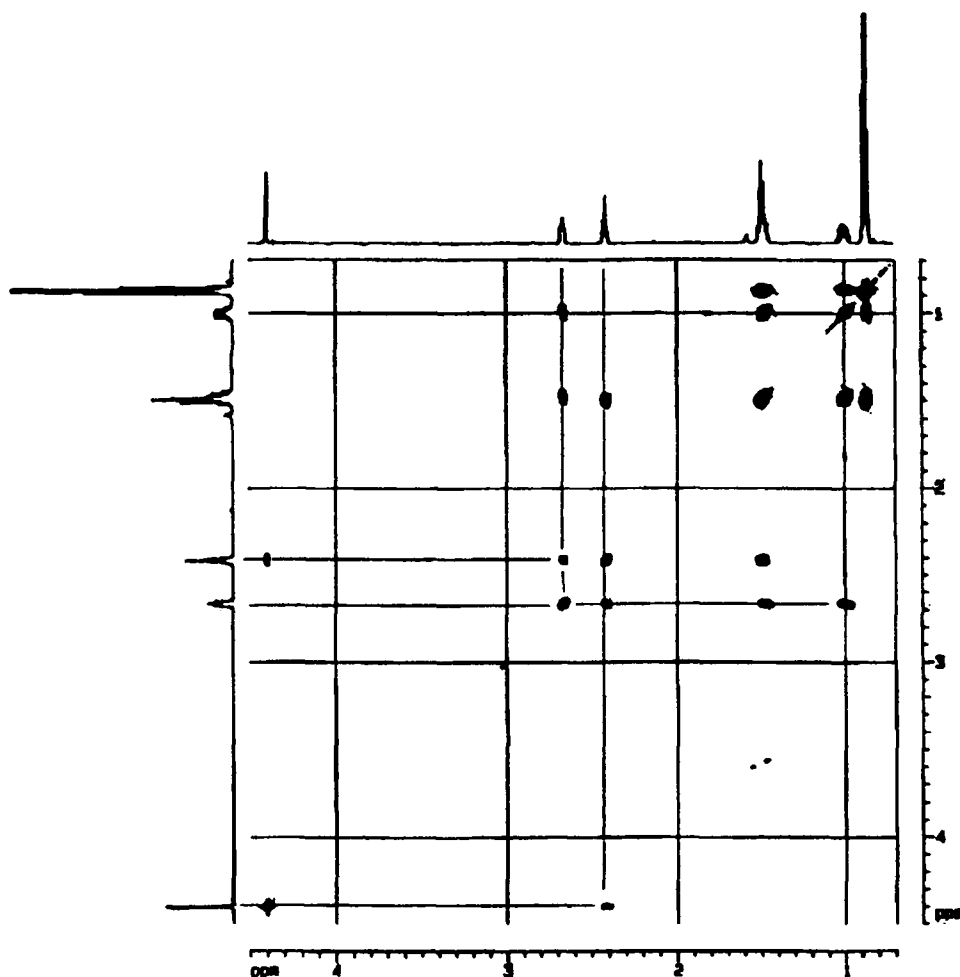
δείχνει ξεκάθαρα ότι η μεθυλο ομάδα του βενζολικού δακτυλίου και η C-1 θέση που φέρει τη σουλφονυλο ομάδα στον πενταμελή δακτύλιο, βρίσκονται σε θέση *μετα* η *μια* με την άλλη στο προϊόν, παρόλο που αρχικά αυτός ο μεθυλο υποκαταστάτης κατέχει την *παρα* θέση στην π-τολουολοσουλφόνυλο ομάδα του ιωδο υλιδίου (Σχήμα 91).



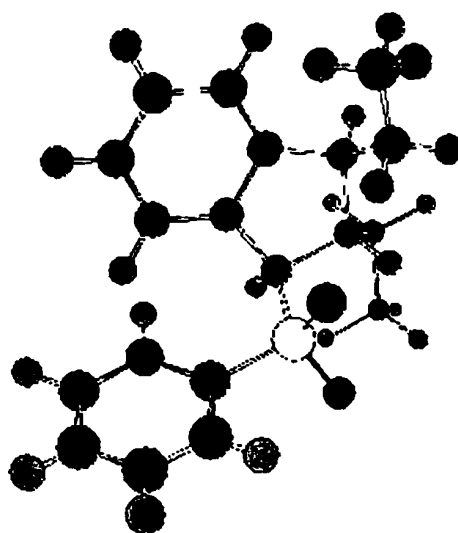
Σχήμα 91

Στην περίπτωση της αντίδρασης του υλιδίου **162α** με το *cis*- και *trans*-3-εξε- νιο, θεωρείται ότι η στεreoχημεία των τριών υποκαταστατών του ινδανίου **189α** που

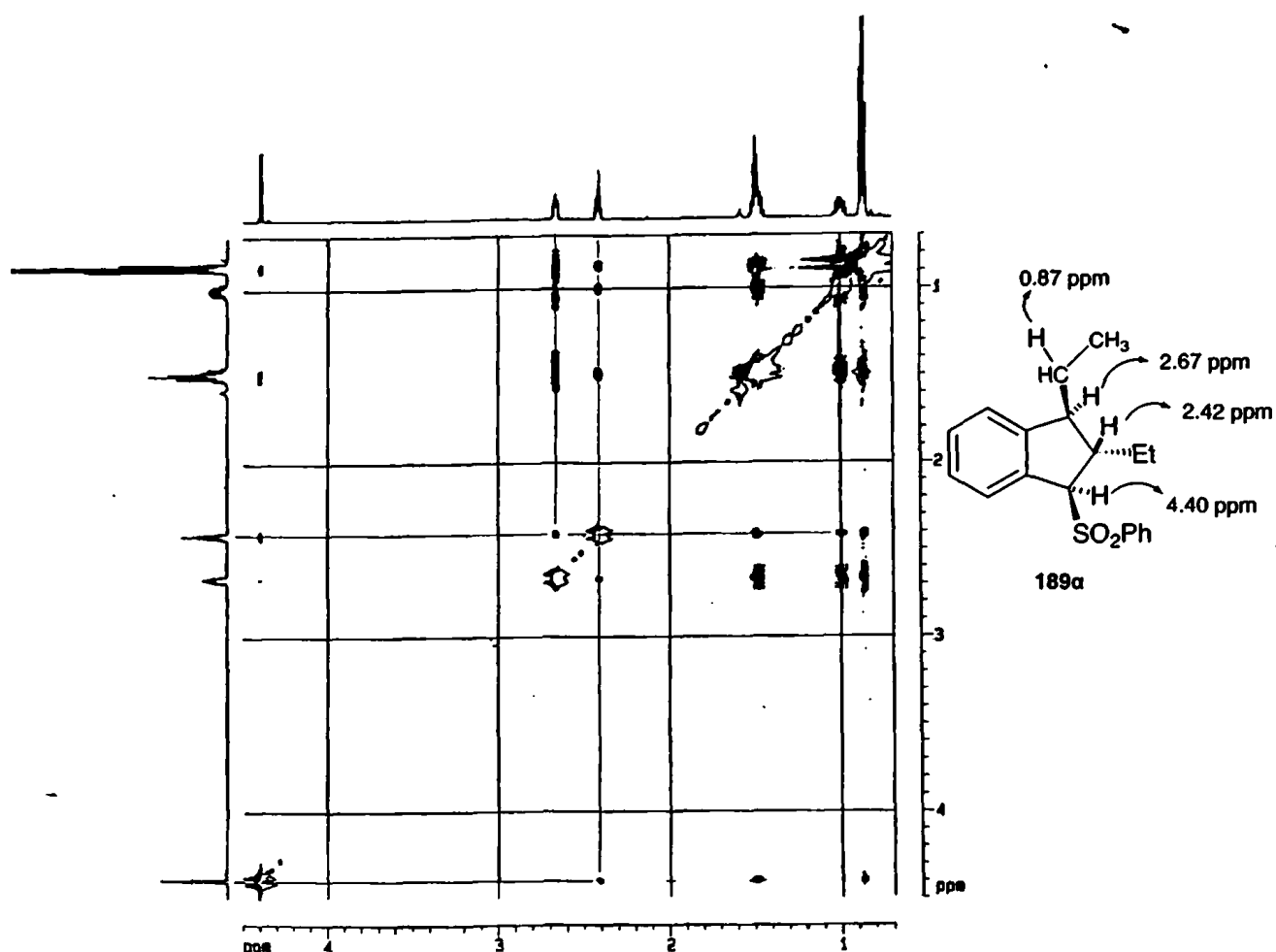
δημιουργείται είναι επίσης *trans, trans*, αν και αυτό δεν γίνεται εύκολα κατανοητό από τα φάσματα COSY και ROESY (Εικόνα 9 και 11). Παρόλο που στο φάσμα ROESY φαίνεται



Εικόνα 9. Φάσμα ^1H -COSY των χαρακτηριστικών κορυφών του ιντανίου 189α.



Εικόνα 10. Τρισδιάστατη εικόνα του ιντανικού παραγώγου 189α.

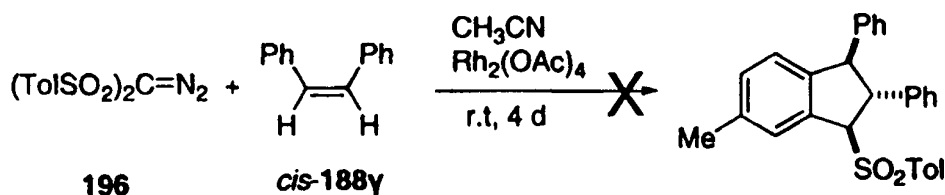


Εικόνα 11. Φάσμα NOESY των χαρακτηριστικών κορυφών του ινδανίου 189α.

ότι υπάρχουν σήματα μεταξύ των πρωτονίων που βρίσκονται στις θέσεις C-1 και C-2 καθώς επίσης και αυτών που βρίσκονται στις θέσεις C-2 και C-3, δεν μπορούμε να πούμε με βεβαιότητα εάν αυτά είναι πραγματικά σήματα ROESY ή ότι μεταφέρονται από το COSY. Επίσης, το ένα από τα τέσσερα πρωτόνια των δυο μεθυλενικών ομάδων των αιθυλίων εμφανίζεται στο ^1H -NMR φάσμα σε χαμηλότερα ppm (0.87 ppm) από τα άλλα τρία πρωτόνια. Αυτό το πρωτόνιο ανήκει στη μεθυλενική ομάδα του αιθυλίου που βρίσκεται στη θέση C-3 και ενώ εμφανίζει σήμα στο φάσμα COSY με το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-3, δεν εμφανίζει σήμα στο φάσμα ROESY. Αντίθετα, αυτό το πρωτόνιο της μεθυλενικής ομάδας εμφανίζει σήμα στο φάσμα ROESY με το υδρογόνο που βρίσκεται στη θέση C-2.

Παρόλο που η συνθετική εφαρμογή αυτής της αντίδρασης κυκλοπροσθήκης είναι εμφανής, ο μηχανισμός της είναι ακόμη ελάχιστα κατανοητός,^{78γ,δ} και μπορούμε μόνο να κάνουμε υποθέσεις. Ένας μηχανισμός καρβενίου ή μεταλλο-καρβενοειδούς είναι δύσκολο να υφίσταται διότι οι συνθήκες αντίδρασης καθιστούν απίθανη την υπόθεση ότι τα υλίδια

162a-γ αποσυντίθεται στο ιωδοβενζόλιο και στο αντίστοιχο δις(σουλφονυλο) καρβένιο, όπως συμβαίνει στην περίπτωση της θερμικής $\text{Cu}(\text{acac})_2$ -καταλυόμενης αντίδρασης ή στην ακτινοβολήση.^{78β,79} Επίσης, απουσία αλκενίου, τα δις(σουλφονυλο)ιωδο υλίδια αποσυντίθενται θερμικά στα δις(φαινυλοσουλφονυλο)-μεθάνια **161**, φαινυλοσουλφονικό θειεστέρα (PhSO_2SPh) και στο διοξείδιο του άνθρακα,^{78β,79} ενώ όταν το δις(π-τολυλοσουλφονυλο)διαζωμεθάνιο, το οποίο είναι γνωστό ότι αποσυντίθεται στο αντίστοιχο καρβένιο, αφέθηκε να αντιδράσει υπό τις ίδιες συνθήκες με το *trans*-στιλβένιο, δεν δημιουργήθηκε το ινδανικό παράγωγο **189ε** (Σχήμα 92). Αλλά, ακόμα και εάν είχε

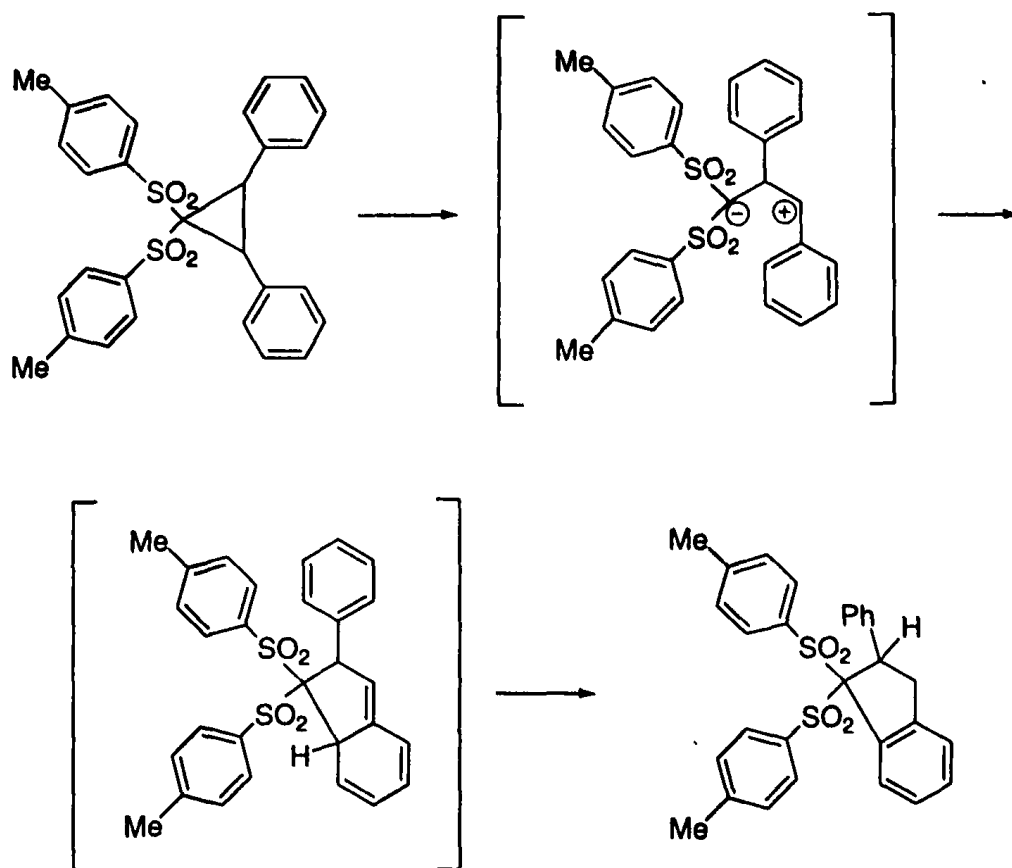


Σχήμα 92

δημιουργηθεί το καρβένιο, όπως συμβαίνει στις θερμικές (μεταλλο-καταλυόμενες) ή φωτοχημικές αντιδράσεις,^{78β,79} τα κυκλοπροπάνια που θα δημιουργούνταν θα έπρεπε να ήταν απομονώσιμα. Στην περίπτωση που δεν ήταν απομονώσιμα, τότε η διπολική διάνομιση του δακτυλίου και στη συνέχεια η κυκλοποίηση και η αρωματοποίηση θα οδηγούσε στο 1,1-δις(σουλφονυλο)-2-φαινυλοϊνδάνιο (Σχήμα 93), στο οποίο ο βενζολικός δακτύλιος προέρχεται από την ολεφίνη και όχι από το υλίδιο. Είναι δύσκολο να βρεθεί μια λογική πορεία και να μετατρέψουμε το ινδάνιο που μπορεί να προέλθει από το καρβένιο με αυτό που πραγματικά λαμβάνουμε (**189ε**).

Έχοντας αποκλείσει τον μηχανισμό δημιουργίας καρβενίου, ένας πιθανός μηχανισμός θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη τα παρακάτω πειραματικά δεδομένα : α) ότι, το αλκένιο ισομερίζεται από *cis* σε *trans* όπου είναι δυνατόν, π.χ. στις περιπτώσεις του στιλβενίου και του 3-εξενίου, β) ο βενζολικός δακτύλιος του ινδανικού παραγώγου προέρχεται από την αρυλο ομάδα του υλιδίου (Εικόνα 1), γ) η αρχική π-μεθυλο ομάδα της αρυλοσουλφονυλο ομάδας των υλιδίων **162β** και **162γ** οδηγεί σε μια μετα *regio*-χημεία στο τελικό ινδανικό προϊόν (Εικόνα 1), δ) την αποκλειστική δημιουργία των τριυποκατεστημένων ινδανίων με *trans,trans*-διαμόρφωση στην περίπτωση των άκυκλων αλκενίων, ε) το ότι αποσπάται διοξείδιο του θείου το οποίο ανιχνεύτηκε έπειτα από πείραμα ελέγχου, και στ) στην





Σχήμα 93

περίπτωση του μη συμμετρικού αλκενίου *trans*-188β, η μεθυλο ομάδα βρίσκεται *regio*-εκλεκτικά στη θέση C-2 στα ινδάνια 189β, 189δ και 189στ (Πίνακας 6).

Ένας πιθανός μηχανισμός βασισμένος στα πειραματικά αποτελέσματα δίνεται για το ζεύγος *cis*-στιλβένιο (188γ)/υλίδιο (162γ) στο Σχήμα 94, το οποίο επιλέχθηκε ειδικά γιατί εξηγεί κατάλληλα τα πειραματικά δεδομένα. Πιστεύουμε ότι ο ρόλος του $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ως καταλύτη είναι η *μεταφορά ηλεκτρονίων*. Έτσι, είτε μεταφορά ηλεκτρονίων λαμβάνει χώρα από το αλκένιο στο υλίδιο για να δώσει το ζεύγος των δύο ριζών, η συνένωση των οποίων θα οδηγήσει στο δίπολο A, ή εναλλακτικά, το δίπολο A μπορεί να προέλθει απευθείας με την ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του υλιδίου στο αλκένιο.⁵⁷ Η *cis*-σε-*trans* ισομερείωση του *cis*-στιλβενίου 188γ (δεδομένο α) μπορεί να λάβει χώρα στη φάση της κατιονικής ρίζας 188γ⁺ ή στο ενδιάμεσο δίπολο A λόγω της στεreoχημικής παρεμπόδισης μεταξύ των ολεφινικών φαινυλο ομάδων για να δώσει το θερμοδυναμικά προτιμότερο⁸⁷ 1,2,3-τριϋποκατε-στημένο ινδάνιο με τους υποκαταστάτες να βρίσκονται σε *trans,trans*-στεreoχημεία (δεδομένο δ). Η πυρηνόφιλη προσβολή από το δις(σουλφονυλο)καρβανιονικό κέντρο στην ο-θέση της





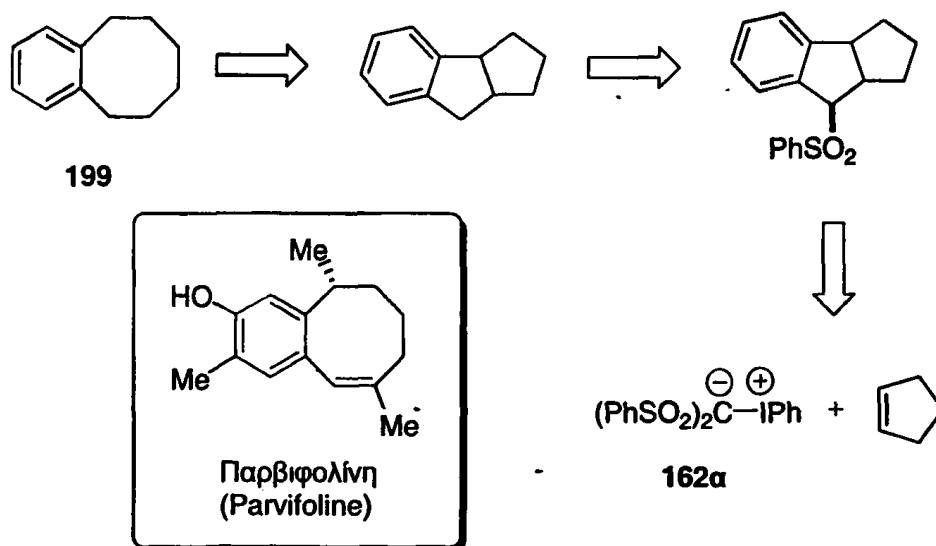
64

π-τολυλοσουλφονυλο ομάδας του υλιδίου 162γ και η κυκλοποίηση οδηγεί στο τρικυκλικό ιωδάνιο B (δεδομένα β και γ). Απόσπαση του ιωδοβενζολίου⁸⁸ από το ιωδάνιο B θα δώσει το ενδιάμεσο Γ, με την σουλφονυλο ομάδα που παραμένει να είναι σε *trans*-στεreoχημεία (δεδομένο δ). Στη συνέχεια, η απόσπαση διοξειδίου του θείου από το θειετάνιο⁸⁹ και η αρωματοποίηση με μετάθεση υδρογόνου θα δώσει το 1,2,3-τριωποκατεστημένο ιωδάνιο 189ζ (Σχήμα 87). Συνεπώς, οι δύο υποκαταστάτες στις θέσεις 2, 3 και η αρυλοσουλφονυλο ομάδα βρίσκονται σε *trans*-στεreoχημεία (δεδομένο δ), ενώ η παρα-μεθυλο ομάδα του π-τολουολο-σουλφονυλο υποκαταστάτη του υλιδίου 162γ είναι *regio*-εκλεκτικά τοποθετημένη στη θέση C-6 του βενζολικού δακτυλίου (δεδομένα β και γ). Τέλος, θα πρέπει να σημειωθεί ότι για ένα μη συμμετρικό αλκένιο όπως π.χ. είναι το β-μεθυλοστυρόλιο (188β), το δίπολο A προτιμά να εντοπίζει το θετικό φορτίο στον τελικό άνθρακα που φέρει το φαινύλιο κατά τη δημιουργία του (δεδομένο στ).



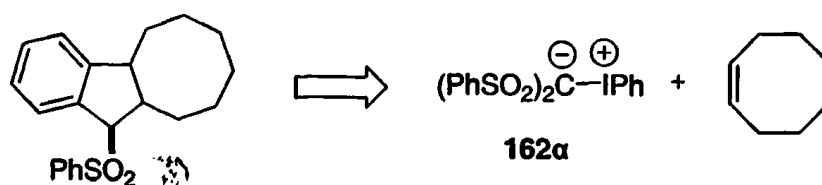
4. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΙΣ(ΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΟΝΥΛΟ)ΙΩΔΙΟΥ ΜΕ ΚΥΚΛΙΚΑ ΑΛΚΕΝΙΑ

Αναμφίβολα, η δημιουργία και η εύρεση νέων τρόπων σύνθεσης συμπυκνωμένων κυκλοπεντανικών δακτυλίων έχει σημαντικό ενδιαφέρον, αφού αυτοί απαντώνται σε διάφορα φυσικά προϊόντα όπως προαναφέρθηκε στην εισαγωγή (Εικόνα 4). Δυνητικά, το ινδανικό παράγωγο που θα μπορούσε να προέλθει από την αντίδραση του υλιδίου **162a** με το κυκλοπεντένιο θα ήταν εύκολο να μετατραπεί, με την απομάκρυνση της φαινυλοσουλφονικής ομάδας και τη διάνοιξη των δύο κυκλοπεντανικών δακτυλίων στο προϊόν **199** που αποτελεί το βασικό σκελετό της παρβιφολίνης⁹⁰ (Σχήμα 95).



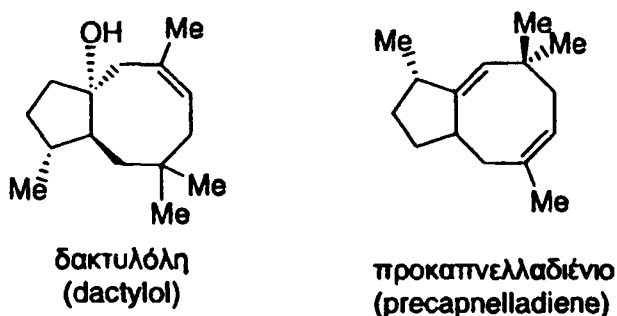
Σχήμα 95

Επίσης, η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το κυκλοοκτένιο, θα οδηγούσε σε δύο συμπυκνωμένους, ένα κυκλοπεντανικό και ένα κυκλοοκτανικό, δακτύλιους (Σχήμα 96), ένα σύστημα που αποτελεί το μητρικό δακτύλιο διαφόρων φυσικών φυσικών προϊόντων όπως



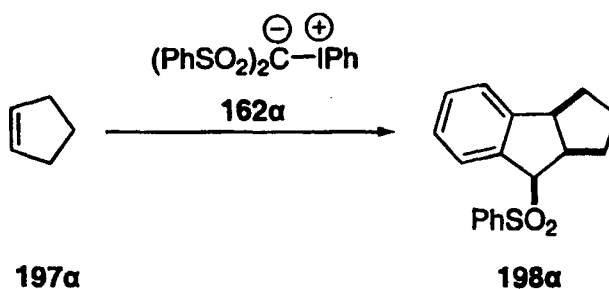
Σχήμα 96

είναι η δακτυλόλη (dactylol)⁹¹ και το προκαπνελλαδιένιο (precapnelladiene)⁹² (Εικόνα 12).



Εικόνα 12

Το ιωδο υλίδιο **162a** αντέδρασε, κάτω από παρόμοιες συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τις αντιδράσεις με τα άκυκλα αλκένια, με τα κυκλικά αλκένια **197** για να οδηγήσει στα ινδανικά παράγωγα **198** με μέτριες αποδόσεις (Πίνακας 6). Αρχικά, δοκιμάστηκε η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162a** με το κυκλοπεντένιο (**197a**). Σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ η αντίδραση αυτή δεν ολοκληρώθηκε έπειτα από 528 ώρες. Αντίθετα με θέρμανση στους 40 °C παρουσία $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, το υλίδιο **162a** αντέδρασε με το κυκλοπεντένιο για να οδηγήσει διαστερεοεκλεκτικά στο ινδανικό παράγωγο **198a** σε 31% απόδοση. Οι τρεις υποκαταστάτες αυτή τη φορά βρίσκονται σε *cis,cis*-στεreoχημεία (Πίνακας 6, σειρά 1). Η χρήση του

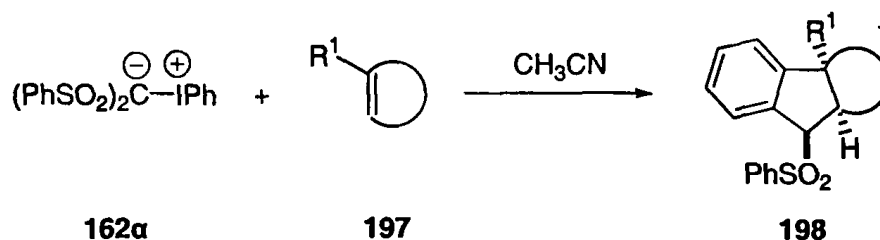


Σχήμα 97

$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε αυτή την αντίδραση δεν έδωσε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά το χρόνο της αντίδρασης είτε την απόδοση, αφού το υλίδιο **162a** αντέδρασε με το κυκλοπεντένιο απουσία του καταλύτη $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ και οδήγησε στη δημιουργία του ίδιου προϊόντος **198a** σε 27% απόδοση (Πίνακας 6, σειρά 2). Όσον αφορά τη δομή του προϊόντος **198a**, σε αναλογία



Πίνακας 6. Αντιδράσεις^α του Ιωδο Υλιδίου **162a** με τα Κυκλικά Αλκένια **197**.

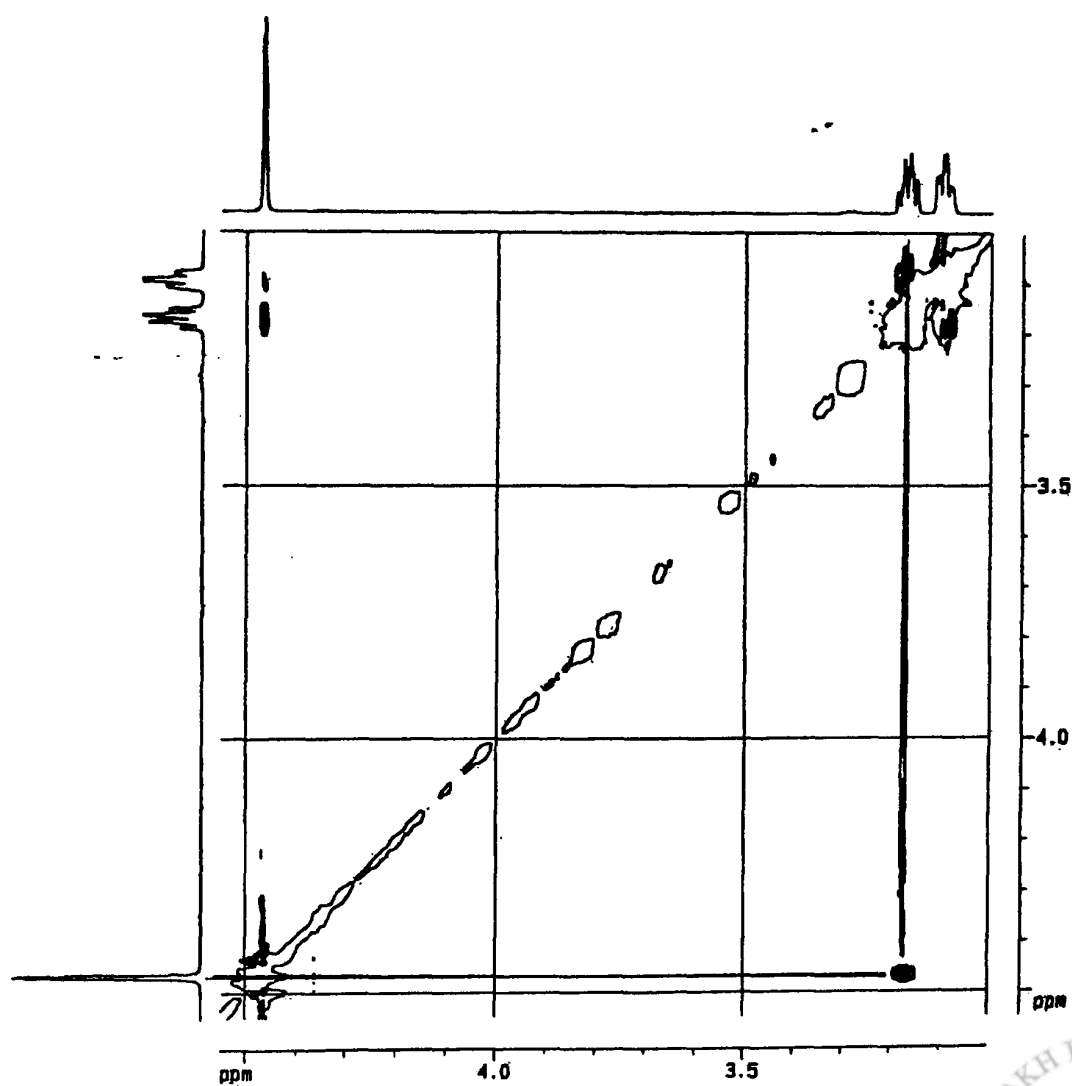
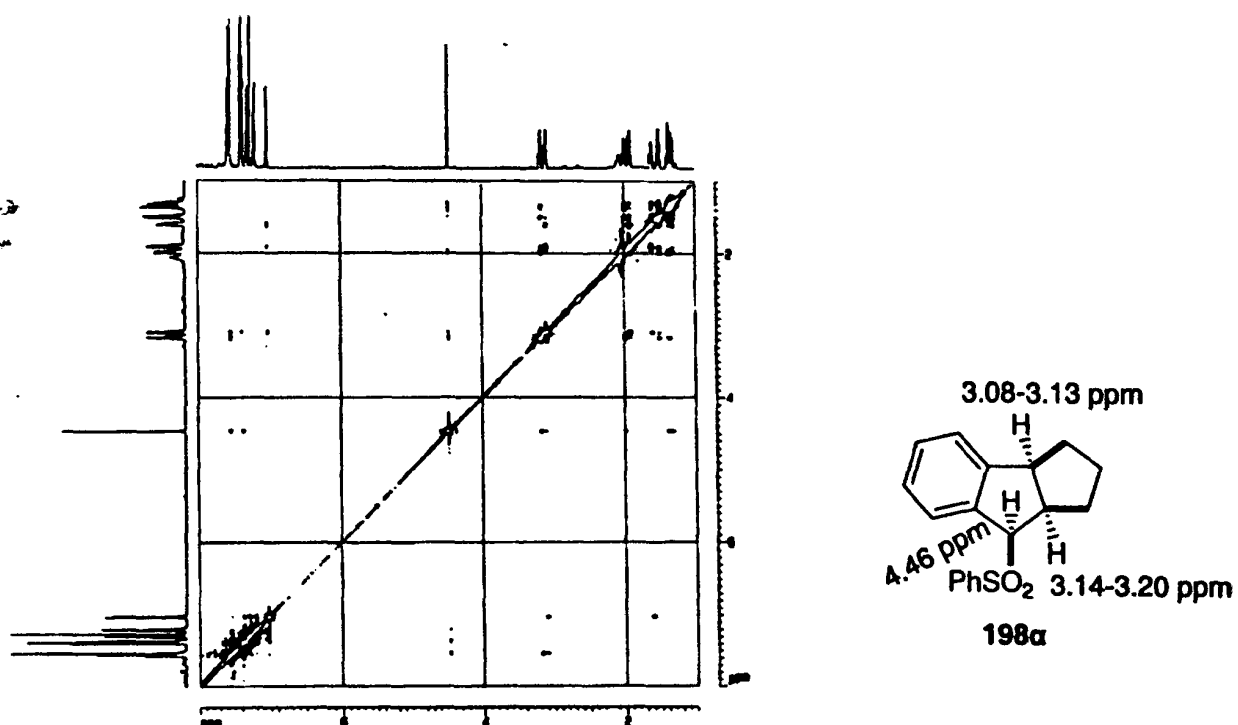


		Αλκένιο		Συνθήκες Αντίδρασης ^β			
α/α			R ¹	T (°C)	Χρόνος (h) ^γ	Προϊόν ^δ	Απόδοση (%) ^ε
1	197a		H	40	3.5	198a	31
2	197a		H	40	4.0	198a	27
3	197β		Me	70	2.0	198β	31
4	<i>trans</i> - 197γ		H	20	128	198γ	46
5	<i>cis</i> - 197γ		H	20	144	198γ	42
6	<i>cis</i> - 197γ		H	90	0.5	198γ	39 ^{στ}
7	<i>cis</i> - 197γ		H	90	0.2	198γ	40 ^{στ}

^αΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου **162a**, και του αλκενίου **197**, παρουσία καταλυτικής ποσότητας Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο, για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΣτις περιπτώσεις 2 και 6 οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν απουσία καταλυτικής ποσότητας Rh₂(OAc)₄. ^γΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^δΗ στεreoχημεία των προϊόντων είναι *cis,cis*. ^εΑπόδοση του προϊόντος έπεται από χρωματογραφία στήλης. ^{στ}Η απόδοση υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του μίγματος της αντίδρασης, σφάλμα ±5%.

με τα ινδανικά παράγωγα **189**, οι χαρακτηριστικές κορυφές που φαίνονται στο ¹H-NMR φάσμα είναι μια απλή κορυφή στα 4.46 ppm για το πρωτόνιο της θέσης C-1 που φέρει τη φαινυλοσουλφονική ομάδα, μια πολλαπλή κορυφή στα ~3.17 ppm για το πρωτόνιο της θέσης C-2 και μια πολλαπλή κορυφή στα ~3.11 ppm για το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-3.

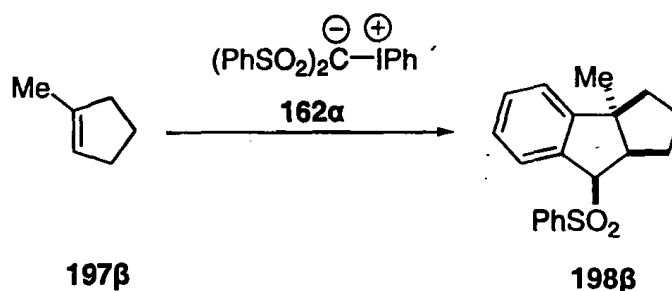




Εικόνα 13. Φάσμα NOESY του ινδανικού παραγώγου 198a.

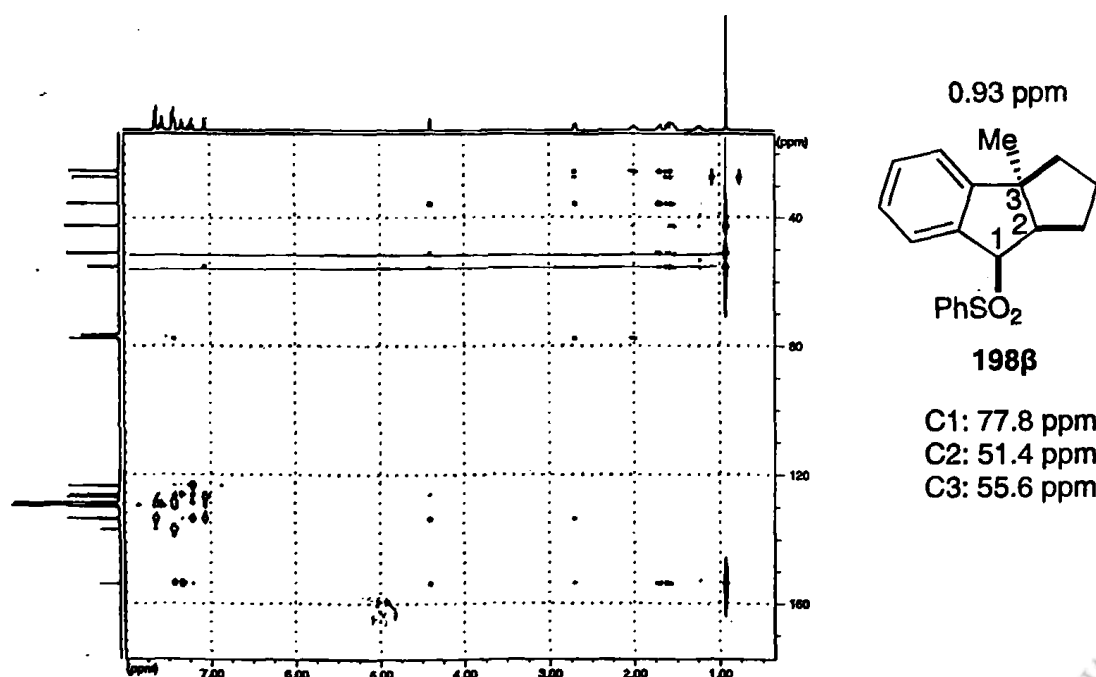
Από το φάσμα NOESY του ιντανίου **198α** δεν μπορούμε να είμαστε απόλυτα σίγουροι αν τα υδρογόνα που βρίσκονται στις θέσεις C-2 και C-3 έχουν *cis*- ή *trans*-στεreoχημεία, και αυτό διότι τα σήματα των δύο αυτών πρωτονίων στο φάσμα NOESY βρίσκονται πολύ κοντά στη διαγώνιο (Εικόνα 13). Ωστόσο, υπάρχει σήμα μεταξύ των πρωτονίων στη θέση C-1 και C-2 που δηλώνει ότι αυτά τα δύο πρωτόνια βρίσκονται σε *cis*-στεreoχημεία μεταξύ τους.

Με τις ίδιες συνθήκες, αλλά σε υψηλότερη θερμοκρασία το υλίδιο **162α** αντέδρασε και με το 1-μεθυλοκυκλοπεντένιο (**197β**) για να οδηγήσει *regio*-εκλεκτικά και διαστεροεκλεκτικά στη δημιουργία του ιντανικού παραγώγου **198β** σε 31% απόδοση (Πίνακας 6, σειρά 3, Σχήμα 98). Ο μέθυλο υποκαταστάτης βρίσκεται στη θέση-3 του



Σχήμα 98

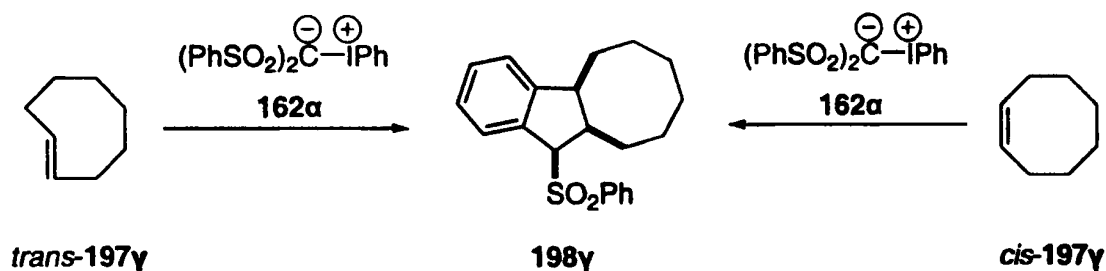
κυκλοπεντανικού δακτυλίου, όπως αποδεικνύεται από το HMBC-φάσμα του προϊόντος στο οποίο τα πρωτόνια της μέθυλο ομάδας που εμφανίζονται στα 0.93 ppm δίνουν σήματα με



Εικόνα 14. Φάσμα HMBC του ιντανικού παραγώγου **198β**.

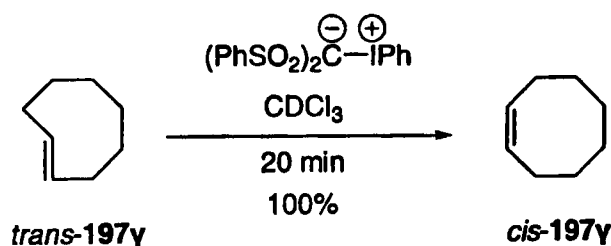
τους δύο άνθρακες στα 51.4 ppm και 55.6 ppm που βρίσκονται στη γέφυρα, αλλά όχι με τον άνθρακα στα 77.8 ppm που φέρει τη φαινυλοσουλφονυλο ομάδα (Εικόνα 14).

Το ιωδο υλίδιο **162a** αντέδρασε και με το *trans*- και *cis*-κυκλοοκτένιο (*trans*- και *cis*-**197γ**) για να οδηγήσει και στις δύο περιπτώσεις εκλεκτικά στο ίδιο ινδανικό παράγωγο **198γ** σε απόδοση 46% και 42% αντίστοιχα (Πίνακας 6, σειρές 4 και 5). Όπως συνέβη στις αντιδράσεις των υλιδίων **162a-γ** με τα *cis* και *trans* ισομερή του 3-εξενίου **188a** και του στυλβενίου **188γ**, όπου παρατηρήθηκε η (*cis*-σε-*trans*) ισομερείωση, έτσι και στην περίπτωση της αντίδρασης με το κυκλοοκτένιο **197γ** το *trans*-κυκλοοκτένιο ισομερίστηκε στο



Σχήμα 99

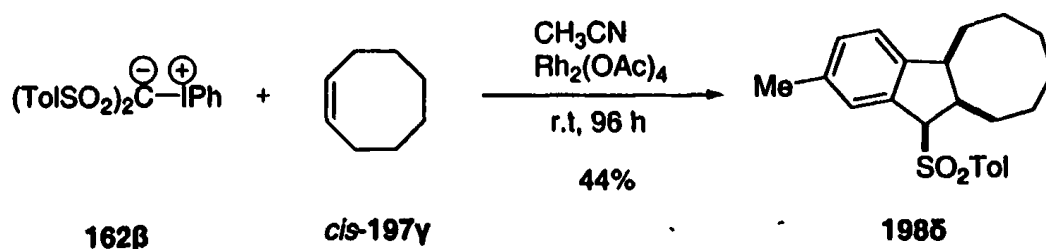
σταθερότερο *cis*-ισομερές. Και πάλι, διάφορα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έδειξαν ότι το υλίδιο **162a** είναι υπεύθυνο για την ισομερείωση του *trans*-κυκλοοκτενίου στο σταθερότερο *cis*-κυκλοοκτένιο. Για παράδειγμα, όταν ένα διάλυμα του *trans*-κυκλοοκτενίου σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου παρουσία ή όχι καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, τότε καμία ισομερείωση δεν παρατηρήθηκε έπειτα από 24 ώρες. Αλλά, όταν το *trans*-κυκλοοκτένιο αναδεύτηκε σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο παρουσία του ιωδο υλιδίου **162a** τότε έπειτα από 20 λεπτά είχε ισομεριστεί πλήρως στο *cis*-κυκλοοκτένιο (Σχήμα 100).



Σχήμα 100

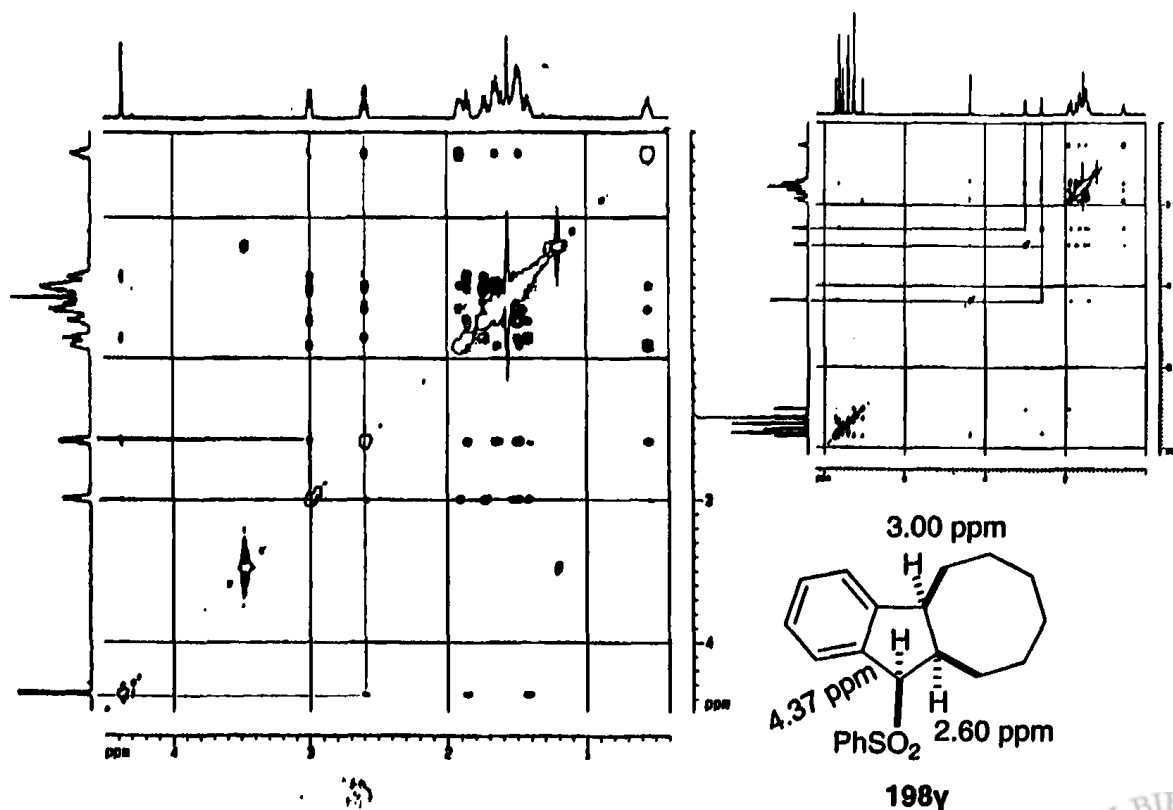


Το υλίδιο **162α** αντέδρασε με το *cis*-κυκλοοκτένιο θερμικά πολύ ταχύτερα, παρουσία ή όχι του καταλύτη $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, για να οδηγήσει στο ίδιο ινδανικό παράγωγο *cis*-**198γ** (Πίνακας 3, σειρές 6 και 7). Φαίνεται, όπως και στην αντίδραση με το κυκλοπεντένιο, ότι η παρουσία του καταλύτη δεν είναι απαραίτητη αφού δε βελτιώνει την απόδοση, ενώ η βελτίωση που παρατηρείται στο χρόνο είναι πολύ μικρή. Τέλος, και το υλίδιο **162β** αντέδρασε σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, με το *cis*-κυκλοοκτένιο για να οδηγήσει *regio*-εκλεκτικά και διαστερεοεκλεκτικά στο ινδανικό παράγωγο **198δ** σε 44% απόδοση (Σχήμα 101).



Σχήμα 101

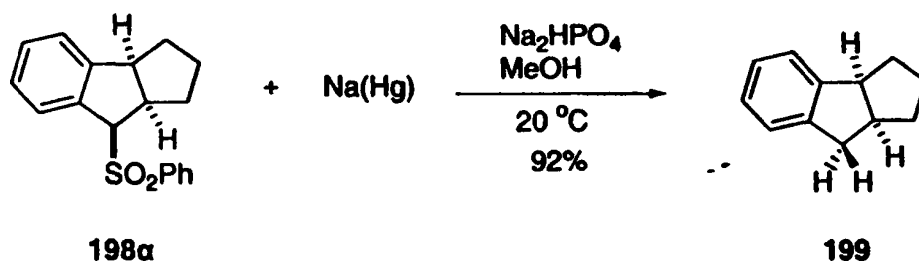
Όσον αφορά τη δομή του ινδανικού παραγώγου **198γ**, το ^1H -NMR φάσμα δείχνει μια



Εικόνα 15. Φάσμα ROESY του ινδανικού παραγώγου **198γ**.

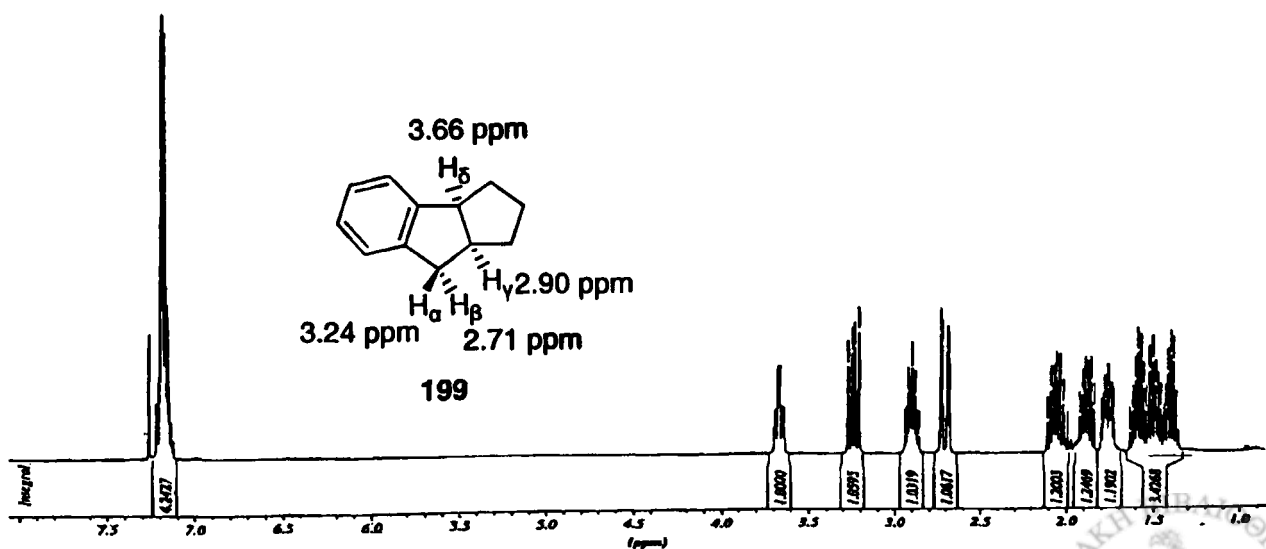
πολλαπλή κορυφή στα ~2.60 ppm για το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-2, μια πολλαπλή κορυφή στα ~3.00 ppm για το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-3 και μια διπλή κορυφή στα 4.37 ppm με $J = 5.7$ Hz για το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-1 και φέρει τη φαινυλοσουλφονική ομάδα. Το γεγονός ότι υπάρχουν σήματα στο φάσμα ROESY μεταξύ των πρωτονίων που βρίσκονται στις θέσεις C-1 και C-2 καθώς επίσης και των πρωτονίων που βρίσκονται στις θέσεις C-2 και C-3 δηλώνει την *cis,cis* στερεοχημεία των τριών υποκαταστατών που βρίσκονται στον πενταμελή δακτύλιο που δημιουργείται από την αντίδραση (Εικόνα 15).

Η φαινυλοσουλφονυλο ομάδα μπορεί πολύ εύκολα να απομακρυνθεί με διάφορους τρόπους.⁹³ Έτσι, η κατεργασία του ινδανικού παραγώγου 198α με αμάλγαμα νατρίου οδήγησε στο ινδάνιο 199 σε 92% απόδοση (Σχήμα 102). Η δημιουργία του ινδανίου 199 μας



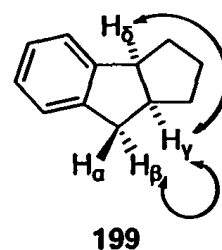
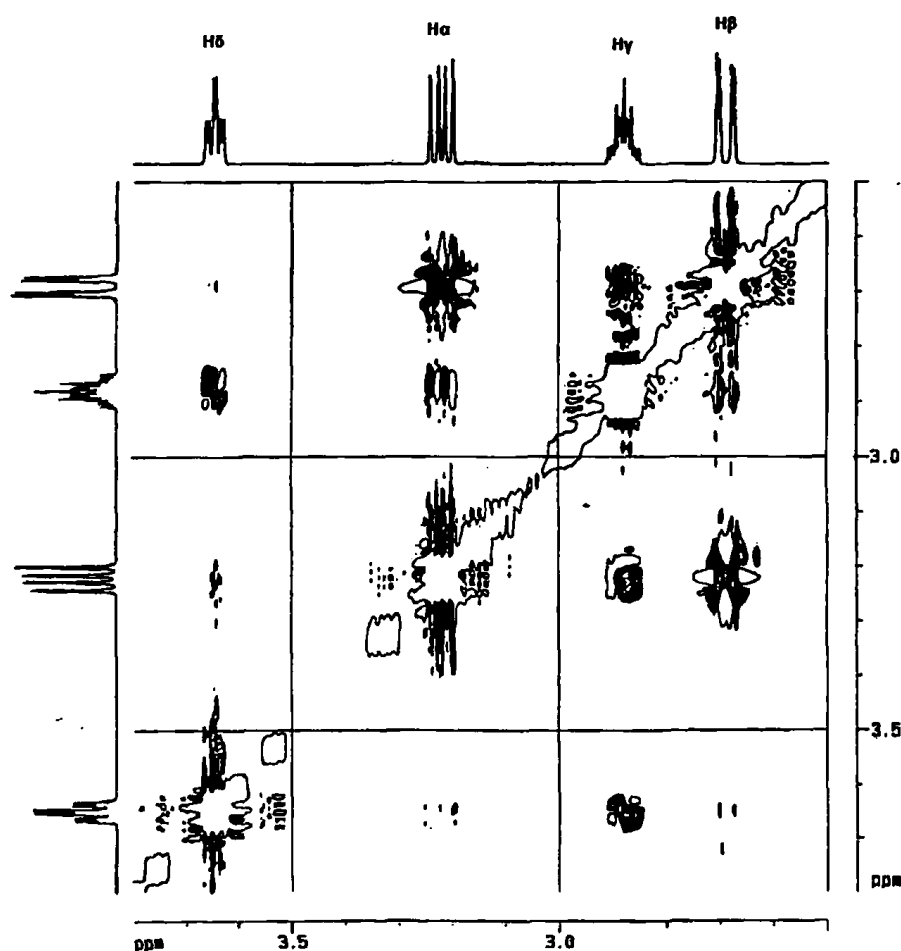
Σχήμα 102

βοήθησε να δούμε ότι τα δύο υδρογόνα της γέφυρας των δύο κυκλοπεντανικών δακτύλιων



Εικόνα 15. ¹H-NMR φάσμα του ινδανίου 199.

βρίσκονται σε *cis*-στεreoχημεία. Το ^1H -NMR φάσμα του ινδανικού παραγώγου **199** εμφανίζει μια διπλή-διπλής κορυφή στα ~ 2.71 ppm με $J = 3.3$ και 16.5 Hz για το πρωτόνιο H_β , μια πολλαπλή κορυφή στα ~ 2.90 ppm για το πρωτόνιο H_γ , μια διπλή-διπλής κορυφή στα ~ 3.24 ppm με $J = 8.8$ και 16.5 Hz για το πρωτόνιο H_α , και μια διπλή-διπλή-διπλής κορυφή στα 3.66 ppm με $J = 3.3$, 8.8 και 12.5 Hz για το πρωτόνιο H_δ (Εικόνα 16). Στο φάσμα NOESY εμφανίζονται καθαρά σήματα μεταξύ των πρωτονίων H_β και H_γ , καθώς επίσης και μεταξύ των πρωτονίων που βρίσκονται στη γέφυρα H_γ και H_δ , γεγονός που δηλώνει την *cis,cis* στεreoχημεία (Εικόνα 16).



Εικόνα 16. Φάσμα NOESY των χαρακτηριστικών κορυφών του ινδανίου **199**.

5. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΩΝ ΤΩΝ Β-ΔΙΣΟΥΛΦΟΝΩΝ ΜΕ ΝΟΡΒΟΡΝΥΛΕΝΙΚΑ ΠΑΡΑΓΩΓΑ

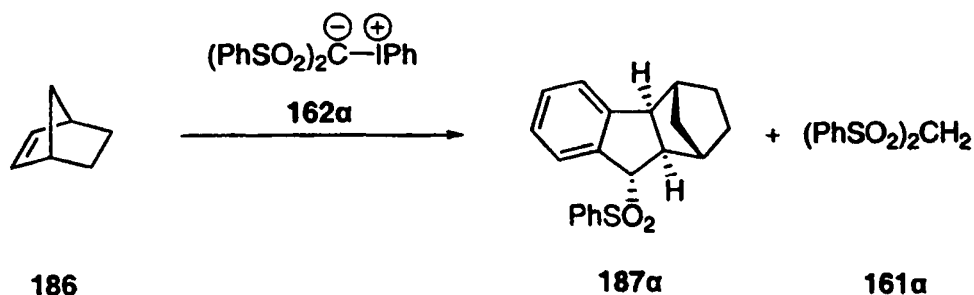
Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162a** με το νορβορνυλένιο **186** σε μεθυλενοχλωρίδιο οδήγησε, μετά από ανάδευση για 6 ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου σε ατμόσφαιρα N_2 , στο ινδανικό παράγωγο **187a** (Σχήμα 76), του οποίου η δομή έχει επιλυθεί με ακτίνες-Χ (Εικόνα 3).^{78b} Θελήσαμε να μελετήσουμε περισσότερο την αντίδραση αυτή αφενός για να δούμε αν το ινδανικό παράγωγο **187a** είναι το μοναδικό ισομερές που σχηματίζεται, από τα οκτώ πιθανά, και αφετέρου να βρούμε τις βέλτιστες συνθήκες στις οποίες ο χρόνος αντίδρασης θα μειωνόταν (αρχικά είναι 6 ημέρες) με ταυτόχρονη αύξηση της απόδοσης του ινδανικού παραγώγου **187a** σε σχέση με τη δημιουργία του δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθανίου **161a**, το προϊόν αποσύνθεσης του υλιδίου, που παράγεται σε όλες αυτές τις αντιδράσεις.

Τα αποτελέσματα των αντιδράσεων σε διάφορες συνθήκες του υλιδίου **162a** με το νορβορνυλένιο **186** φαίνονται στον Πίνακα 7. Όπως φαίνεται, σε μεθυλενοχλωρίδιο στους 20 °C, προέκυψε ένα μίγμα 54:46 του επιθυμητού ινδανίου **187a** και της δισουλφόνης **161a** (σειρά 1). Παρόμοια αποτελέσματα όσον αφορά την αναλογία των προϊόντων λήφθηκαν και όταν η αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία φωτός ή σε αδρανή ατμόσφαιρα, μολονότι χρειάστηκαν μεγαλύτεροι χρόνοι αντίδρασης (σειρές 2-4). Η προσθήκη καταλυτικής ποσότητας $Rh_2(OAc)_4$ (0.1-0.2 mol%) μειώνει σημαντικά (~2000 φορές) το χρόνο που χρειάζεται το υλίδιο για να αντιδράσει, αλλά και πάλι η μεγαλύτερη ποσότητα του υλιδίου μετατρέπεται στο αντίστοιχο δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο **161a** (σειρά 5). Η χρήση του τετραχλωράνθρακα ως διαλύτη είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου της αντίδρασης (~3 φορές) χωρίς καμία βελτίωση της αναλογίας των προϊόντων (σειρά 6).

Η απόδοση του ινδανίου **187a** αυξήθηκε όταν χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης το ακετονιτρίλιο. Ο χρόνος αντίδρασης ήταν μικρότερος σε αυτή την περίπτωση και η αναλογία προϊόντων ήταν 70:30 (σειρά 7). Με προσθήκη καταλυτικής ποσότητας $Rh_2(OAc)_4$ (0.1-0.2 mol%) σε ακετονιτρίλιο, ο χρόνος αντίδρασης ήταν ακόμη πιο μικρός (σειρά 8) ενώ θερμικά (80 °C) ο χρόνος αντίδρασης μειώθηκε ακόμη περισσότερο (σειρά 9). Παρόμοια βελτίωση στον χρόνο αντίδρασης και στην απόδοση του ινδανίου **187a** λαμβάνεται και όταν ως διαλύτης χρησιμοποιήθηκε το διμεθυλοσουλφοξείδιο παρουσία του καταλύτη $Rh_2(OAc)_4$ (σειρά 12).



Πίνακας 7. Μελέτη της αντίδρασης^a του υλιδίου 162a με το νορβονυλένιο 186.



α/α	Συνθήκες Αντίδρασης				Αναλογία Προϊόντων ^δ	
	Διαλύτης	Καταλύτης ^β	T (°C)	Χρόνος (h) ^γ	187a	161a
1	CH ₂ Cl ₂	--	20	240	54	: 46
2	CH ₂ Cl ₂ ^ε	--	20	600	45	: 55
3	CH ₂ Cl ₂ ^{ε,στ}	--	20	600	48	: 52
4	CH ₂ Cl ₂ ^{στ}	--	20	600	42	: 58
5	CH ₂ Cl ₂ ^{στ}	Rh ₂ (OAc) ₄	20	0.3	44	: 56
6	CCl ₄ ^{στ}	--	20	2160	45	: 55
7	CH ₃ CN ^{στ}	--	20	168	70	: 30
8	CH ₃ CN	Rh ₂ (OAc) ₄	20	22	70	: 30
9	CH ₃ CN	Rh ₂ (OAc) ₄	80	1.5	68	: 32
10	CH ₃ CN	PdCl ₂	20	60	75	: 25
11	CH ₃ CN	Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂	20	216	75	: 25
12	DMSO	Rh ₂ (OAc) ₄	20	24	74	: 26

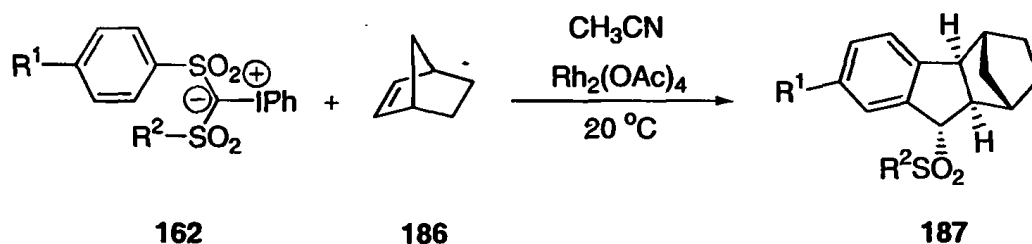
^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου 162a (1.0 ισοδ.) και του νορβονυλενίου 186 (7.5 ισοδ.) για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΗ καταλυτική ποσότητα ήταν 0.1-0.2 mol% σε κάθε περίπτωση. ^γΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^δΗ αναλογία των προϊόντων υπολογίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας ¹H-NMR στο μίγμα της αντίδρασης, σφάλμα ±5%. ^εΗ αντίδραση πραγματοποιήθηκε απουσία φωτός. ^{στ}Σε ατμόσφαιρα αργού.

Η χρήση καταλυτικών ποσοτήτων του PdCl₂ και Pd(CH₃CN)₂Cl₂ (σειρές 10 και 11) βελτίωσε το ποσοστό σχηματισμού του ινδανίου 187a, όχι όμως και το χρόνο της αντίδρασης. Αντίθετα, όταν παράγωγα χαλκού, όπως Cu(acac)₂ ή CuI χρησιμοποιηθούν ως καταλύτες τότε λαμβάνεται πολύπλοκο μίγμα αντίδρασης στο οποίο ο φαινυλοθειοφαινυλοσουλφονικός εστέρας (PhSO₂SPh) είναι το κύριο προϊόν. Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι ικανοποιητικά αποτελέσματα λαμβάνονται και όταν χρησιμοποιηθεί ως καταλύτης ZnBr₂, ένα τυπικό παράδειγμα οξέος κατά Lewis.

Από τα αποτελέσματα αυτά φαίνεται ότι οι βέλτιστες συνθήκες αντίδρασης είναι είτε η χρήση του ακετονιτριλίου ως διαλύτη και του $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ή του PdCl_2 ως καταλύτη (σειρές 8 και 10), ή η χρήση του διμεθυλοσουλφοξειδίου ως διαλύτη και του $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ ως καταλύτη (σειρές 12). Αποφασίσαμε, να χρησιμοποιήσουμε τις πρώτες συνθήκες (διαλύτης : ακετονιτρίλιο, καταλύτης : $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$) διότι στη περίπτωση του καταλύτη PdCl_2 ο απαιτούμενος χρόνος αντίδρασης είναι περίπου τριπλάσιος, ενώ δεν θέλαμε να χρησιμοποιήσουμε ως διαλύτη το διμεθυλοσουλφοξείδιο, αφενός γιατί τα δις(σουλφονυλο)ιωδο υλίδια είναι διαλυτά σε αυτόν το διαλύτη και δε θα μπορούσαμε να καταλάβουμε το τέλος της αντίδρασης και αφετέρου η απομάκρυνση του διμεθυλοσουλφοξειδίου είναι κατά πολύ δυσκολότερη από αυτήν του ακετονιτριλίου.

Η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το νορβορνυλένιο **186** οδήγησε αποκλειστικά στο ινδανικό παράγωγο **187a** σε 64% απόδοση (Πίνακας 2, σειρά 1). Ανάλογα, τα υλίδια **162β,γ** αντέδρασαν με το νορβορνυλένιο **186** και οδήγησαν στα ινδανικά παράγωγα **187β,γ** (σειρές 2,3).

Πίνακας 8. Αντιδράσεις^a των ιωδο υλιδίων **162** με νορβορνυλένιο **186**.

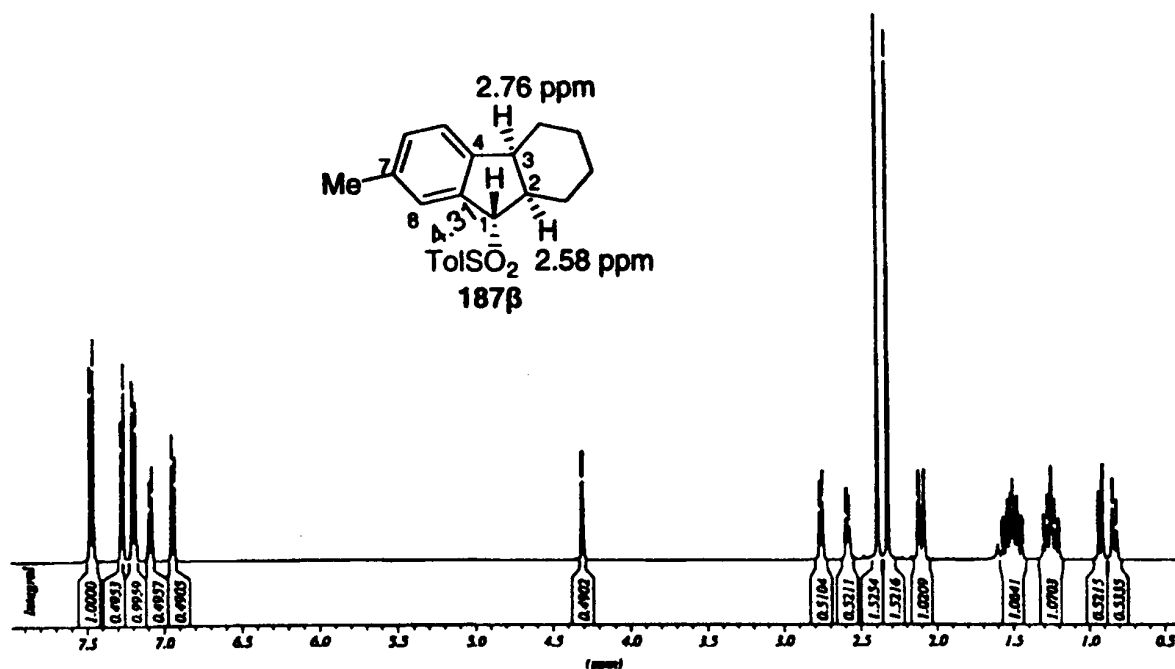


α/α	Υλίδιο		Συνθήκες Αντίδρασης				Προϊόν	Απόδοση (%) ^γ
	R ¹	R ²	Καταλύτης	Διαλύτης	Χρόνος (h) ^β			
1	162a	H	Ph	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	CH_3CN	22	187a	64
2	162β	Me	Tol	—	CH_2Cl_2	240	187β	30
3	162γ	Me	Me	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	CH_3CN	108	187γ	29

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση ενός αιωρήματος του υλιδίου **162** και του νορβορνυλενίου **186a** (περίσσεια) για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης

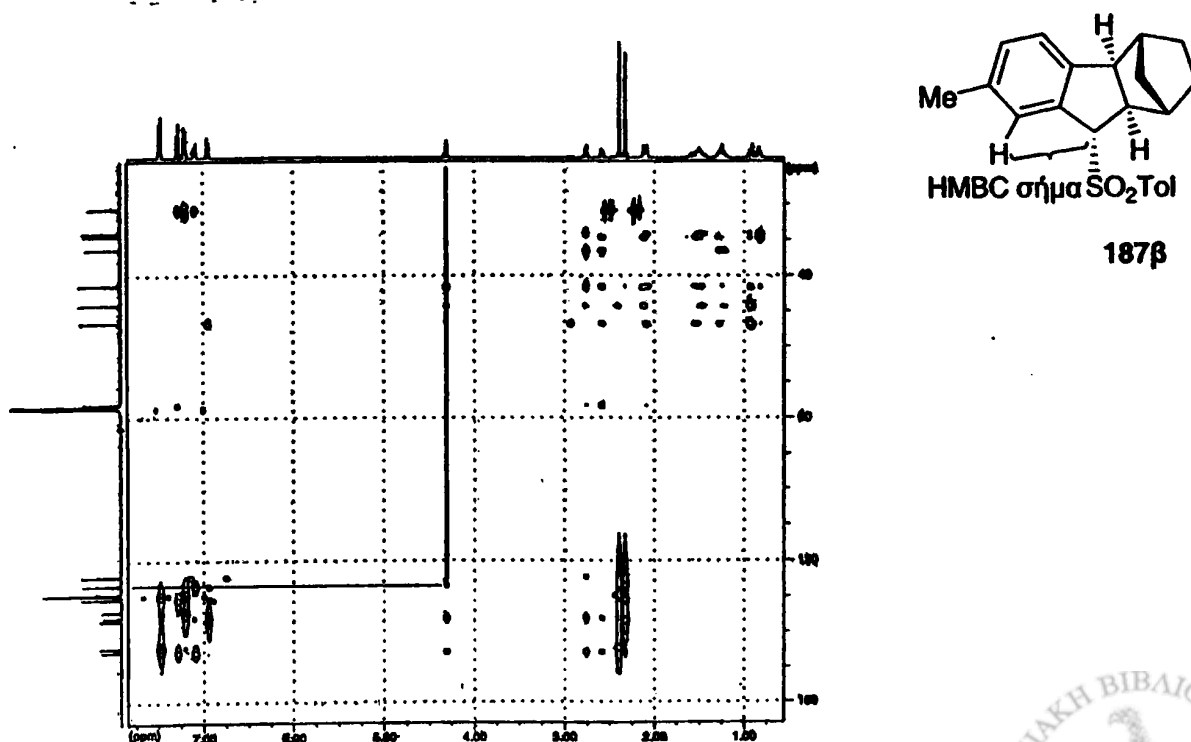


Το φάσμα ^1H NMR του ινδανικού παραγώγου **187β** δείχνει τα υδρογόνα που βρίσκονται στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο που δημιουργείται από την αντίδραση, ως μια



Εικόνα 17. Φάσμα ^1H -NMR του ινδανικού παραγώγου **187β**.

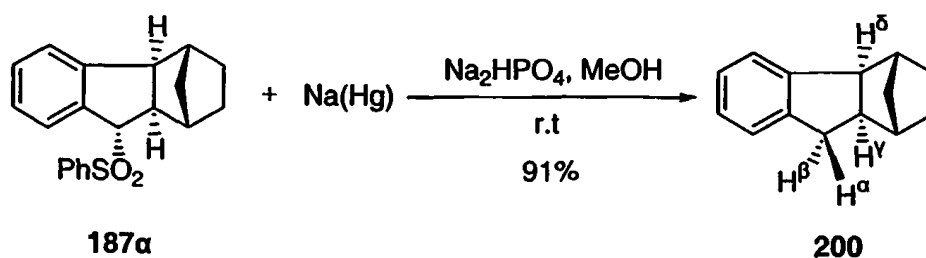
διπλή κορυφή στα 4.31 ppm με $J = 2.2$ Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-1, μια διπλή κορυφή στα 2.76 ppm με $J = 7.3$ Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-3 και μια διπλή-διπλής κορυφή στα



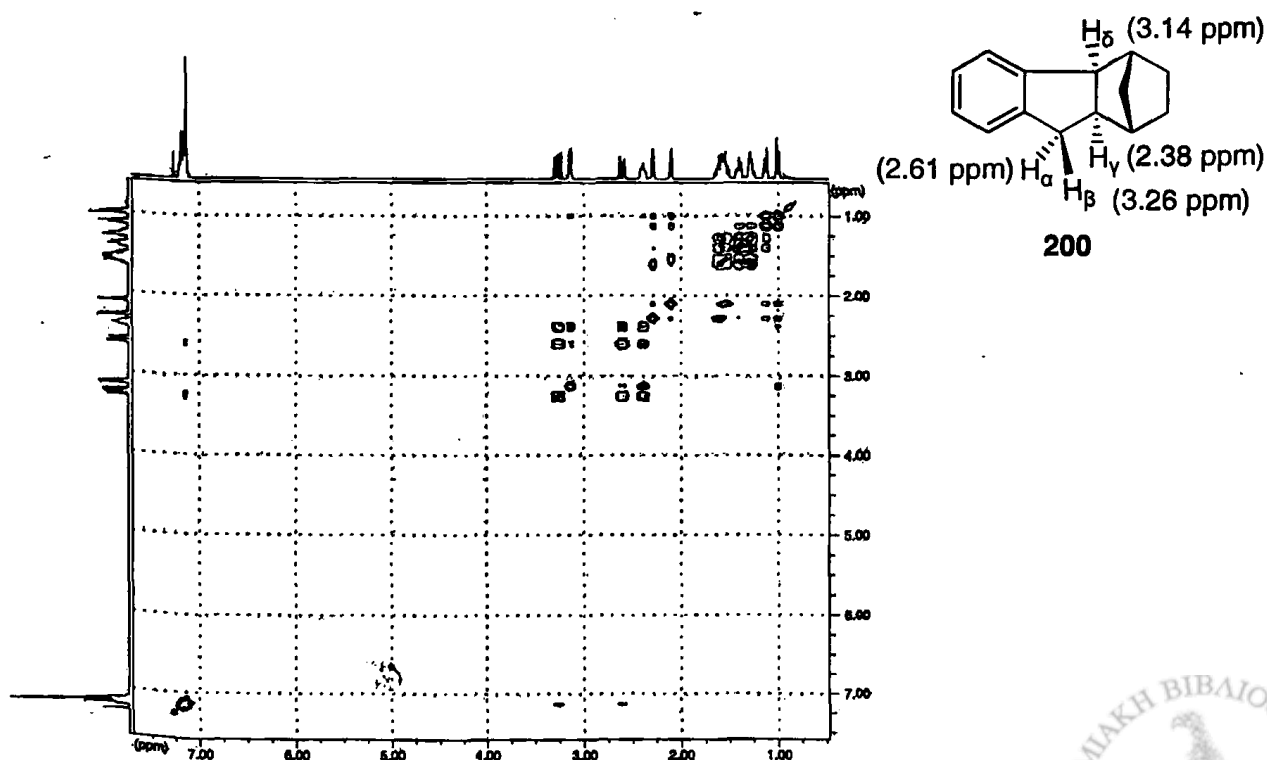
Εικόνα 18. Φάσμα HMBC του ινδανικού παραγώγου **187β**.

2.58 ppm με $J = 2.2$ Hz και 7.3 Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-2. Επίσης, στο φάσμα HMBC το σήμα μεταξύ του αρωματικού άνθρακα που βρίσκεται στη θέση C-8 και εμφανίζεται στα 126.6 ppm στο φάσμα ^{13}C -NMR και του υδρογόνου που βρίσκεται στη θέση C-1 και φέρει την π -τολυλοσουλφονυλο ομάδα και εμφανίζεται στα 4.31 ppm στο φάσμα ^1H -NMR, δείχνει ότι, όπως και στην περίπτωση των ινδανικών παραγώγων 189δ-ζ, η μεθυλο ομάδα του βενζο δακτυλίου και η C-1 θέση που φέρει τη σουλφονυλο ομάδα στον πενταμελή δακτύλιο που σχηματίζεται από την αντίδραση, βρίσκονται σε θέση *μετα* ή *μια* με την άλλη στο προϊόν, παρόλο που αρχικά αυτός ο μεθυλο υποκαταστάτης κατέχει την *παρα* θέση στην π -τολουολοσουλφόνυλο ομάδα του ιωδο υλιδίου (Εικόνα 18).

Η φαινυλοσουλφονυλο ομάδα μπορεί να απομακρυνθεί και από αυτά τα προϊόντα, όπως συνέβη και στο ινδανικό παράγωγο 198α. Η αντίδραση του ινδανικού παραγώγου 187α με αμάλγαμα νατρίου οδήγησε στο ινδανικό παράγωγο 200 σε 91% απόδοση (Σχήμα 103), το



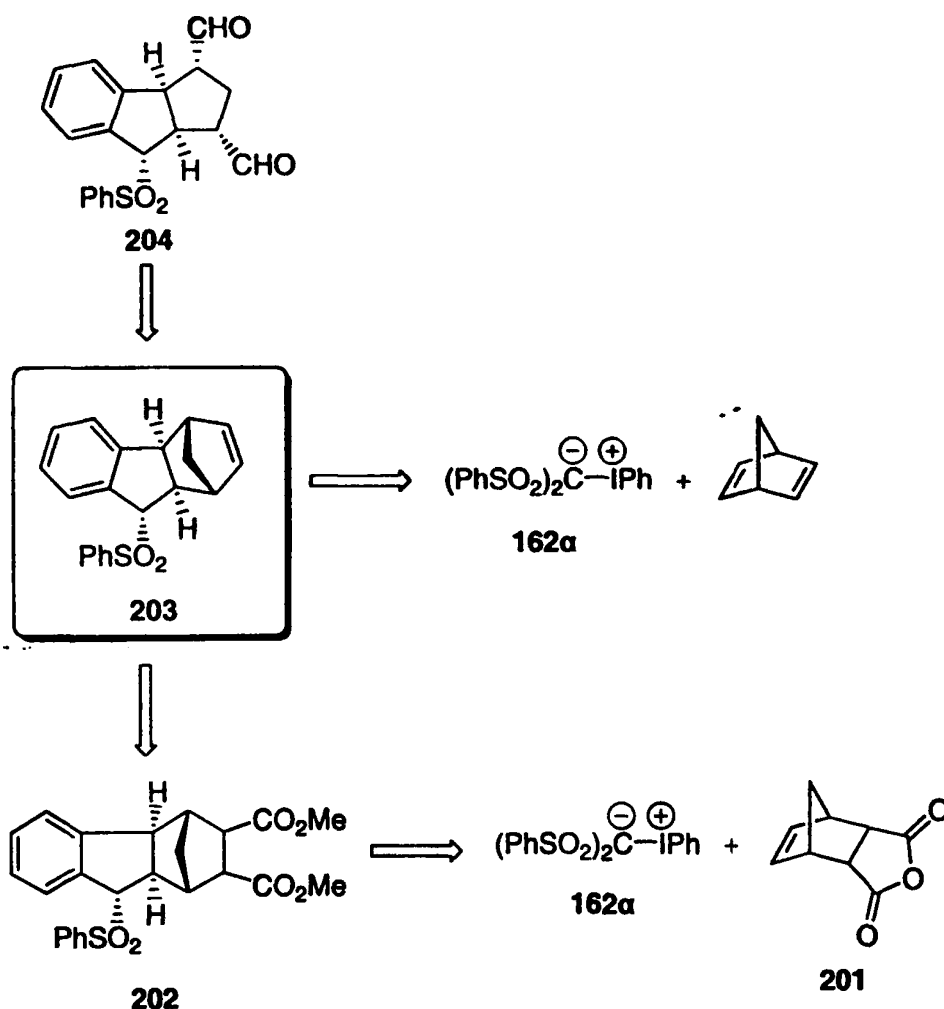
-Σχήμα 103



Εικόνα 19. Φάσμα COSY του ινδανικού παραγώγου 200.

COSY φάσμα του οποίου φαίνεται στην εικόνα 19. Τα τέσσερα υδρογόνα H_a-H_d του κυκλοπεντανικού δακτύλιου εμφανίζονται στο 1H -NMR ως μια διπλή-διπλής κορυφή στα 3.26 ppm με $J = 10.2$ και 17.2 Hz για το πρωτόνιο H_a , μια διπλή κορυφή στα 3.14 ppm με $J = 7.8$ Hz για το πρωτόνιο H_d , μια διπλή-διπλής κορυφή στα 2.61 ppm με $J = 3.9$ και 17.2 Hz για το πρωτόνιο H_b και μια πολλαπλή κορυφή στα 2.39 ppm για το πρωτόνιο H_c .

Σύμφωνα με τη ρετροσυνθετική ανάλυση που φαίνεται στο Σχήμα 104, η ένωση **204** θα μπορούσε να προέλθει από το αλκένιο **203** με οζονόλυση, το οποίο με τη σειρά του θα

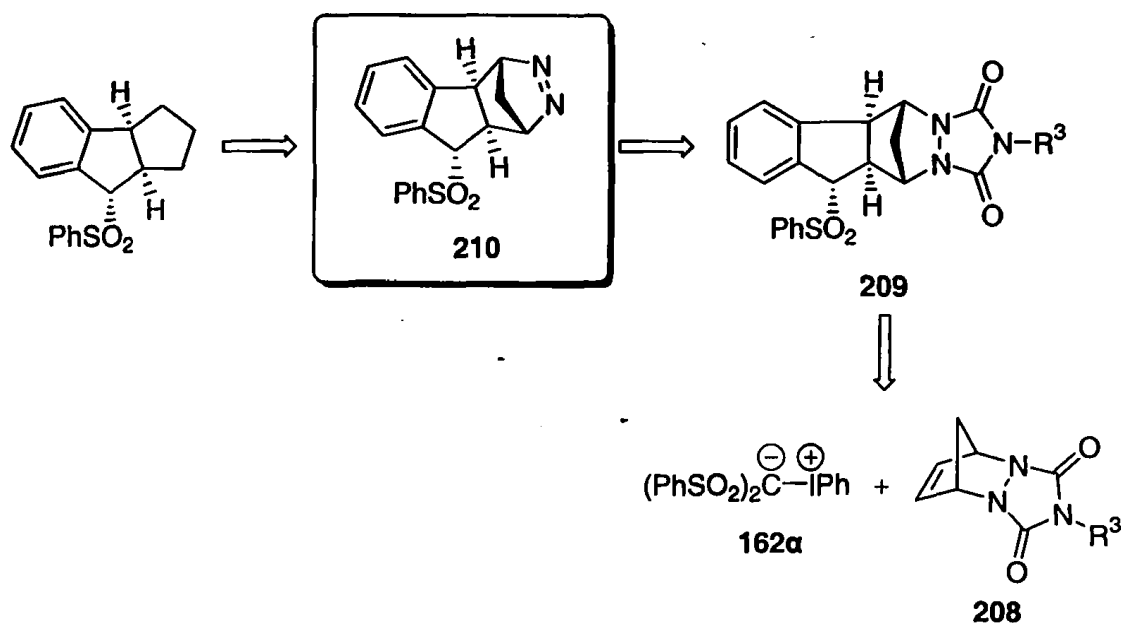


Σχήμα 104

μπορούσε να δημιουργηθεί απευθείας από την αντίδραση του υλιδίου **162a** με το δικυκλο[2.2.1]επτα-2,5-διένιο. Δυστυχώς, το υλίδιο **162a** δεν αντιδρά καλά με το δικυκλο[2.2.1]επτα-2,5-διένιο, καθώς μετά από ανάδευση για 3 ημέρες το αλκένιο **203** ανιχνεύεται στο μίγμα της αντίδρασης και απομονώνεται έπειτα από τη χρωματογραφία στήλης σε πολύ μικρό ποσοστό (5-10%). Εναλλακτικά, το αλκένιο **203** μπορεί να

δημιουργηθεί από την αποκαρβοξυλίωση του διεστέρα **202**, ο οποίος θα μπορούσε να σχηματιστεί, από την εστεροποίηση του προϊόντος της αντίδρασης του υλιδίου **4a** με τον ανυδρίτη **201**. Σύμφωνα με αυτή την αλληλουχία το προϊόν **204** που θα δημιουργηθεί θα περιέχει δύο συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους στους οποίους θα υπάρχει ταυτόχρονος έλεγχος πέντε ασύμμετρων κέντρων άνθρακα, τριών που δημιουργούνται από την αντίδραση και δύο που προέρχονται από την οξονόυση.

Ανάλογα, μια παρόμοια ένωση, θα μπορούσε να προέλθει από την αζωένωση **210** η οποία θα δημιουργηθεί με την απομάκρυνση του ουραζολικού δακτύλιου από το τρικυκλικό ουραζόλιο **209**, το προϊόν αντίδρασης του υλιδίου **162a** με το δικυκλικό ουραζόλιο **208** (Σχήμα 105). Η αντίδραση κυκλοπροσθήκης επεκτάθηκε με τη χρήση των διαφόρων νορβορνυλενικών ανυδριτών **201a-δ** και των νορβορνυλενικών ουραζολών **205a,β**.



Σχήμα 105

Τα ιωδο υλίδια **162** αντέδρασαν με τους νορβορνυλενικούς ανυδρίτες **201**. Ο μεθυλοϋποκατεστημένος νορβορνυλενικός ανυδρίτης *endo*-**201b** είναι εμπορικά διαθέσιμος, ενώ οι γνωστοί ανυδρίτες **201a**,⁹⁴ και **201γ,δ**⁹⁵ παρασκευάστηκαν με την αντίδραση Diels-Alder του κυκλοπενταδιενίου ή των κατάλληλων 6,6-υποκατεστημένων φουλβενίων με μηλεϊνικό ανυδρίτη (Πίνακας 9).

Πίνακας 9. Δημιουργία των δικυκλικών ανυδριτών 201.

α/α	X	Ανυδρίτης	Απόδοση (%)
1	CH ₂	<i>endo</i> -201 α	96
2	CH ₂	<i>exo</i> -201 α	09
3		<i>endo</i> -201 γ	69
4		<i>exo</i> -201 γ	69
5		<i>endo</i> -201 δ	66

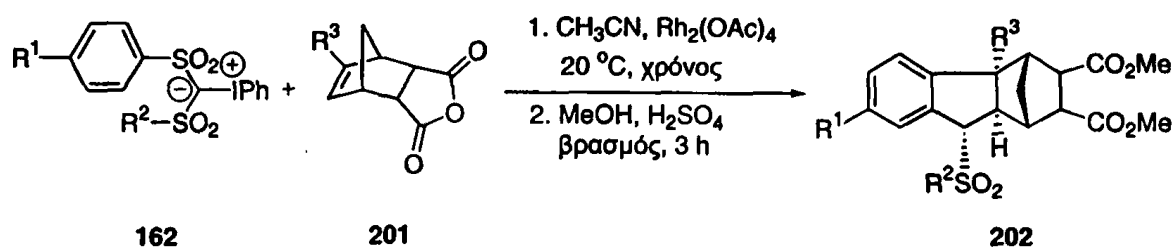
Η αντίδραση των ιωδο υλιδίων 162 α - γ με τους ανυδρίτες 201 α , β οδήγησε στα αντίστοιχα ινδανικά παράγωγα τα οποία δεν ήταν εύκολο να απομονωθούν με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel), γιατί η silica-gel που χρησιμοποιείται διασπά αυτά τα παράγωγα των ανυδριτών. Για το λόγο αυτό, τα παράγωγα αυτά μετατράπηκαν μετά το τέλος της αντίδρασης, με θέρμανση σε μεθανόλη παρουσία καταλυτικής ποσότητας θειικού οξέος, στους αντίστοιχους ινδανικούς διεστέρες 202 α - ζ (Πίνακας 10).

Ειδικότερα, τα υλίδια 162 α - γ αντέδρασαν με τους *endo*- και *exo*-νορβορνυλενικούς ανυδρίτες *endo*-201 α και *exo*-201 β για να οδηγήσουν, έπειτα από εστεροποίηση, σε πολύ καλές αποδόσεις και με μικρούς χρόνους αντίδρασης στους διεστέρες 202 α - ϵ (Πίνακας 10, σειρές 1-5). Ανάλογα, τα ιωδο υλίδια 162 α , β αντέδρασαν και με τον μεθυλοϋποκατεστημένο νορβορνυλενικό ανυδρίτη 201 β για να δώσουν, έπειτα από εστεροποίηση τους ινδανικούς διεστέρες 202στ- ζ (Πίνακας 10, σειρές 6 και 7).

Ενδεικτικά, στην εικόνα 19, απεικονίζεται το φάσμα HMBC του ινδανικού παραγώγου 202στ, όπου φαίνεται ότι η μεθυλο ομάδα που βρίσκεται στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο εμφανίζεται στο φάσμα ¹H-NMR στα 0.87 ppm, δίνει σήμα στο HMBC φάσμα με τους άνθρακες C-3 και C-2 που εμφανίζονται στα 54.7 και 47.5 ppm αντίστοιχα, αλλά δε

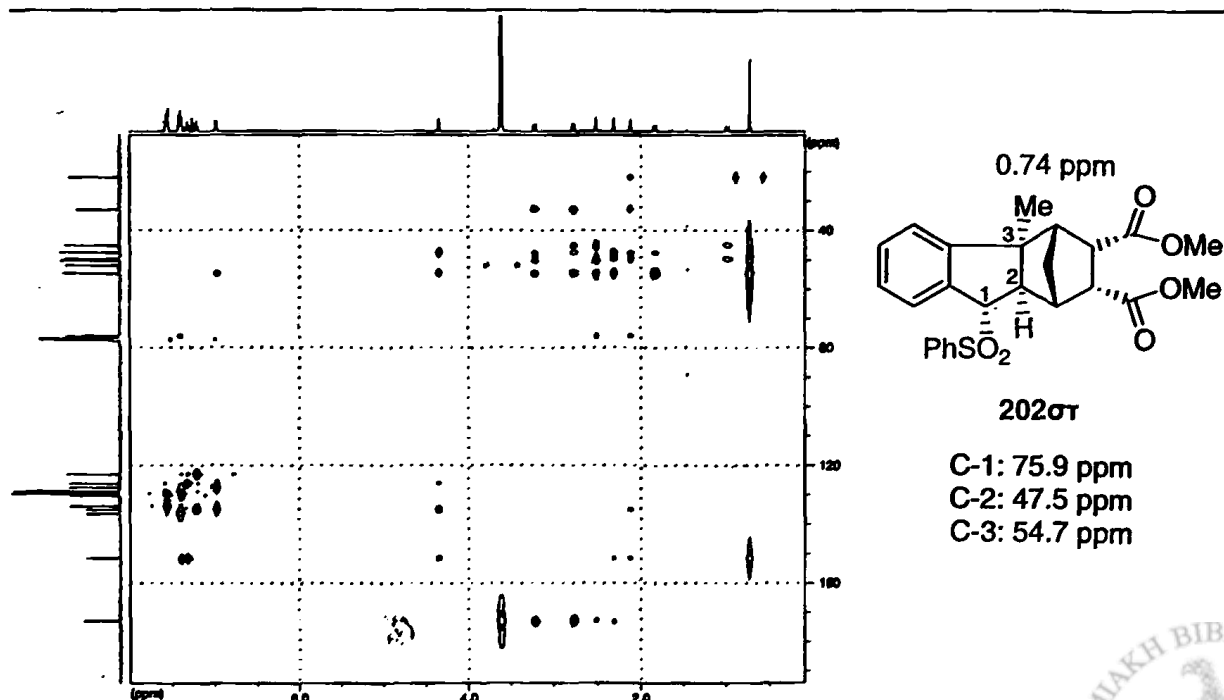


Πίνακας 10. Αντιδράσεις^α των ιωδο υλιδίων 162α-γ με τους ανυδρίτες 201α,β.



α/α	Υλίδιο			Ανυδρίτης		Χρόνος (h) ^β	Προϊόν	Απόδοση(%) ^γ
	R ¹	R ²		R ³				
1	162α	H	Ph	<i>endo</i> -201α	H	2.0	202α	61
2	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>endo</i> -201α	H	0.3	202β	58
3	162α	H	Ph	<i>exo</i> -201α	H	0.8	202γ	74
4	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>exo</i> -201α	H	0.1	202δ	62
5	162γ	Me	Me	<i>exo</i> -201α	H	0.8	202ε	47
6	162α	H	Ph	<i>endo</i> -201β	Me	3.5	202στ	58
7	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>endo</i> -201β	Me	0.8	202ζ	66

^αΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου 162, και του ανυδρίτη 201, παρουσία καταλύτικής ποσότητας Rh₂(OAc)₄, σε ακετονιτρίλιο, για τον απαιτούμενο χρόνο. Στη συνέχεια, απομακρύνεται ο διαλύτης, στο υπόλειμμα προστίθεται μεθανόλη και καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και το νέο διάλυμα βράζεται για 3 ώρες. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπεται από χρωματογραφία στήλης.



Εικόνα 19. Φάσμα HMBC του ινδανικού παραγώγου 202στ.

Παρόμοιες αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης έδωσαν τα υλίδια **162α,β** και με τους νορβορνυλενικούς ανυδρίτες **201γ,δ** στους οποίους υπάρχουν δύο διπλοί δεσμοί, ο νορβορνυλενικός και ο διπλός δεσμός που βρίσκεται στην κορυφή της γέφυρας. Τα υλίδια **162α,β** αντέδρασαν αποκλειστικά με το νορβορνυλενικό διπλό δεσμό για να οδηγήσουν έπειτα από εστεροποίηση, όπως και στην περίπτωση των ανυδριτών **201α,β** στους ινδανικούς διεστέρες **202η-μ** σε μέτριες έως καλές αποδόσεις (Πίνακας 11).

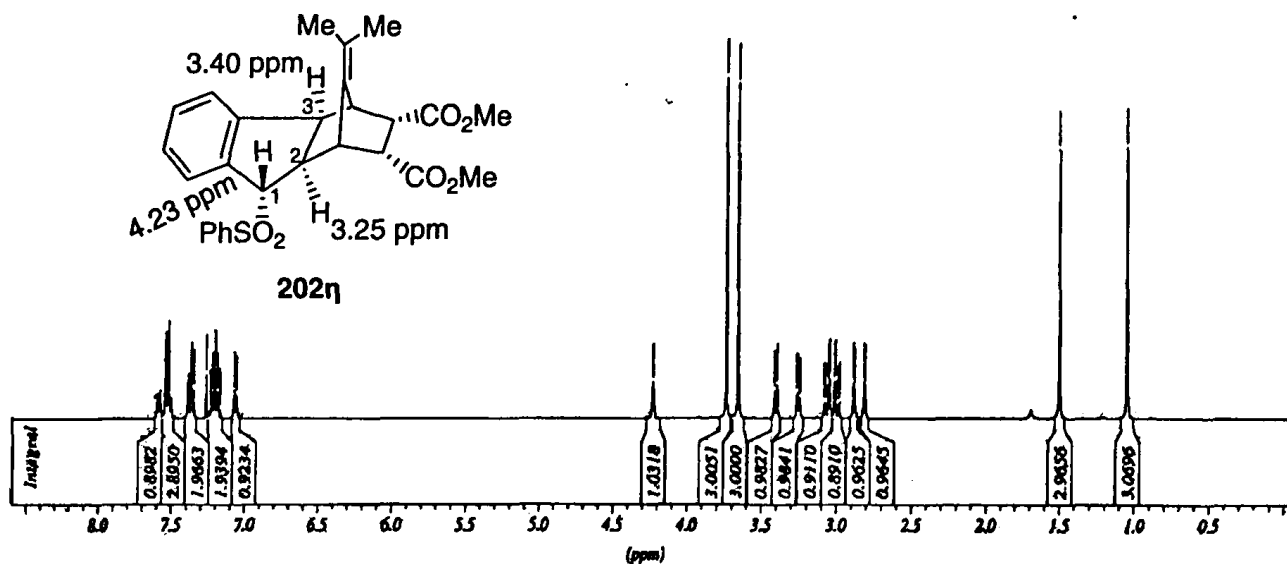
$$\begin{array}{ccc}
 \text{162} & + & \text{201} \\
 \text{R}^1\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2^+\text{R}^2\text{-SO}_2^- \text{I}^-\text{Ph} & + & \text{Bicyclic anhydride} \\
 \downarrow & & \downarrow \\
 \text{1. CH}_3\text{CN, Rh}_2(\text{OAc})_4, 20^\circ\text{C, } \chi\text{p}\acute{o}\nu\omicron\varsigma & \xrightarrow{\hspace{1cm}} & \text{202} \\
 \text{2. MeOH, H}_2\text{SO}_4, \beta\text{p}\alpha\varsigma\mu\omicron\varsigma, 3\text{ h} & & \text{Tricyclic product}
 \end{array}$$

α/α	Υλίδιο			Ανυδρίτης		Χρόνος (h) ^β	Προϊόν	Απόδοση(%) ^γ
	R ¹	R ²		R ³				
1	162α	H	Ph	<i>endo</i> -201γ	Me	1.3	202η	53
2	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>endo</i> -201γ	Me	0.5	202θ	45
3	162α	H	Ph	<i>exo</i> -201γ	Me	4.5	202ι	74
4	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>exo</i> -201γ	Me	0.6	202κ	72
5	162α	H	Ph	<i>endo</i> -201δ	Ph	24	202λ	59
6	162β	Me	<i>p</i> -Tol	<i>endo</i> -201δ	Ph	6.5	202μ	57

^αΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου 162, και του ανυδρίτη 201, παρουσία καταλύτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, σε ακετονιτρίλιο, για τον απαιτούμενο χρόνο. Στη συνέχεια, απομακρύνεται ο διαλύτης και στο υπόλειμμα προστίθεται μεθανόλη και καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και το νέο διάλυμα βράζεται για 3 ώρες. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου.

^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

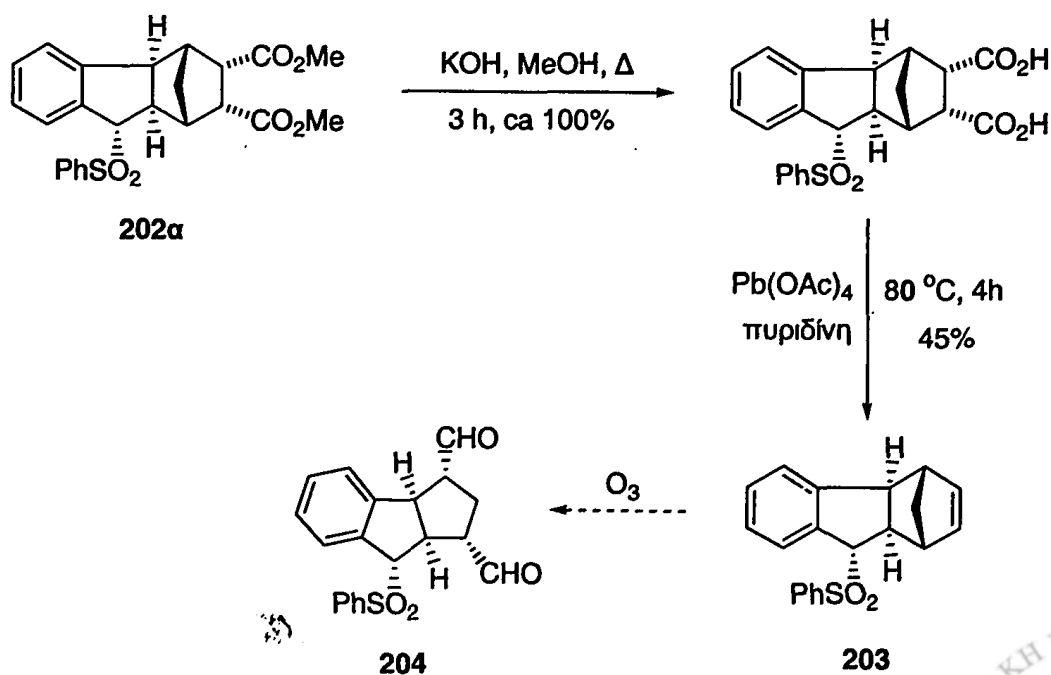
Ενδεικτικά, στην εικόνα 20, απεικονίζεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του ινδανικού παραγώγου **202η**, και οι χαρακτηριστικές κορυφές είναι αυτές των τριών πρωτονίων που βρίσκονται στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο που σχηματίζεται από την αντίδραση



Εικόνα 20. Φάσμα ^1H -NMR του ινδανικού παραγώγου 189η.

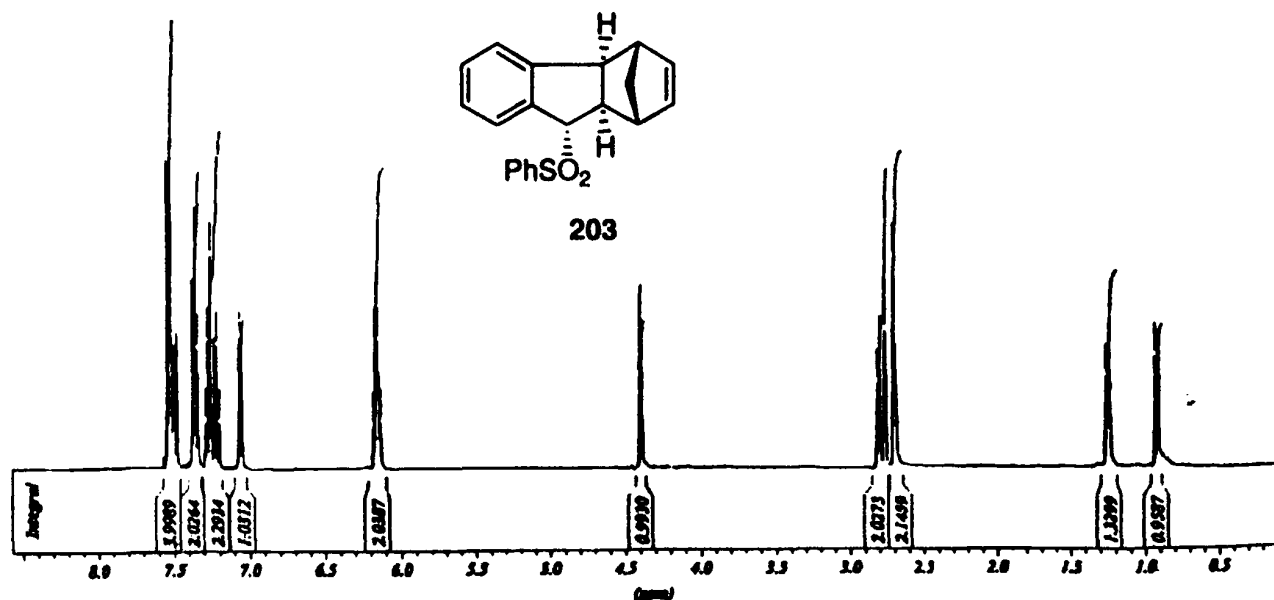
κυκλοπροσθήκης του υλιδίου και εμφανίζονται ως μια διπλή κορυφή στα 4.23 ppm με $J = 2.8$ Hz για το πρωτόνιο C-1, μια διπλή-διπλής κορυφή στα 3.25 ppm με $J = 2.8$ και 7.5 Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-1, μια διπλή-διπλής κορυφή στα 3.25 ppm με $J = 2.8$ και 7.5 Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-2 και μια διπλή κορυφή στα 3.40 ppm με $J = 7.5$ Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-3.

Επόμενος στόχος ήταν η δημιουργία του αλκενίου 203. Αρχικά, ο τρικυκλικός

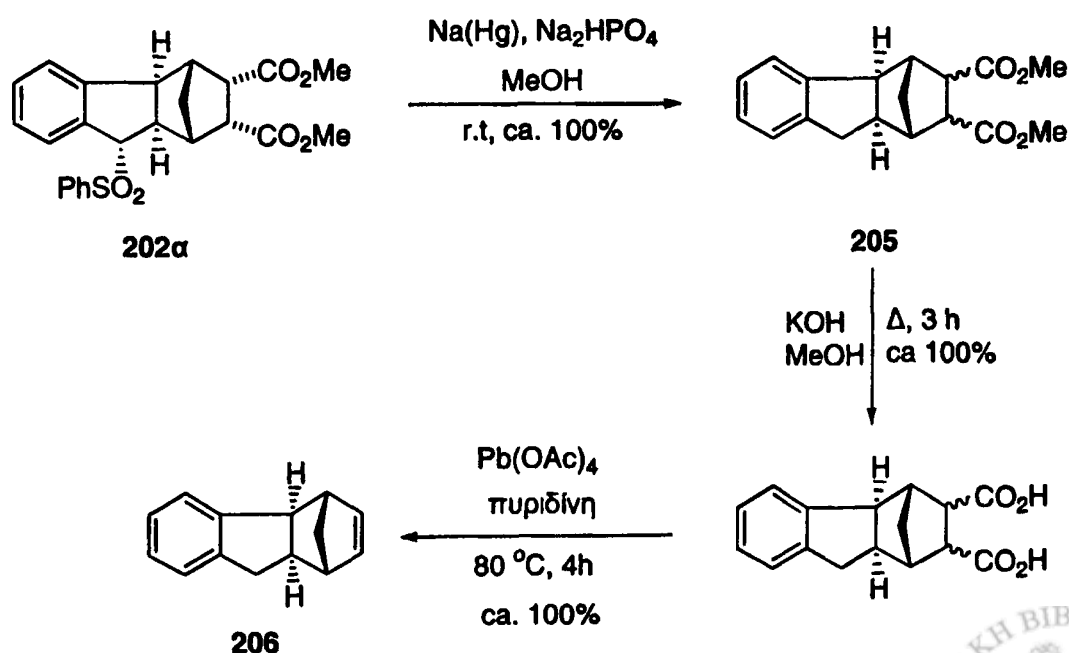


Σχήμα 106

διεστέρας **202a** υδρολύθηκε προς το αντίστοιχο διοξύ,^{96b} το οποίο αποκαρβοξυλιώθηκε^{96a} με την αντίδραση του με τετραοξικό μόλυβδο σε πυριδίνη και οδήγησε στο αλκένιο **203** σε 45% απόδοση (Σχήμα 106). Το φάσμα ¹H-NMR του αλκενίου αυτού απεικονίζεται στην εικόνα 21, όπου φαίνονται καθαρά τα δύο υδρογόνα του νορβορνυλενικού διπλού δεσμού στα 6.17 ppm και το υδρογόνο της C-1 θέσης στα 4.40 ppm. Ανάλογα συστήματα με αυτό του αλκενίου **203**, έχουν υποστεί οζονόλυση και έχουν οδηγήσει σε ενώσεις με δύο



Εικόνα 21. Φάσμα ¹H-NMR του αλκενίου **202**.

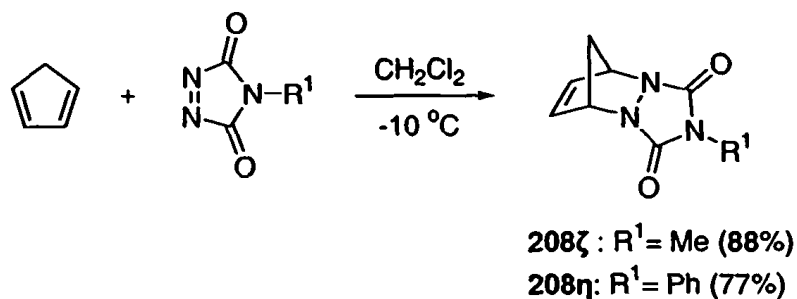


Σχήμα 107



συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους.⁹⁷ Εναλλακτικά, ο διεστέρας **202a** με αντίδραση με αμάλγαμα νατρίου δίνει ένα μίγμα του διεστέρα **205** ο οποίος με υδρόλυση και στη συνέχεια αποκαρβοξυλίωση δίνει το αλκένιο **206**, όπου η φαινυλοσουλφονική ομάδα έχει απομακρυνθεί (Σχήμα 107).

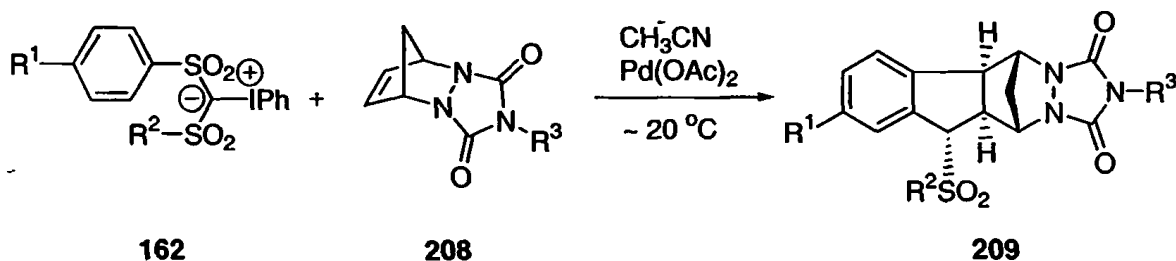
Τα δικυκλικά ουραζόλια **208a,β**⁹⁸ παρασκευάστηκαν με την αντίδραση Diels-Alder του κυκλοπενταδιενίου με PTAD⁹⁹ και MTAD⁹⁹ με πολύ καλές αποδόσεις (Σχήμα 108).



Σχήμα 108

Όπως και στις αντιδράσεις του νορβορνυλενίου και των νορβορνυλενικών ανυδριτών, τα υλίδια **162a,β** αντέδρασαν με τις δικυκλικές ουραζόλες **208a,β** και οδήγησαν στα τρικυκλικά

Πίνακας 12. Αντιδράσεις^a των ιωδο υλιδίων **162a,β** με τα ουραζόλια **208a,β**.

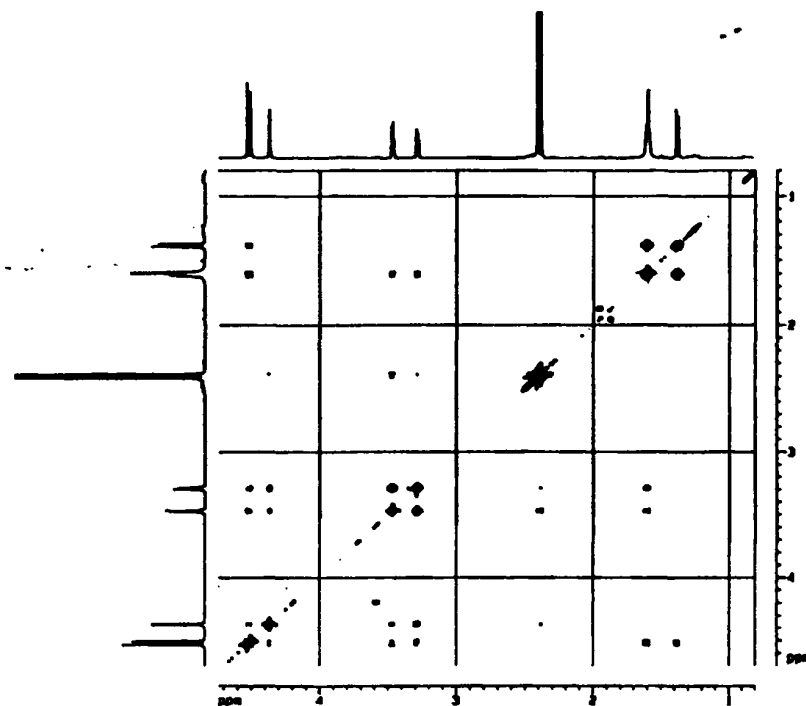


α/α	Υλίδιο			Ουραζόλιο		Χρόνος (h) ^β	Προϊόν	Απόδοση(%) ^γ
	R ¹	R ²	R ³					
1	162α	H	Ph	208α	Me	6	209α	54
2	162β	Me	<i>p</i> -Tol	208α	Me	3.5	209β	51
3	162α	H	Ph	208β	Ph	14	209γ	42
4	162β	Me	<i>p</i> -Tol	208β	Ph	0.5	209δ	43

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου **162**, και της ουραζόλης **208**, παρουσία καταλύτικης ποσότητας Pd(OAc)₂, σε ακετονιτρίλιο, για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

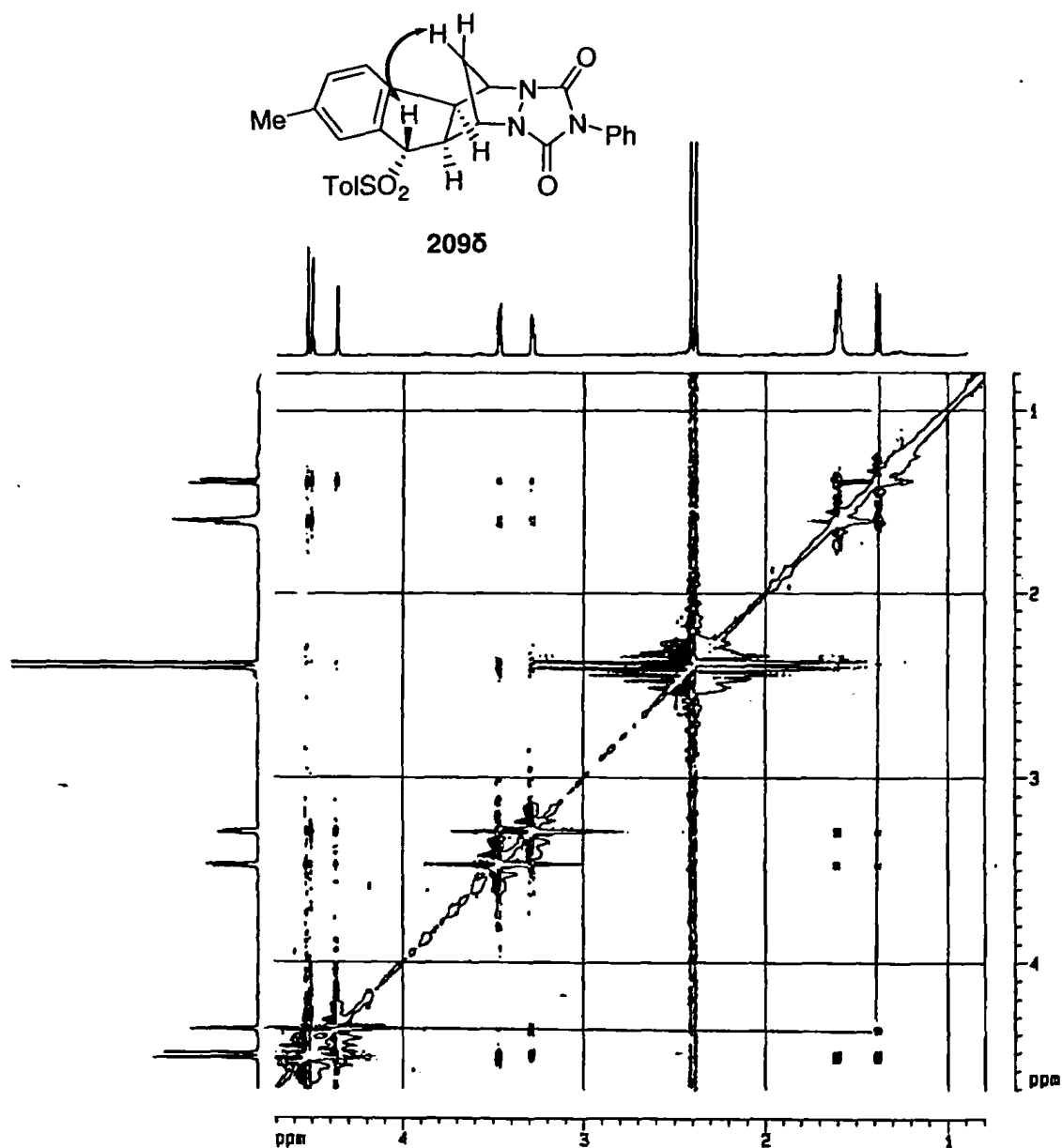
ουραζόλια 209α-δ σε μέτριες αποδόσεις (Πίνακας 12). Πρέπει να σημειωθεί ότι στην περίπτωση αυτή ως καταλύτης δε χρησιμοποιήθηκε ο $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ αλλά ο $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, ο οποίος έδωσε αρκετά καλές αποδόσεις σε ικανοποιητικούς χρόνους αντίδρασης.

Όσον αφορά τη δομή αυτών των προϊόντων, τα χαρακτηριστικά σήματα στο φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του τρικυκλικού ουραζολίου 208δ είναι αυτά των τριών υδρογόνων που βρίσκονται στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο και εμφανίζονται ως μία διπλή κορυφή στα 4.37 ppm με $J = 2.4 \text{ Hz}$ για το πρωτόνιο στη θέση C-1, μια διπλή κορυφή στα 3.47 ppm με $J = 7.3 \text{ Hz}$ για το πρωτόνιο στη θέση C-3 και μια διπλή κορυφή στα 3.29 ppm με $J = 7.3 \text{ Hz}$ για το πρωτόνιο στη θέση C-2. Στο φάσμα ROESY (Εικόνα 23) της ένωσης αυτής, το σήμα μεταξύ του πρωτονίου που βρίσκεται στη θέση C-1 και του ενός πρωτονίου που βρίσκεται στην κορυφή της γέφυρας, τα οποία δεν δίνουν σήμα στο φάσμα COSY (εικόνα 22), δηλώνει ότι τα δύο αυτά πρωτόνια «βλέπουν» προς την ίδια πλευρά και έτσι η δομή που προκύπτει βρίσκεται σε συμφωνία με αυτή των ακτίνων-Χ του ινδανικού παραγώγου 188α (Εικόνα 4).

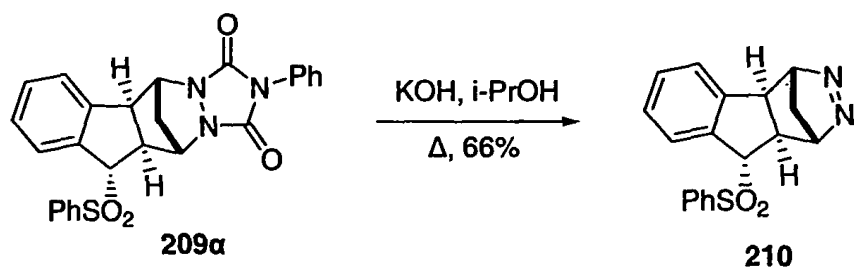


Εικόνα 22. Φάσμα COSY των χαρακτηριστικών κορυφών του ουραζολίου 209δ.

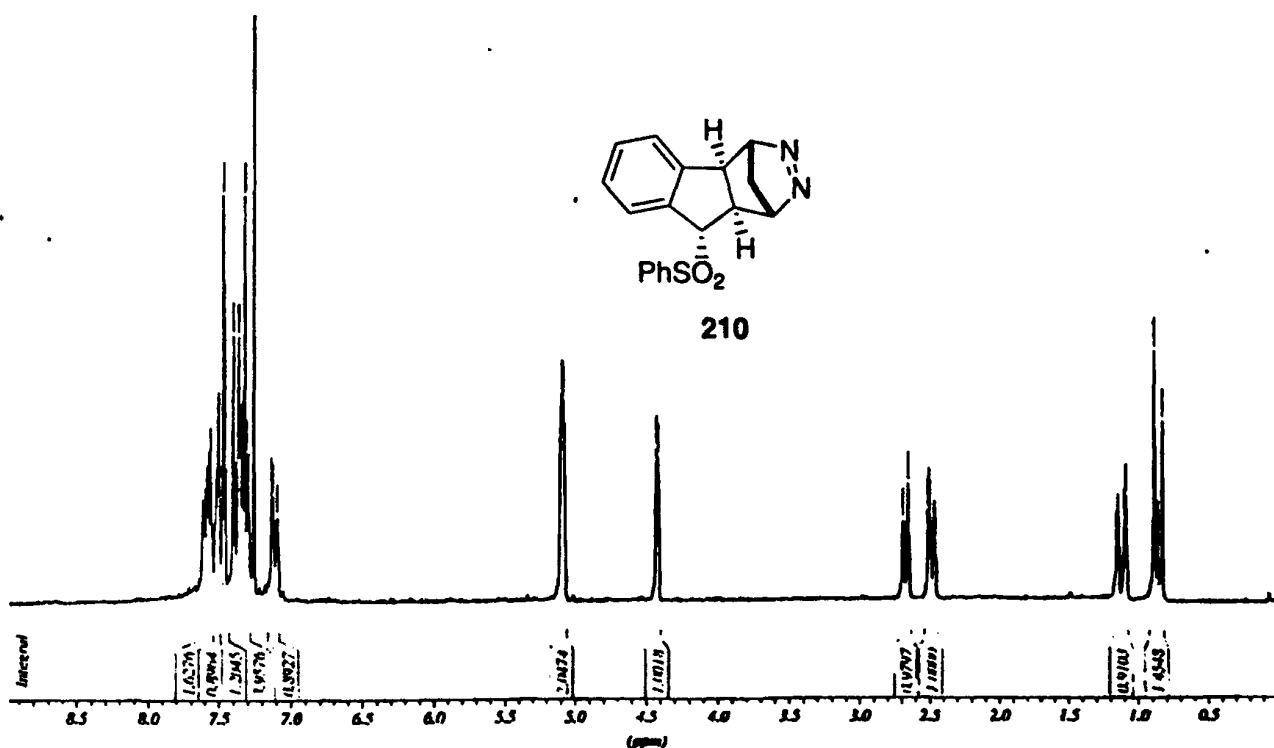
Η αζωένωση 210 δημιουργήθηκε με απομάκρυνση του αμιδικού δακτυλίου¹⁰⁰ του τρικυκλικού ουραζολίου 209α με θέρμανση παρουσία υδροξυλίου του καλίου σε 66% απόδοση (Σχήμα 109). Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της ένωσης αυτής φαίνεται στην εικόνα 24, ενώ και η κορυφή στα 1620 cm^{-1} στο φάσμα υπεράυθρου δείχνει την ύπαρξη της αζωομάδας.



Εικόνα 23. Φάσμα ROESY των χαρακτηριστικών κορυφών της συραζόλης **209δ**.

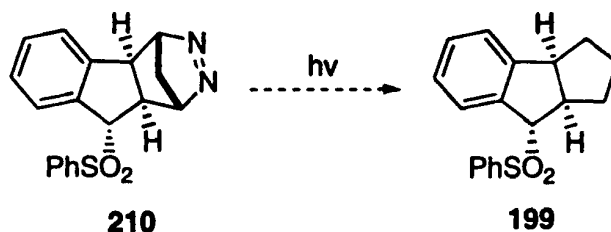


Σχήμα 109



Εικόνα 24. Φάσμα ¹H-NMR της αζωένωσης 210.

Δυνητικά, το δικινανικό παράγωγο 199 θα μπορούσε να προέλθει με ακτινοβόληση της αζωένωσης 210 (Σχήμα 110).¹⁰¹ Στην περίπτωση μας η ακτινοβόληση της ένωσης 210



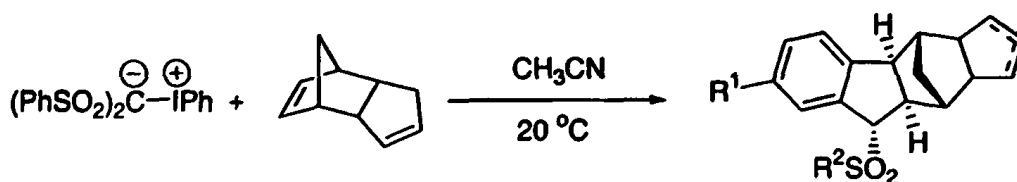
Σχήμα 110

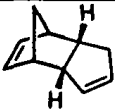
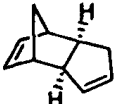
δεν είχε το επιθυμητό αποτέλεσμα. Μια πιθανή αιτία είναι ότι η ύπαρξη της φαινυλοσουλφονικής ομάδας έχει ως αποτέλεσμα την απορρόφηση της ακτινοβολίας. Θα μπορούσαμε να απομακρύνουμε πρώτα τη φαινυλοσουλφονική ομάδα και στη συνέχεια να ακτινοβολήσουμε, αλλά δε δόθηκε συνέχεια σε ένα τέτοιο πείραμα αφού βρέθηκε ότι το δικινανικό παράγωγο 199 μπορεί να προέλθει απ'ευθείας από την αντίδραση του υλιδίου 162a με το κυκλοπεντένιο.

Το *endo*-δικυκλοπενταδιένιο *endo*-211 αντέδρασε με το υλίδιο 162a αποκλειστικά στο νορβορνυλενικό διπλό δεσμό για να δώσει ένα μίγμα (55:45) των δύο ισομερών 212a και

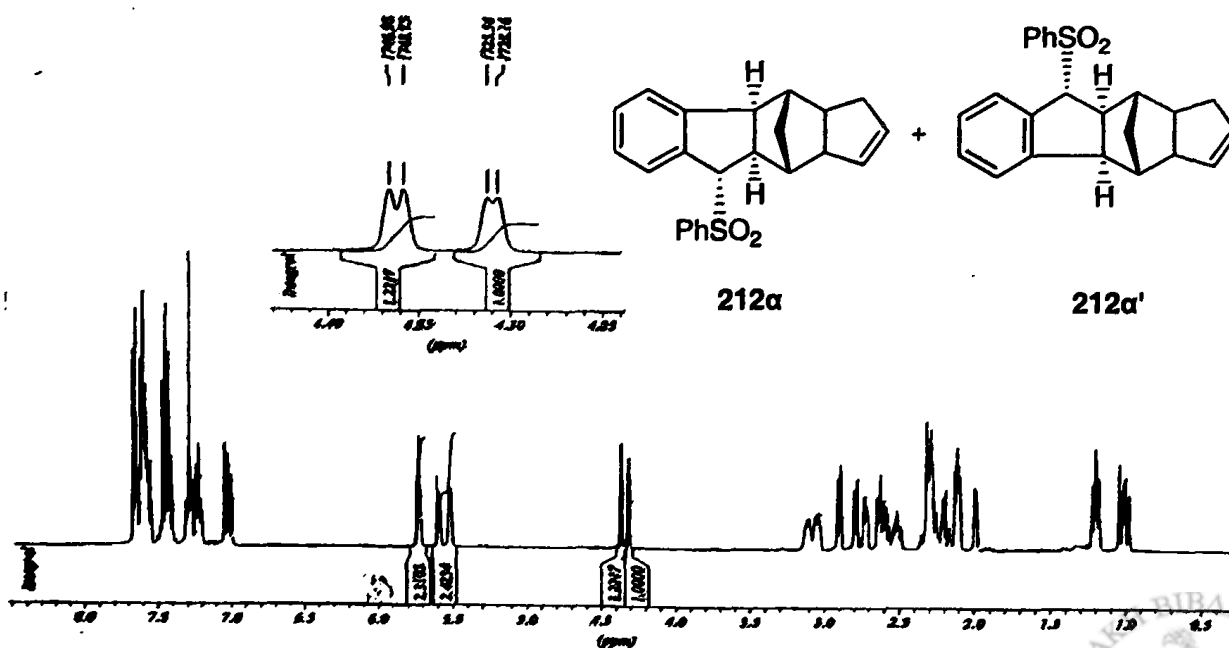
212α' σε 52% απόδοση (Πίνακας 13, σειρά 1), ενώ ανάλογο μίγμα προϊόντων έδωσε και η αντίδραση με του υλιδίου 162α με το *exo*-δικυκλοπενταδιένιο (σειρά 2). Στο φάσμα ¹H-NMR (Εικόνα 25) του μίγματος αυτού φαίνεται καθαρά η ύπαρξη δύο προϊόντων.

Πίνακας 13. Αντιδράσεις^a του ιωδο υλιδίου 162α με δικυκλοπενταδιένιο.



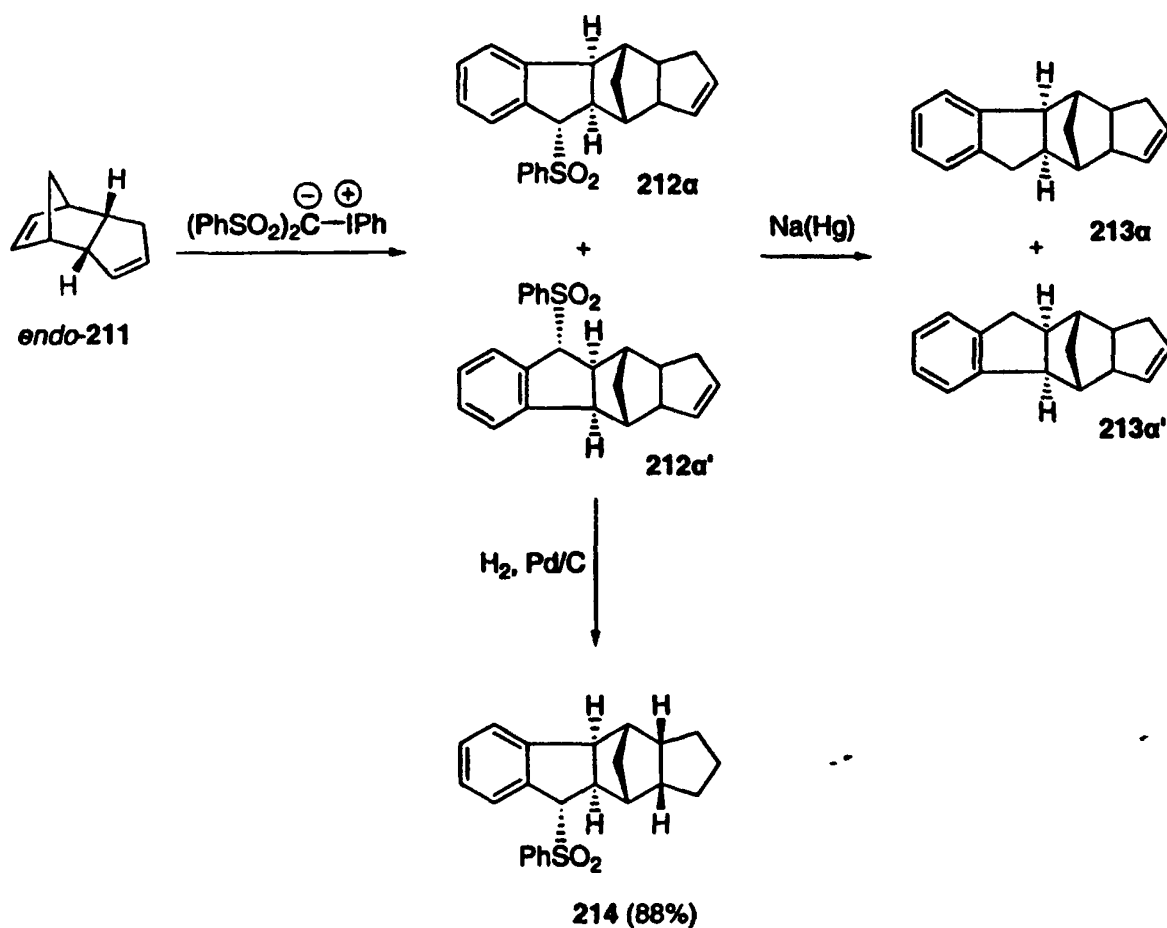
162α		211	212			
α/α	υλίδιο	αλκένιο	Χρόνος (h) ^β	Προϊόν	Απόδοση (%) ^γ	
1	162α		<i>endo</i> -211	84	<i>endo</i> -212α	52
2	162α		<i>exo</i> -211	168	<i>exo</i> -212β	48

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση ενός αιωρήματος του υλιδίου 162α και του δικυκλοπενταδιενίου 211 (περίσσεια) παρουσία (εκτός από την περίπτωση 2) καταλυτικής ποσότητας (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπεται από χρωματογραφία στήλης.

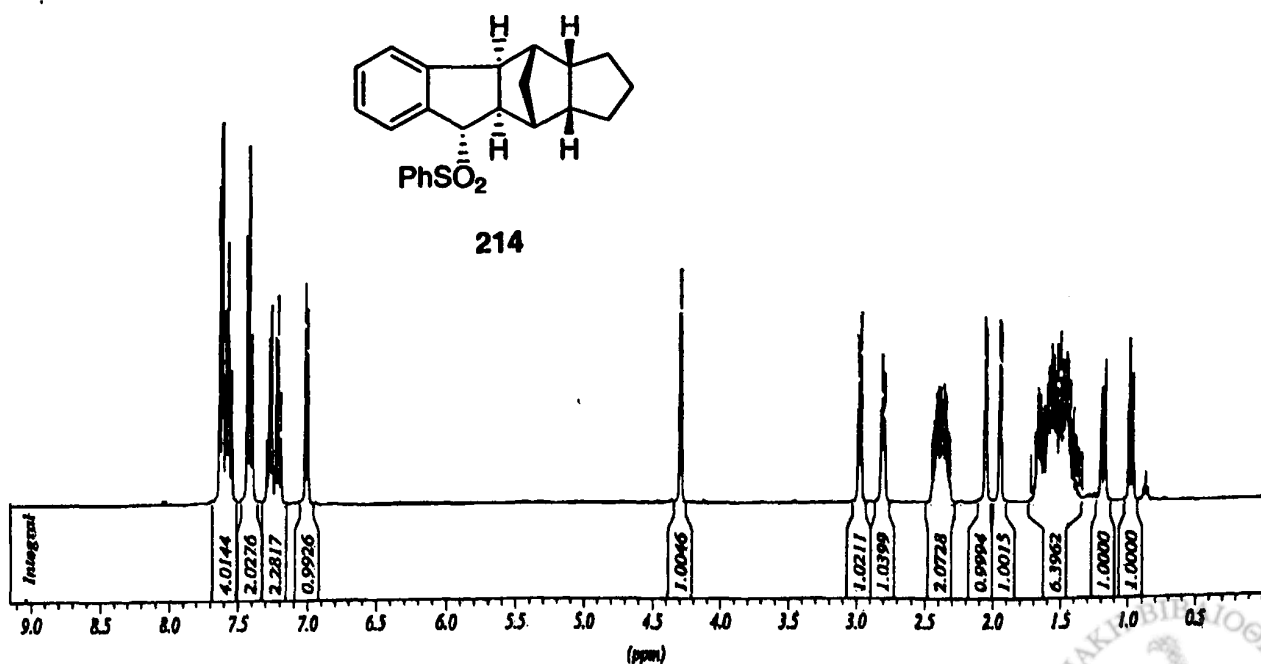


Εικόνα 25. Φάσμα ¹H-NMR του μίγματος 212α και 212α'.

Δεν ήταν εύκολο να βρεθούν οι δομές των δύο αυτών προϊόντων. Αρχικά θεωρήθηκε ότι υπάρχουν δύο διαστερεοϊσομερή στον άνθρακα που φέρει τη φαινυλοσουλφονυλο ομάδα.



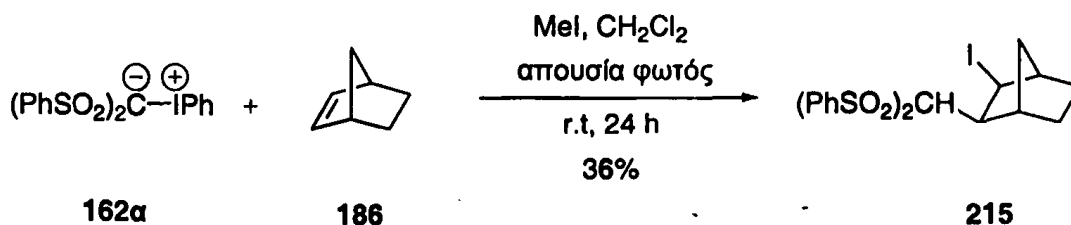
Σχήμα 114



Εικόνα 26. Φάσμα ^1H -NMR του ινδανικού παραγώγου 214.

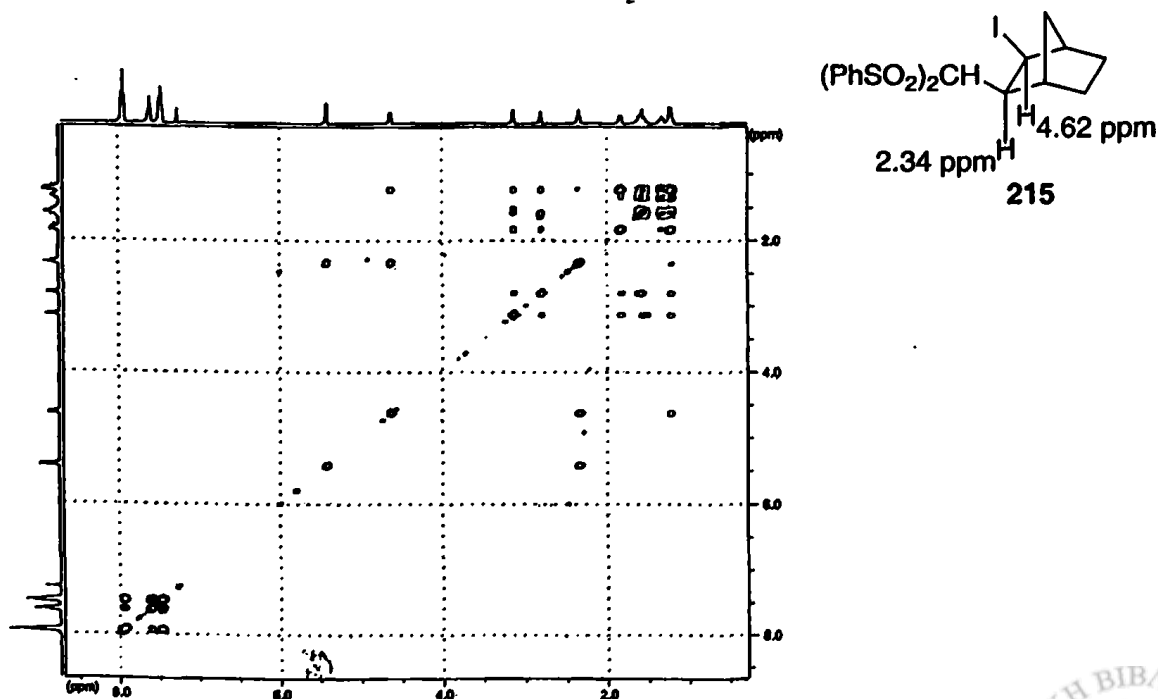
Όμως κατεργασία του μίγματος αυτού με αμάλγαμα νατρίου οδήγησε και πάλι σε μίγμα δύο προϊόντων, τα ινδανικά παράγωγα **213α** και **213α'**. Οι δομές των προϊόντων **212α** και **212α'** αποδείχθηκαν όταν η υδρογόνωση του μίγματος αυτού οδήγησε σε ένα μόνο προϊόν, το ινδανικό παράγωγο **214** σε 88% απόδοση (Σχήμα 114), το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του οποίου φαίνεται στην εικόνα 26.

Όταν η αντίδραση του υλιδίου **162α** με το νορβορνυλένιο πραγματοποιήθηκε παρουσία ιωδομεθανίου τότε το προϊόν της αντίδρασης δεν ήταν το ινδανικό παράγωγο **187α** αλλά το ιωδίδιο **215** σε απόδοση 36% (Σχήμα 115), το φάσμα COSY του οποίου φαίνεται



Σχήμα 115

στην εικόνα 27. Από αυτό το μόριο δεν μετρήθηκε NOESY φάσμα για να μπορούμε να αποφανθούμε αν το ιώδιο και η δις(φαινυλοσουλφο-νυλο)μεθυλο ομάδα βρίσκονται σε *cis*- ή

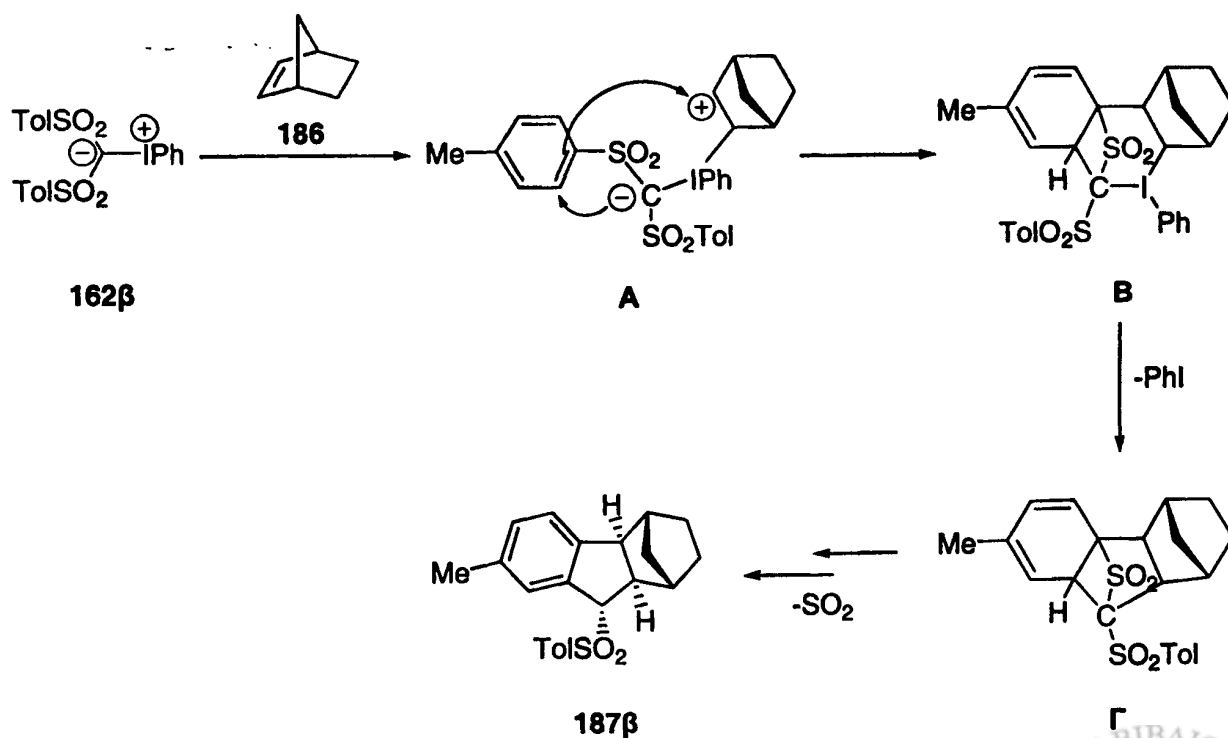


Εικόνα 27. Φάσμα COSY του ιωδιδίου **215**.

trans-θέσεις. Όμως από τις σταθερά σύζευξης $J = 7.0$ Hz μεταξύ των δύο αυτών πρωτονίων πιστεύουμε ότι τα δύο αυτά υδρογόνα βρίσκονται σε *cis*-θέση.

Όσον αφορά το μηχανισμό, φαίνεται απίθανο ότι η αντίδραση αυτή λαμβάνει χώρα μέσω ενός ενδιάμεσου καρβενίου.^{78β,79} Για παράδειγμα, με συνθήκες οι οποίες ευνοούν τη δημιουργία καρβενίων, όπως είναι η κατάλυση με σύμπλοκα χαλκού, η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το νορβορνυλένιο οδηγεί σε πολύπλοκο μίγμα αντίδρασης από το οποίο μόνο ο φαινυλοθειοβενζυλοσουλφονικός εστέρας (PhSO₂SPh), το προϊόν που προκύπτει από το δις(φαινυλοσουλφονυλο)καρβένιο^{78β,79}, απομονώθηκε σε 40% απόδοση. Ένα μεταλλοκαρβενοειδές ενδιάμεσο δε θα πρέπει να λαμβάνει μέρος, αφού τα ιωδο υλίδια **162** αντιδρούν με τα νορβορνυλενικά παράγωγα και χωρίς την παρουσία του καταλύτη και οδηγούν στα ίδια ινδανικά παράγωγα αλλά με μεγαλύτερους χρόνους αντίδρασης.

Έτσι, ανάλογα με την αντίδραση κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων με τα στυλβένια, προτείνεται ο μηχανισμός που φαίνεται στο σχήμα 116 και περιγράφεται για το υλίδιο **162β** και το νορβορνυλένιο **186**. Αρχικά η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του υλιδίου στο διπλό δεσμό οδηγεί στο δίπολο **A**. Η πυρηνόφιλη προσβολή από το καρβανιονικό κέντρο στην ο-θέση της π-τολυλοσουλφονυλο ομάδας του υλιδίου **162β** και η κυκλοποίηση οδηγεί στο τετρακυκλικό ιωδιάνιο **B**. Απόσπαση του ιωδοβενζολίου⁸⁸ από το ιωδιάνιο **B** θα δώσει το θειετάνιο **Γ**, το

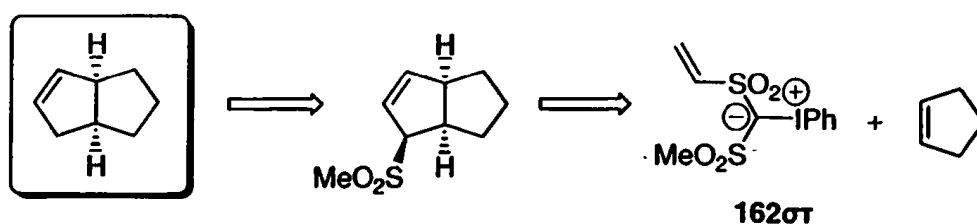


Σχήμα 116



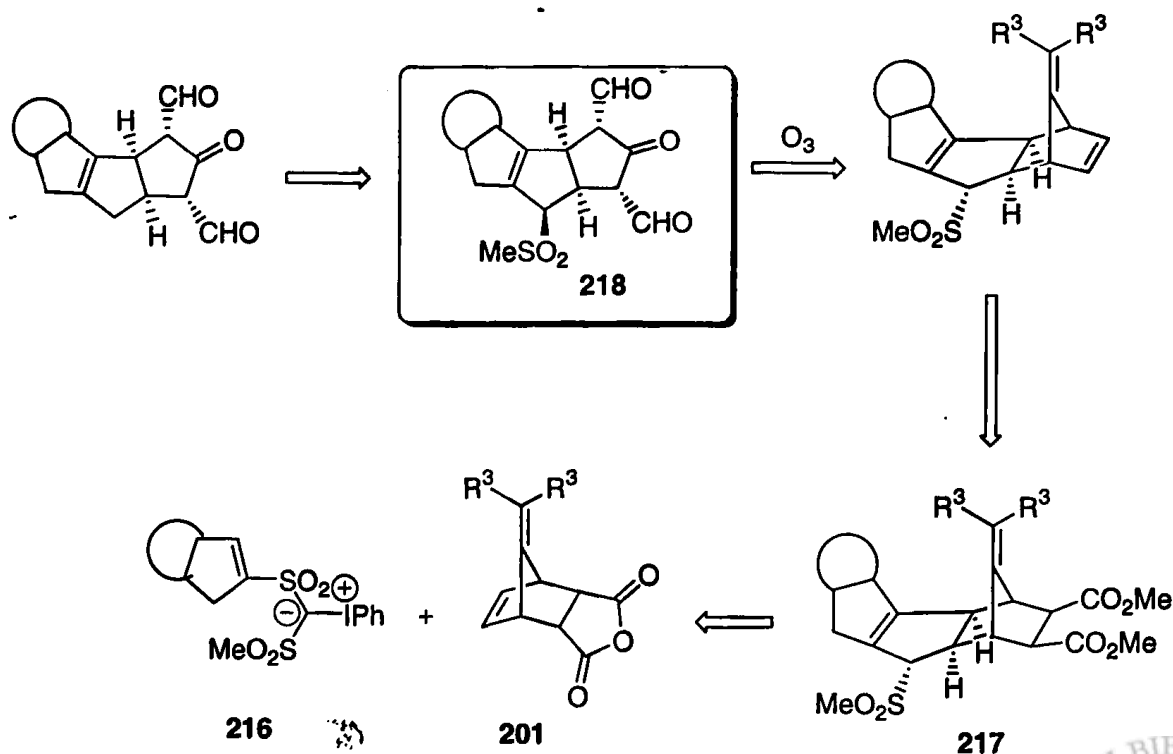
οποίο με απόσπαση διοξειδίου του θείου⁸⁹ και αρωματοποίηση μέσω μετάθεσης υδρογόνου θα οδηγήσει στο ινδανικό παράγωγο **187β**. Η *exo*-στεreoχημεία είναι αναμενόμενη και καλά τεκμηριωμένη για κυκλοπροσθήκες με νορβορνυλένιο.^{96γ}

Συμπερασματικά, οι αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των ιωδο υλιδίων **162** με άκυκλα και κυκλικά αλκένια, καθώς επίσης και με διάφορα νορβορνυλενικά παράγωγα, εκτός από τις πληροφορίες που έδωσαν για το μηχανισμό της αντίδρασης, μπορούν να βρουν ποικίλες συνθετικές εφαρμογές. Με τη σύνθεση του ιωδο υλιδίου **162στ** και αντίδρασή του με κυκλοπεντένιο, ακολουθούμενη από την απομάκρυνση της σουλφόνυλο ομάδας, θα είναι δυνατόν να συντεθεί διαστεροεκλεκτικά, ένα πενταλένιο σε δύο απλά στάδια (Σχήμα 117).



Σχήμα 117

Ακόμα πιο γενικά, η δημιουργία υποκατεστημένων υλιδίων, όπως π.χ. το υλίδιο **216**,



Σχήμα 118

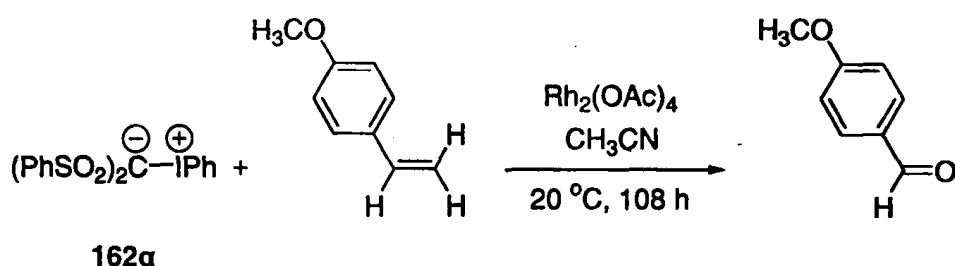


θα δίνει τη δυνατότητα σύνθεσης, σε δύο απλά στάδια, ενώσεων με πολλούς συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους. Για παράδειγμα, η αντίδραση ενός τέτοιου υλιδίου με έναν νορβορνυλενικό ανυδρίτη, π.χ. ο 201γ, θα οδηγούσε στην ένωση 217, απ' όπου με απομάκρυνση της φαινυλοσουλφονικής ομάδας και οξονόλυση θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένα τρικινανικό παράγωγο 218, με ελεγχόμενα πέντε ασύμμετρα άτομα άνθρακα και με χρήσιμους συνθετικά υποκαταστάτες όπως είναι η σουλφονυλο ομάδα, η κετο ομάδα και η φορμυλο ομάδα (Σχήμα 118).



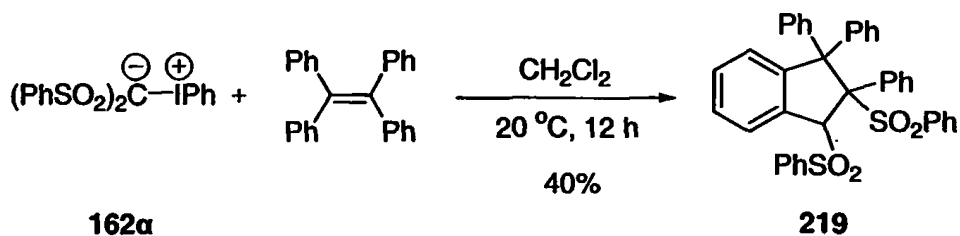
6. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΩΝ ΤΩΝ β-ΔΙΣΟΥΛΦΟΝΩΝ ΜΕ ΤΡΙ- ΚΑΙ ΤΕΤΡΑΦΑΙΝΥΛΟΑΙΘΥΛΕΝΙΟ

Όπως είδαμε, η αντίδραση των ιωδο υλιδίων **162a-γ** με *trans*- και *cis*-στιλβένιο οδήγησε διαστερεοεκλεκτικά στα *trans,trans*-1,2,3-τριυποκατεστημένα ινδανικά παράγωγα. Γνωρίζοντας ότι οι αντιδράσεις του ιωδο υλιδίου **162a** με στυρόλιο και 1,1-διφαινυλοακετυλένιο οδηγούν σε βενζαλδεΐδη και βενζοφαινόνη αντίστοιχα,^{78γ} καθώς επίσης και ότι η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το 4-μεθοξυστυρόλιο οδηγεί στο προϊόν οξειδωτικής διάσπασης, την ανισαλδεΐδη (Σχήμα 119), θελήσαμε να δούμε τι θα συνέβαινε



Σχήμα 119

αν χρησιμοποιούνταν ως υποστρώματα πολυφαινυλοϋποκατεστημένα αλκένια. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν το τριφαινυλοαιθυλένιο και το τετραφαινυλοαιθυλένιο. Η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το τετραφαινυλοαιθυλένιο είχε πραγματοποιηθεί στο παρελθόν και είχε προταθεί ότι το προϊόν που σχηματίζεται είναι το ινδάνιο **219** (Σχήμα 120).^{78γ}



Σχήμα 120

Οι αντιδράσεις των υλιδίων **162** με το τριφαινυλοαιθυλένιο (**220a**) πραγματοποιήθηκαν σε ακετονιτρίλιο παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, ενώ επειδή το τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220b**) είναι δυσδιάλυτο σε ακετονιτρίλιο, ως διαλύτης σε

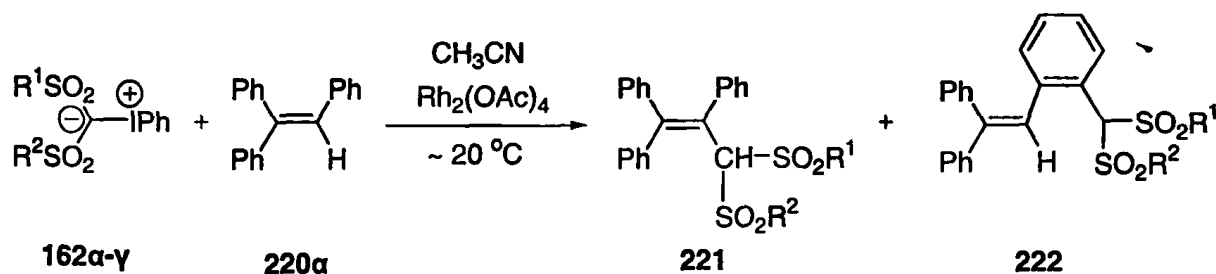
αυτή την περίπτωση χρησιμοποιήθηκε το μεθυλενοχλωρίδιο. Τα προϊόντα διαχωρίστηκαν με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel) και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στον Πίνακα 14. Ίχνη (περίπου 3%) βενζαλδεΐδης απομονώθηκαν από την αντίδραση των υλιδίων με το τριφαινυλοαιθυλένιο και βενζοφαινόνης από την αντίδραση με το τετραφαινυλοαιθυλένιο, μαζί με τις δισουλφόνες **161**.

Πίνακας 14. Αντιδράσεις^a των ιωδο υλιδίων **162α-γ** με τα αλκένια **220**.

α/α	Υλίδιο	Υλίδιο		Αλκένιο		Χρόνος (h) ^β	Απόδοση (%) ^γ	
		R ¹	R ²	R ³	221		222	
1	162α	Ph	Ph	220α	H	18	35	23
2	162β	Tol	Tol	220α	H	56	36	27 ^δ
3	162γ	Tol	Me	220α	H	8.5	39	28
4	162α	Ph	Ph	220β	Ph	1.5	-	31
5	162β	Tol	Tol	220β	Ph	0.2	-	26
6	162γ	Tol	Me	220β	Ph	0.2	-	29

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος των υλιδίων **162α-γ** (1 ισοδ.) και των αλκενίων **220** (2.8 ισοδ.) σε ακετονιτρίλιο για το **220α** και σε διχλωρομεθάνιο για το **220β**, παρουσία καταλυτικής ποσότητας Rh₂(OAc)₄. ^bΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση των προϊόντων που απομονώθηκαν έπειτα από τη χρωματογραφία στήλης. ^δΥπολογίστηκε με χρήση φασματοσκοπίας ¹H-NMR, σφάλμα ±5%.

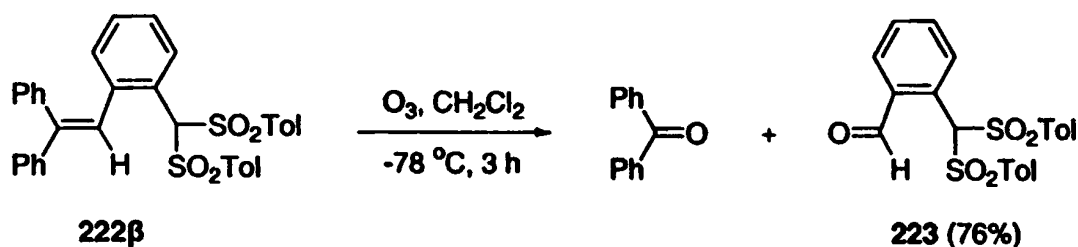
Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων **162α-γ** με το τριφαινυλοαιθυλένιο (**220α**) δεν οδήγησαν σε κάποια ινδανικά παράγωγα όπως στην περίπτωση των στυλβενίων, αλλά στα προϊόντα παρεμβολής **221α-γ** στον ολεφινικό δεσμό C-H του αλκενίου και στα προϊόντα παρεμβολής στο δεσμό C-H του φαινυλίου **222α-γ** σε μέτριες αποδόσεις (σειρές 1-3). Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων **162α-γ** με το τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**) οδήγησαν μόνο στα προϊόντα παρεμβολής στο δεσμό C-H του φαινυλίου **222δ-στ** (σειρές 4-6).



Όσον αφορά τη δομή των προϊόντων αυτών, στην περίπτωση του προϊόντος προσθήκης **221β** για παράδειγμα, τα ζεύγη απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου στα 1335, 1315 και 1185, 1150 cm^{-1} αντιστοιχούν στις σουλφονυλο ομάδες. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ δείχνει το πρωτόνιο του άνθρακα που φέρει τις μεθυλοσουλφονυλο και την π-τολουολοσουλφόνυλο ομάδες, σαν μία απλή κορυφή στα 6.33 ppm, η οποία συσχετίζεται στο φάσμα HMQC με την κορυφή στα 88.6 ppm (Εικόνα 30).

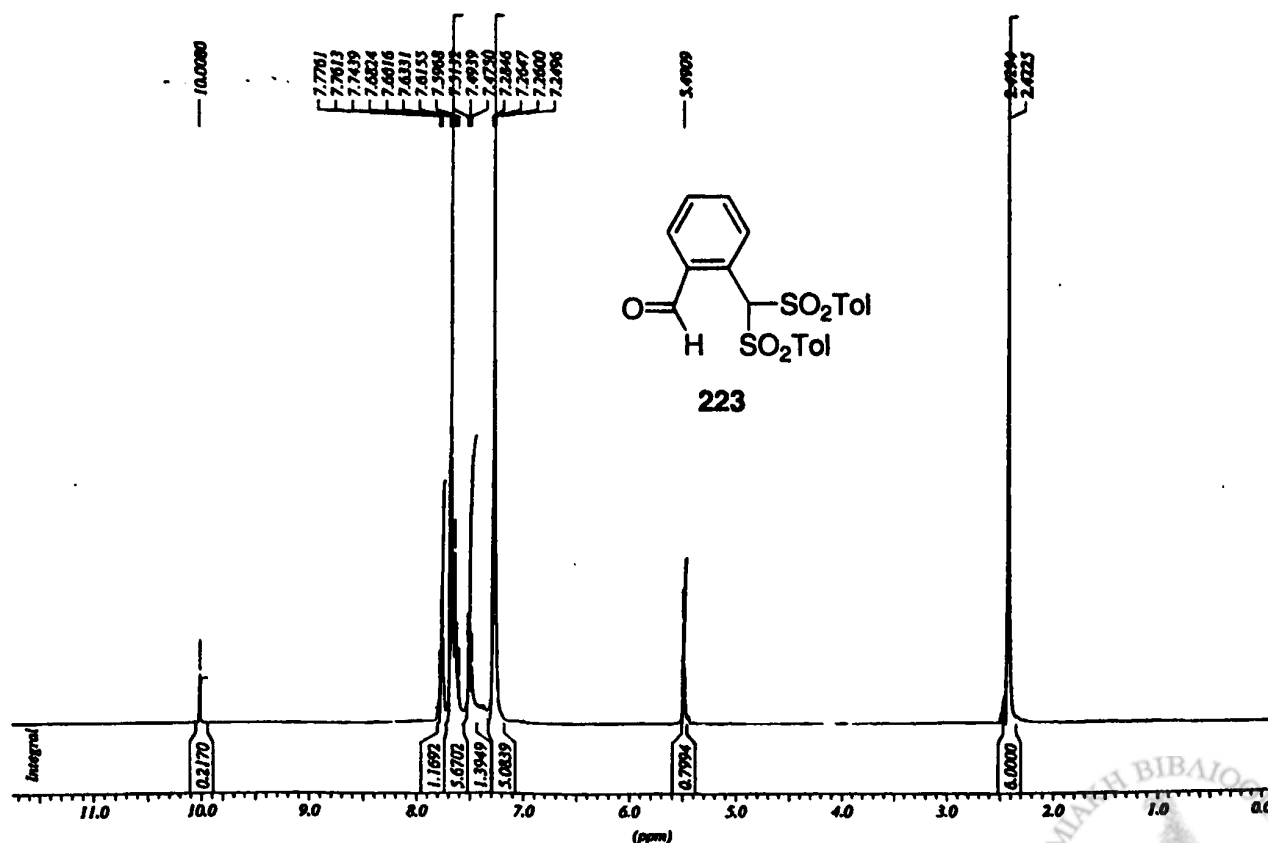


Το προϊόν παρεμβολής **222β** σε αυτήν την αντίδραση απομονώθηκε, έπειτα από χρωματογραφία στήλης, ως μίγμα μαζί με τη δισουλφόνη **161β**. Έπειτα από οζονόλυση¹⁰¹ του μίγματος αυτού απομονώθηκε εκτός από τη δισουλφόνη **161β**, βενζοφαινόνη και η αλδεΐδη **223** (Σχήμα 122). Η δημιουργία της βενζοφαινόνης έπειτα από την οζονόλυση μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η παρεμβολή σε αρωματικό C-H δεσμό γίνεται στο φαινύλιο που βρίσκεται στη θέση 2.



Σχήμα 122

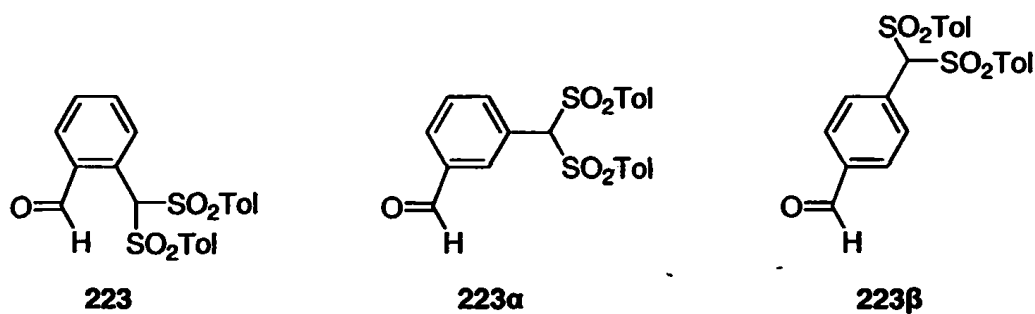
Το φάσμα ¹H-NMR της αλδεΐδης **223** απεικονίζεται στην εικόνα 31. Σε αυτό φαίνεται η κορυφή στα 5.49 ppm που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο που φέρει τις δύο φαινυλοσουλφονυλο ομάδες όπως επίσης και η κορυφή στα 10.00 ppm που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο της



Εικόνα 31. Φάσμα ¹H-NMR της αλδεΐδης **223**.

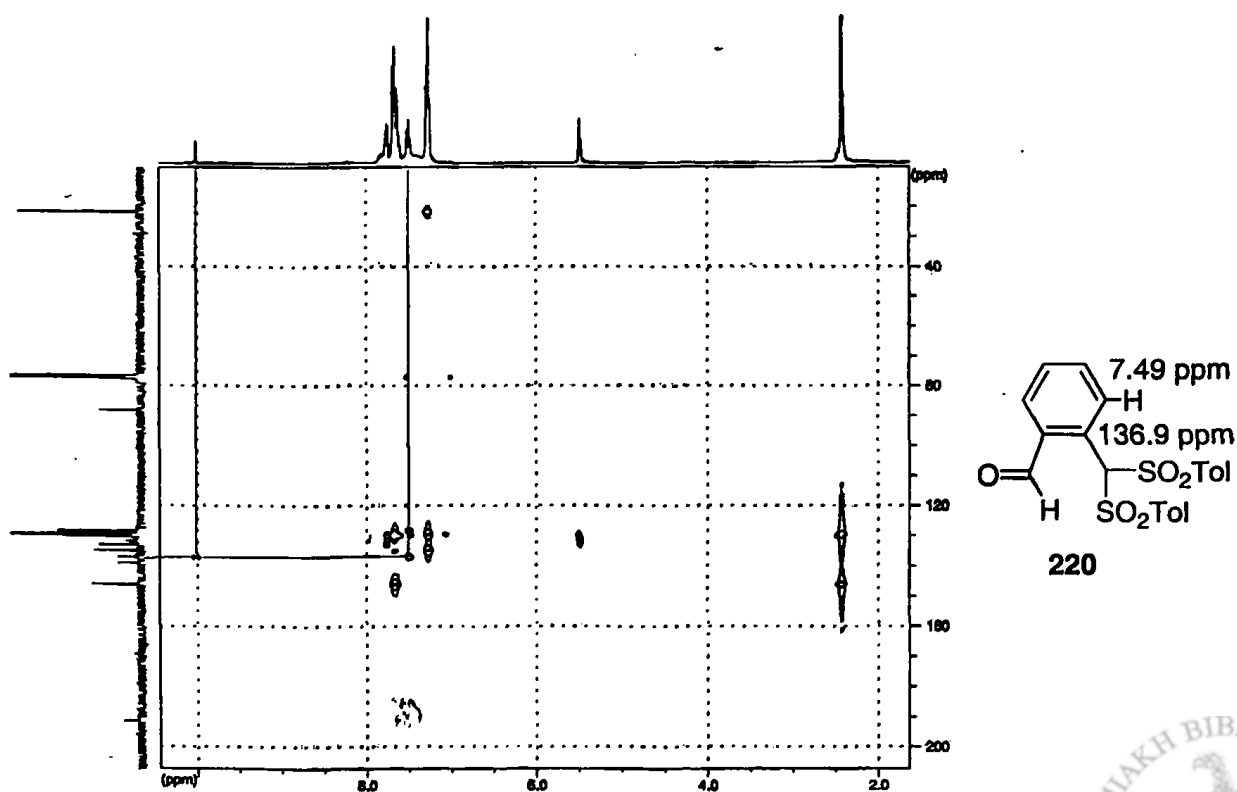
αλδεΐδο ομάδας, η ύπαρξη της οποίας αποδεικνύεται και από την απορρόφηση στα 1670 cm^{-1} στο φάσμα IR με. Το μοριακό βάρος (428.1) που βρέθηκε στο HRMS συμφωνεί με το μοριακό τύπο της ένωσης αυτής ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$).

Δυνητικά, η παρεμβολή της δις(τολυλοσουλφονυλο)μεθυλο ομάδας στην αντίδραση του υλιδίου 162β με το τριφαινυλοαιθυλένιο μπορεί να γίνει σε τρεις θέσεις, την *ορθο*, τη *μετα* και την *παρα*-θέση του φαινυλίου στο τριφαινυλοαιθυλένιο. Έτσι το προϊόν που θα μπορούσε να προκύψει θα ήταν ένα εκ των 223, 223α ή 223β (εικόνα 32). Τα προϊόν 223β



Εικόνα 32

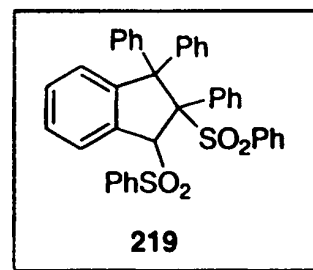
(π-ισομερές) δε θα μπορούσε να είναι γιατί στο φάσμα ^1H και ^{13}C -NMR της ένωσης αυτής θα



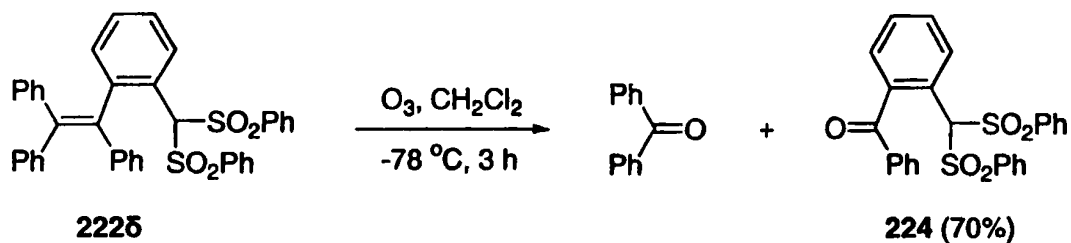
Εικόνα 32. Φάσμα HMBC της αλδεΐδης 220.

αναμέναμε λιγότερα και περισσότερο συμμετρικά σήματα για τα υδρογόνα και τους άνθρακες λόγω της συμμετρίας που παρουσιάζει το μόριο. Τα δύο από τα τέσσερα υδρογόνα του φαινυλίου στο οποίο έχει γίνει η παρεμβολή εμφανίζονται στα 7.49 και 7.77 ppm, ενώ τα άλλα δύο επικαλύπτονται από τα αρωματικά υδρογόνα των δύο τολυλο ομάδων στα 7.26 και 7.64 ppm αντίστοιχα (Εικόνα 31). Ο αρωματικός άνθρακας που φέρει τη φορμυλο ομάδα εμφανίζεται στα 136.9 ppm και από το φάσμα HMBC (Εικόνα 32) φαίνεται καθαρά ότι ο άνθρακας αυτός δίνει σήμα με το ένα από τα τέσσερα υδρογόνα του φαινυλίου στο οποίο έχει γίνει η παρεμβολή. Αν η παρεμβολή είχε γίνει στη μετα θέση του φαινυλίου, δηλαδή είχε σχηματιστεί η ένωση **223β**, τότε ο άνθρακας αυτός θα έπρεπε να δίνει στο φάσμα HMBC δύο σήματα και όχι ένα όπως συμβαίνει. Άρα, η ένωση που προκύπτει έπειτα από την οζονόλυση είναι η **223**. Δηλαδή, οι παρεμβολές της δις(σουλφονυλο)μεθινικής ομάδας των υλιδίων **162α-γ** στα προϊόντα **222α-ζ** έχουν γίνει στην *ορθο* θέση της φαινυλο ομάδας.

Από τα φάσματα των προϊόντων παρεμβολής που προκύπτουν από την αντίδραση των υλιδίων **162α-γ** με το τετραφαινυλοαιθυλένιο η χαρακτηριστική κορυφή στα φάσματα $^1\text{H-NMR}$ είναι αυτή που εμφανίζεται ως απλή κορυφή στην περιοχή των 5.21-5.34 ppm και αντιστοιχεί κάθε φορά στο υδρογόνο που βρίσκεται στον άνθρακα που φέρει τις σουλφονυλο ομάδες. Η έλλειψη κορυφών στην περιοχή 50-70 ppm στα φάσματα $^{13}\text{C-NMR}$ δηλώνει ότι δεν πρέπει να υπάρχει δομή ιντανίου όπως αυτή του **219** που είχε προταθεί.^{78γ}

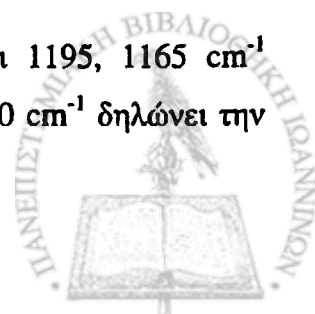


Η οζονόλυση¹⁰¹ του προϊόντος **222δ**, που προκύπτει από την αντίδραση του υλιδίου **162α** με το τετραφαινυλοαιθυλένιο είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία βενζοφαινόνης και της κετόνης **224** σε 70% απόδοση (Σχήμα 123). Όσον αφορά τη δομή του προϊόντος αυτού, τα

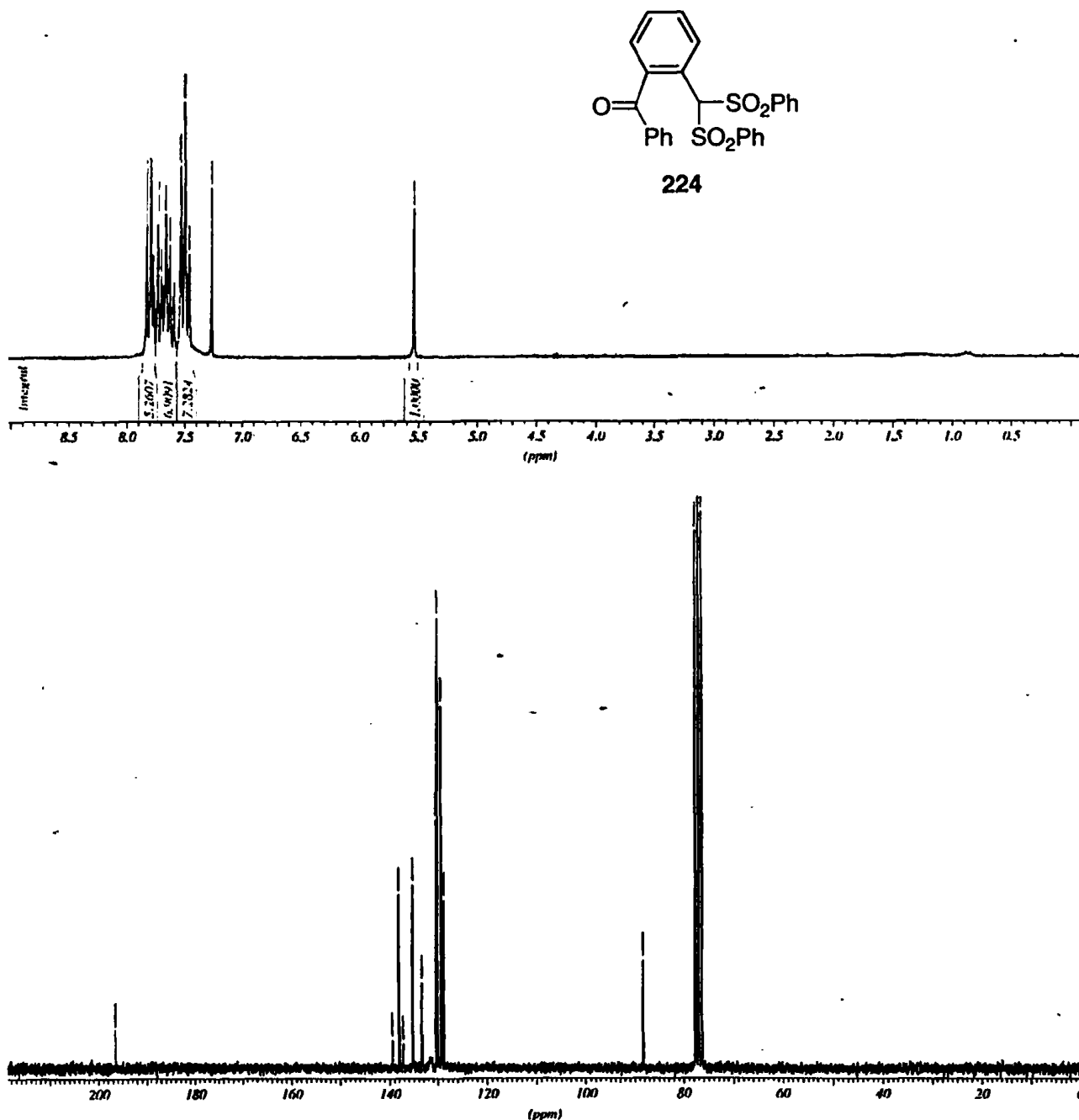


Σχήμα 123

τα ζεύγη απορροφήσεων στο φάσμα υπερύθρου στα 1335, 1320 και 1195, 1165 cm^{-1} αντιστοιχούν στις δύο σουλφονυλο ομάδες, ενώ η απορρόφηση στα 1680 cm^{-1} δηλώνει την



ύπαρξη της κετο ομάδας. Στο φάσμα ^1H -NMR της ένωσης **224** το πρωτόνιο του άνθρακα που φέρει τις δύο φαινυλοσουλφονυλο ομάδες εμφανίζεται ως απλή κορυφή στα 5.53 ppm, ενώ αντίστοιχα ο άνθρακας αυτός, στο φάσμα ^{13}C -NMR εμφανίζεται στα 88.1 ppm (εικόνα 33).



Εικόνα 33. Φάσμα ^1H και ^{13}C -NMR της κετόνης **224**.

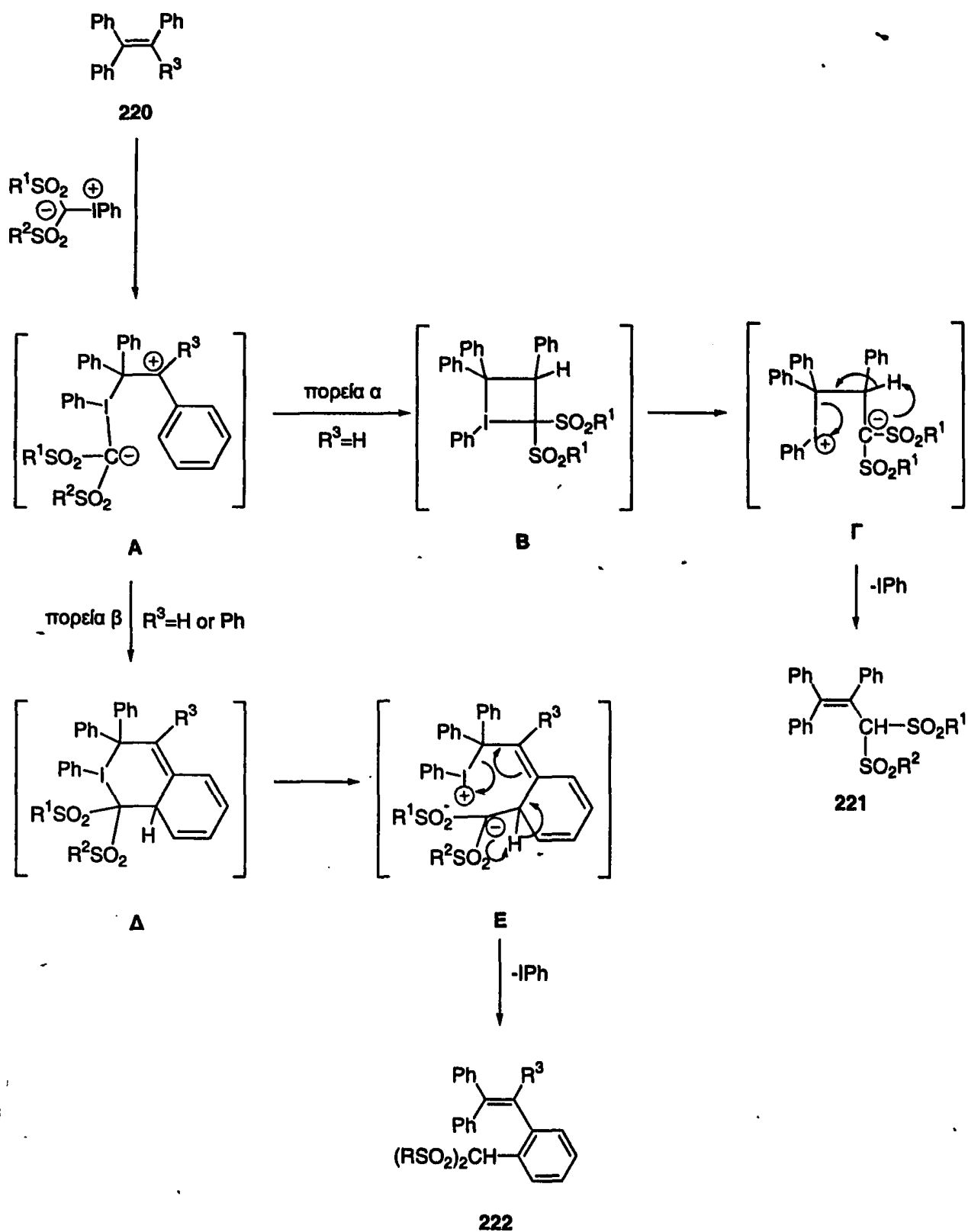
Επίσης, η κορυφή στα 196.4 ppm δηλώνει την ύπαρξη της κετο ομάδας. Το μοριακό βάρος που λαμβάνεται από το HRMS είναι σε συμφωνία με το συντακτικό τύπο της ένωσης που προτείνεται.

Όσον αφορά το μηχανισμό της δημιουργίας των προϊόντων παρεμβολής 221 και 222, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τέτοιες παρεμβολές άνθρακα-υδρογόνου είναι χαρακτηριστικές για αντιδράσεις καρβενίων. Παρόλα αυτά, αν και προϊόντα παρεμβολής καρβενίων έχουν ληφθεί στις φωτοχημικές και στις μεταλλο-καταλυόμενες μετατροπές των υλιδίων του ιωδίου,^{51,78ς} πιστεύουμε, για ανάλογους λόγους με αυτούς που αναφέρθηκαν και προηγούμενα στις αντιδράσεις κυκλοπροσθήκης των υλιδίων 162α-γ, ότι και σε αυτές τις αντιδράσεις δε θα πρέπει να εμπλέκεται καρβένιο ή (καρβενοειδές). Εάν το καρβένιο είχε δημιουργηθεί, τότε θα έπρεπε να είχε ανιχνευτεί ο φαινυλοθειοφαινυλοσουλφονικός εστέρας (PhSO₂SPh), το τυπικό προϊόν της δημιουργίας του δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλενο καρβενίου.^{788,79} Παρόλα αυτά, αν και το προϊόν παρεμβολής σε ολεφινικό C-H δεσμό 221 μπορεί να θεωρηθεί ότι προέρχεται από την διάνοιξη ενός αρχικά σχηματιζομένου κυκλοπροπανίου, δεν υπάρχει κάποια παρόμοια εξήγηση για τη δημιουργία του προϊόντος παρεμβολής στον αρωματικό C-H δεσμό.

Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα γεγονότα, προτείνουμε τον μηχανισμό που απεικονίζεται στο Σχήμα 124, ο οποίος είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται. Αρχικά, το θετικά φορτισμένο ιώδιο του υλιδίου προσβάλλεται ηλεκτρονιόφιλα⁵⁷ από το αλκένιο 220 και δημιουργεί το δίπολο Α. Το κλείσιμο του δακτυλίου (πορεία α) οδηγεί στο κυκλικό ιωδίδιο Β. Παρόλο που τέτοια ιωδιάνια έχουν νωρίτερα προταθεί⁴⁸ ότι με απόσπαση ιωδοβενζολίου παράγουν τα αντίστοιχα κυκλοπροπάνια, εμείς αντίθετα προτείνουμε ότι η διάνοιξη του δακτυλίου λαμβάνει χώρα και δημιουργείται το διπολικό ενδιάμεσο Γ. Απόσπαση ιωδοβενζολίου,⁸⁸ ακολουθούμενη από μετάθεση υδρογόνου οδηγεί στο προϊόν προσθήκης 221. Ταυτόχρονα, πιστεύουμε ότι το δις(σουλφονυλο)ανιονικό κέντρο του διπόλου Α προσβάλλει πυρηνόφιλα τη φαινυλο ομάδα για να δώσει το δικυκλικό ιωδιάνιο Δ (πορεία β). Διάνοιξη του δακτυλίου του τελευταίου προς τη διπολική δομή Ε, απόσπαση του ιωδοβενζολίου,⁸⁸ και αρωματοποίηση οδηγεί στα δις(σουλφονυλο)μεθυλο προϊόντα παρεμβολής 222.

Συμπερασματικά, στο Σχήμα 125 απεικονίζεται η διαφορετική δραστηριότητα των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών 162, π.χ του υλιδίου 162β, που παρατηρείται στις αντιδράσεις τους με φαινυλοϋποκατεστημένα αλκένια. Η αντίδραση των υλιδίων 162 με στυρόλιο και 1,1-διφαινυλοαιθυλένιο οδηγεί στα προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης, την βενζαλδεΰδη και τη βενζοφαινόνη αντίστοιχα.^{78γ} Αντίθετα, η αντίδραση των υλιδίων 162α-γ με *cis*- και *trans*-στιλβένιο οδηγεί στερεοεκλεκτικά στη δημιουργία *trans,trans*-1,2,3-

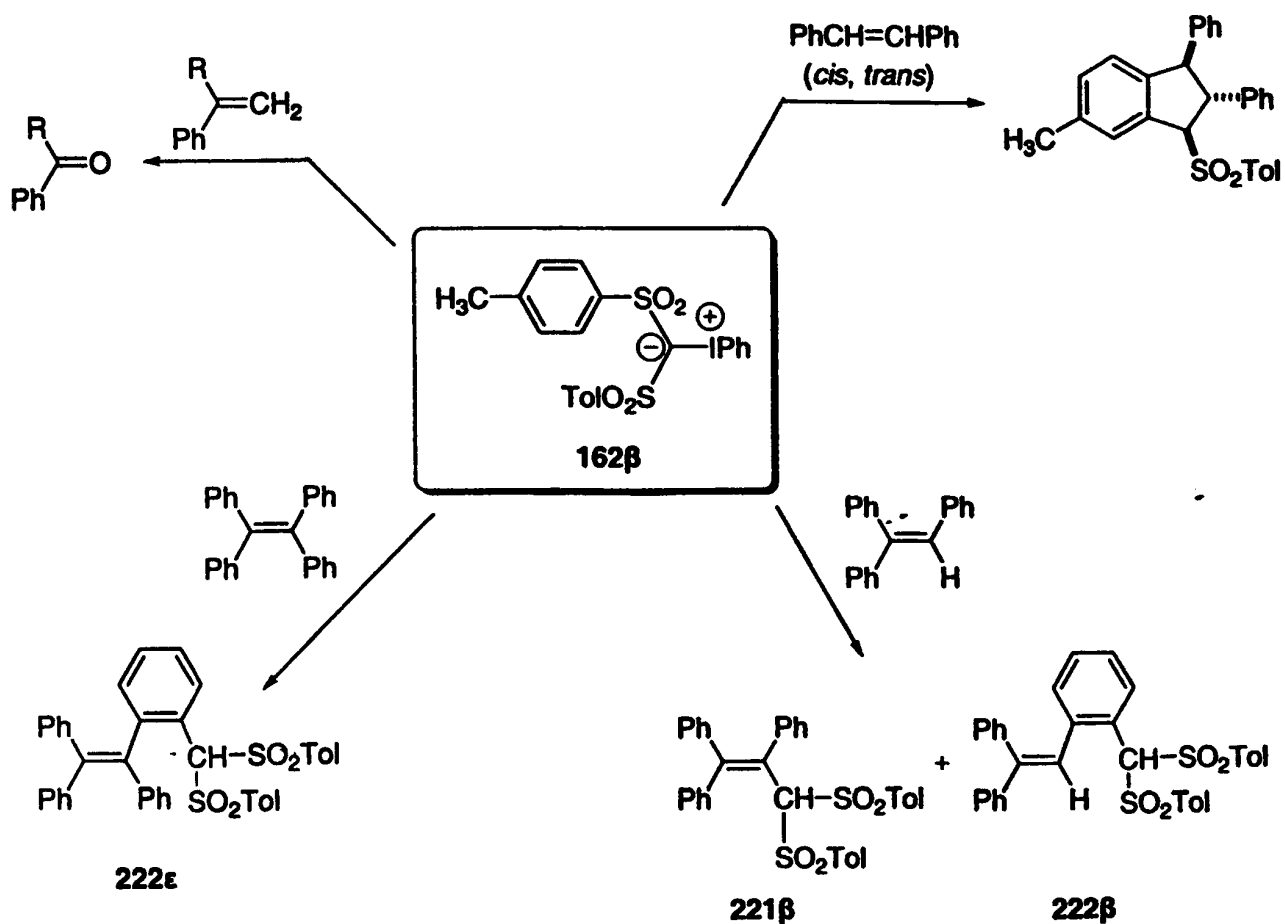




Σχήμα 124



τριϋποκατεστημένων ινδανικών παραγώγων. Τέλος, η αντίδραση των ιωδο υλιδίων **162α-γ** με τριφαινυλοαιθυλένιο οδήγησε στα προϊόντα παρεμβολής **221α-γ** στον ολεφινικό C-H δεσμό του αλκενίου και στα προϊόντα παρεμβολής στο δεσμό C-H του φαινυλίου **222α-γ**, ενώ οι αντιδράσεις τους με το τετραφαινυλοαιθυλένιο οδήγησαν αποκλειστικά στα προϊόντα παρεμβολής στο δεσμό C-H του φαινυλίου **222δ-ζ**.



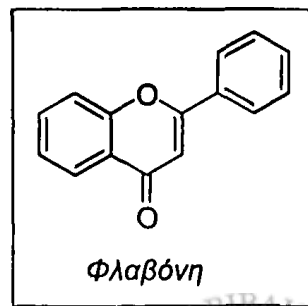
Σχήμα 125

7. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΔΙΣ(ΦΑΙΝΥΛΟΣΟΥΛΦΟΝΥΛΟ)ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΟΥ ΜΕ ΧΑΛΚΟΝΕΣ ΚΑΙ ΦΛΑΒΟΝΕΣ

Είδαμε ότι τα δις(σουλφονυλο)ιωδο υλίδια **162α-γ** αντιδρούν είτε με 1,2-διυποκατεστημένα αλκένια (*cis* ή *trans*), ή κυκλικά αλκένια και νορβορνυλενικά παράγωγα σε θερμοκρασία δωματίου, με ή χωρίς την παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, και οδηγούν διαστερεοεκλεκτικά στη δημιουργία *trans,trans*-1,2,3-τριυποκατεστημένων ινδανικών παραγώγων. Αντίθετα, η αντίδραση των υλιδίων **162α-γ** με τριφαινυλοαιθυλένιο και τετραφαινυλοαιθυλένιο οδηγεί σε προϊόντα παρεμβολής στον ολεφινικό C-H δεσμό και στον ο-αρωματικό δεσμό C-H του υποστρώματος. Τέτοια δραστηριότητα δεν έχει παρατηρηθεί για άλλα υλίδια του ιωδίου. Είναι γνωστό^{57,58,67,69} ότι η αντίδραση ενός κετονικού-υποκατεστημένου ιωδο υλιδίου με *cis*-1,2-διυποκατεστημένα αλκένια οδηγεί σε κυκλοπροπάνια ή διυδροφουράνια, ενώ τα υλίδια αυτά δεν αντιδρούν καθόλου με τριυποκατεστημένα και τετραυποκατεστημένα αλκένια. Αυτή η δραστηριότητα των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών εξηγείται με την υπόθεση ότι αρχικά λαμβάνει χώρα ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του ιωδωνιακού κέντρου του υλιδίου στο διπλό δεσμό του αλκενίου που οδηγεί στα [3+2] προϊόντα κυκλοπροσθήκης ή στα προϊόντα παρεμβολής.

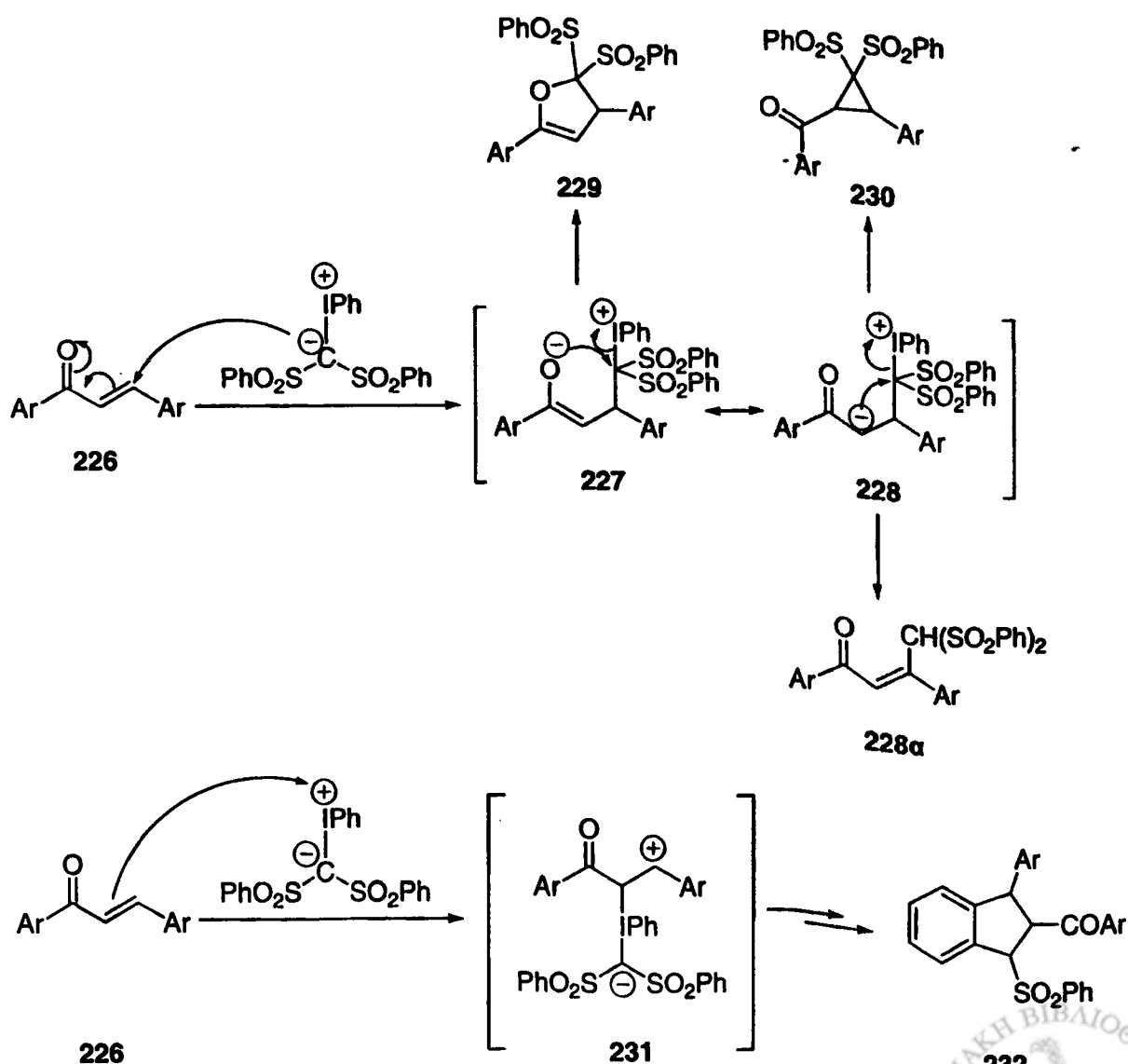
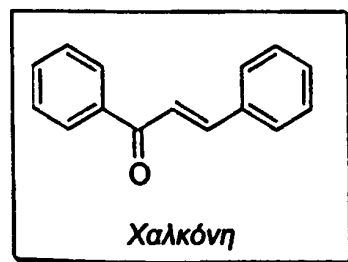
Τα φλαβονοειδή όπως είναι οι χαλκόνες και οι φλαβόνες, αποτελούν μια σημαντική τάξη φυτικών προϊόντων που απαντώνται σχεδόν σε όλα τα φυτά.¹⁰² Οι φλαβόνες έχουν σημαντικές βιολογικές ιδιότητες που σχετίζονται με τη φυσιολογία και οικολογία των φυτών, (π.χ. παρέχουν το χρώμα (υποκίτρινο έως πορτοκαλί) σε λουλούδια, δέντρα και φρούτα,¹⁰³ προστατεύουν ενάντια σε παθογόνους οργανισμούς,¹⁰⁴ και στο υπεριώδες φως¹⁰⁵). Οι χαλκόνες θεωρούνται ως οι πρόδρομες ενώσεις της βιοσύνθεσης όλων των φυσικά απαντώμενων φλαβονοειδών.

Τα μόρια της χαλκόνης και της φλαβόνης περιέχουν ένα διπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα υποκατεστημένο με την κετονική ομάδα. Ενώ το μόριο της χαλκόνης βρίσκεται σε *trans*-στεreoχημεία, το μόριο της φλαβόνης περιέχει έναν τριυποκατεστημένο διπλό δεσμό που φέρει μια κετονική ομάδα δέκτη ηλεκτρονίων και μια αιθερική ομάδα δότη ηλεκτρονίων, συνδεδεμένες κατά τέτοιο τρόπο, ώστε το αποτέλεσμα να είναι η δημιουργία ενός μη δραστικού υποστρώματος τόσο με ηλεκτρονιόφιλα, όσο και με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια. Για παράδειγμα, η εποξειδωση¹⁰⁶ των φλαβονών με τα κλασικά αντιδραστήρια οξειδωσης όπως είναι το αλκαλικό H_2O_2 , το m-



CPBA καθώς επίσης και με τα KMnO_4 , NiO_2 , SeO_2 , και $\text{Ti}(\text{OAc})_3$ έχει αποτύχει να οδηγήσει στα αντίστοιχα εποξειδία. Μόνο το διμεθυλοδιοξिरάνιο, ένα ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο οξειδωτικό αντιδραστήριο, ήταν ικανό¹⁰⁷ να εποξειδώσει τις φλαβόνες.

Η καρβονυλική ομάδα του μορίου της χαλκόνης αναμένεται να μειώνει την ηλεκτρονική πυκνότητα του ολεφινικού δεσμού. Έτσι, ενώ το κετονικό άτομο άνθρακα και ο β-αιθυλενικός άνθρακας είναι ενεργοποιημένοι για πυρηνόφιλη προσβολή, η ολεφινική μονάδα θα πρέπει να είναι λιγότερο δραστήρια σε απευθείας ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από ότι στα απλά αλκένια. Για παράδειγμα, η εποξείδωση των ολεφινών γίνεται εύκολα με αντίδραση με τα ηλεκτρονιόφιλα υπεροξειδία,¹⁰⁸ ενώ αυτή των ενονών απαιτεί πιο ισχυρές συνθήκες¹⁰⁹ και πραγματοποιείται



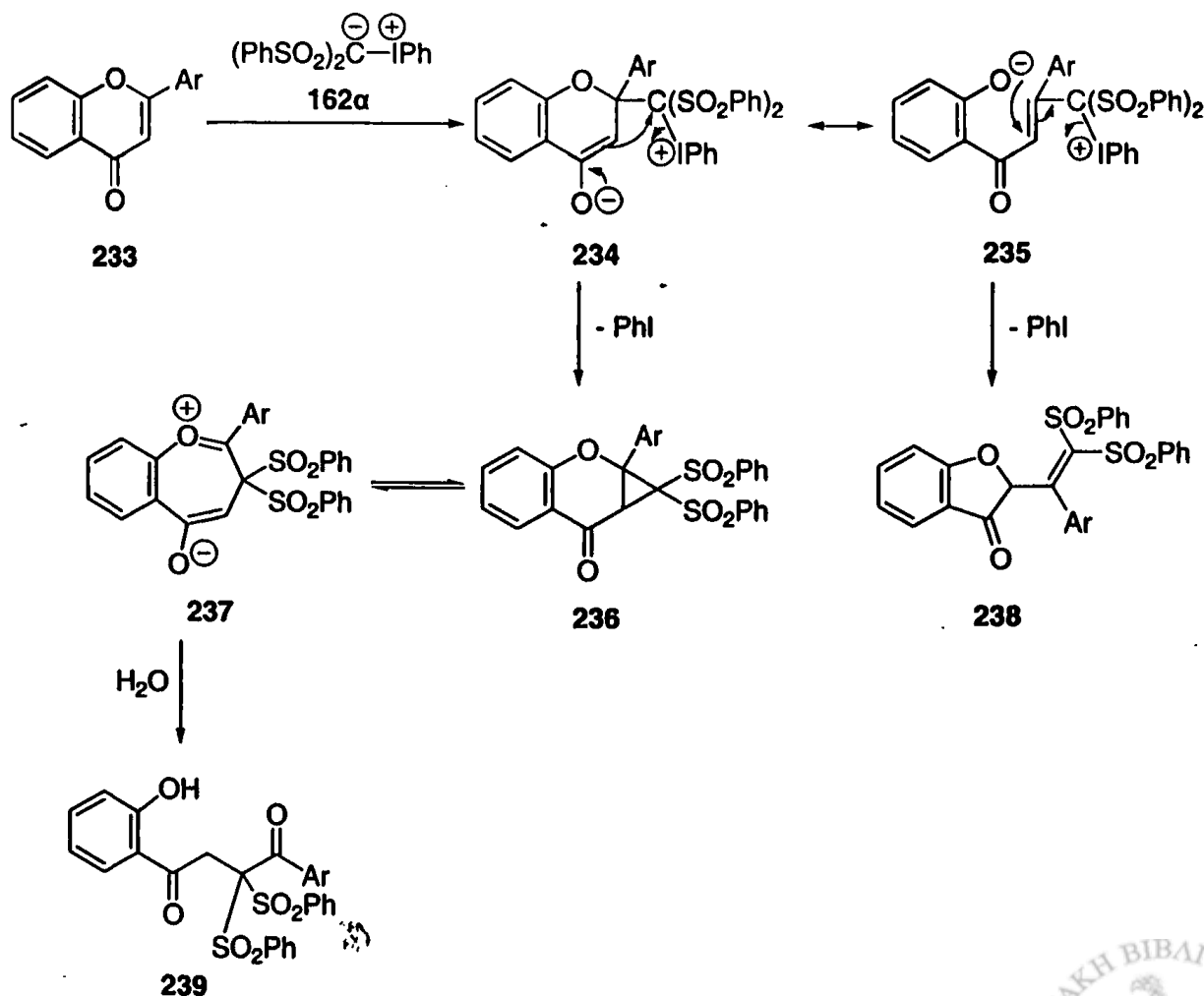
Σχήμα 126



συχνότερα με το πυρηνόφιλο σύστημα $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$,¹¹⁰ ή με διμεθυλοδιοξιδράνιο.¹¹¹

Αν ένα υλίδιο του ιωδίου συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, τότε η πυρηνόφιλη προσβολή στη θέση C-3 της χαλκόνης θα μπορούσε τελικά να οδηγήσει στο διυδροφουράνιο **229** ή στο κυκλοπροπάνιο **230** μέσω της ακολουθούμενης κυκλοποίησης και της απόσπασης ιωδοβενζολίου. Αν η απόσπαση ιωδοβενζολίου λάβει χώρα πρώτα, τότε το αλκένιο **228a** θα μπορούσε επίσης να δημιουργηθεί. Αντίθετα, αν ένα υλίδιο του ιωδίου θεωρηθεί ως ένα καλό ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο που προσβάλλει την χαλκόνη και την ενεργοποιεί για την επακολουθούμενη προσβολή από το καρβανιονικό κομμάτι του υλιδίου τότε θα μπορούσαν να δημιουργηθούν τα ινδανικά παράγωγα **232**, όπως και στις περιπτώσεις των 1,2-διυποκατεστημένων αλκενίων (Σχήμα 126).

Το μοναδικό γνωστό παράδειγμα από τη βιβλιογραφία όπου ένα υλίδιο συμπεριφέρεται ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο είναι το διμεθυλοσουλφοξωνιακό μεθυλίδιο, το οποίο από την αντίδρασή του με ισοφλαβόνες οδηγεί¹¹² σε κυκλοπροπάνια και αουρόνες,



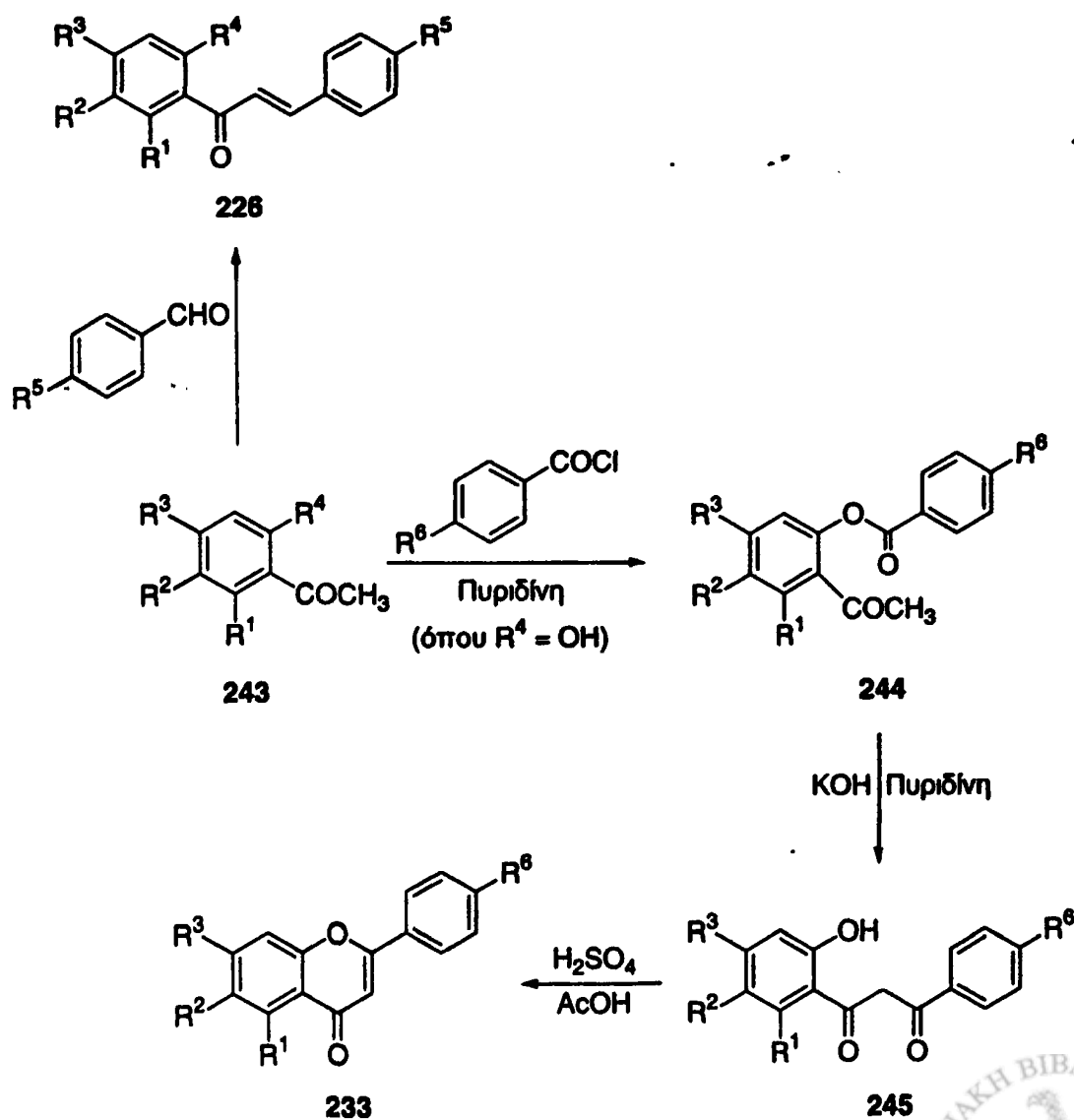
Σχήμα 127



ενώ με φλαβόνες τα προϊόντα που δημιουργούνται είναι γ-δικετο παράγωγα, τα οποία πιθανότατα προκύπτουν από την υδρόλυση των αρχικά σχηματιζομένων κυκλοπροπανίων.

Συνεπώς, αν το δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλίδιο 162a συμπεριφέρεται παρόμοια ως πυρηνόφιλο αντιδραστήριο, τότε η αρχική πυρηνόφιλη προσβολή στη C-2 θέση της φλαβόνης θα μπορούσε τελικά να οδηγήσει στο κυκλοπροπάνιο 236 ή στην αουρόνη 238 με κυκλοποίηση και απόσπαση του ιωδοβενζολίου (Σχήμα 127). Αφού το κυκλοπροπάνιο 236 φέρει 1-κετο-2-αλκοξυ υποκαταστάτες, η διάνοιξη του αναμένεται να λαμβάνει χώρα εύκολα και να οδηγεί στη γ-δικετόνη 239, πιθανότατα μέσω της υδρόλυσης κατά την κατεργασία.

Για τους λόγους αυτούς, υπήρχε ενδιαφέρον να μελετηθεί η αντίδραση των δις(σουλφονυλο)ωδο υλιδίων με χαλκόνες και φλαβόνες και να εξεταστεί αν δημιουργείται κάποιο προϊόν από την πυρηνόφιλη προσβολή του καρβανιονικού κέντρου ή την



Σχήμα 128

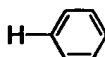
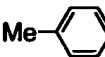
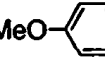
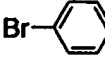
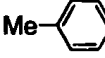


ηλεκτρονιόφιλη προσβολή από το θετικά φορτισμένο ιωδωνιακό κέντρο του υλιδίου.

Οι χαλκόνες **226** μπορούν εύκολα να παρασκευαστούν¹¹³ με συμπύκνωση με NaOH των κατάλληλων βενζαλδεϋδών και υποκατεστημένων ακετοφαινονών σε αιθανόλη, ενώ οι φλαβόνες **233** δημιουργήθηκαν¹¹⁴ σε μέτριες ολικές αποδόσεις σύμφωνα με την πορεία που απεικονίζεται στο Σχήμα 128. Σύμφωνα με αυτή την πορεία, η αντίδραση των 2-υδροξυ-ακετοφαινονών με τα αντίστοιχα αρυλοχλωρίδια οδηγεί στις 2-(αρυλοξυ)ακετο-φαινόνες, η κατεργασία των οποίων με KOH σε πυριδίνη δίνει τις β-δικετόνες **245**. Η κυκλο-ποίηση των τελευταίων παρουσία θεικού οξέος σε οξικό οξύ οδηγεί στις φλαβόνες **233**.

Οι αντιδράσεις του ιωδο υλιδίου **162a** με τις χαλκόνες **226a-στ** οδηγούν διαστερεοεκλεκτικά, κατά αναλογία με τις αντιδράσεις με τα 1,2-διυποκατεστημένα αλκένια,

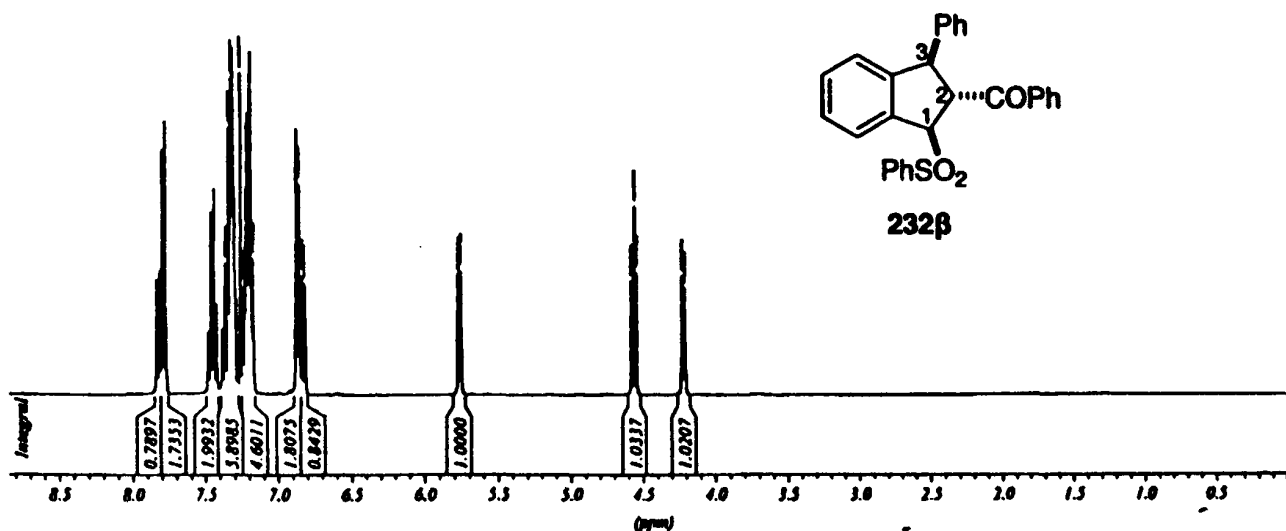
Πίνακας 15. Αντιδράσεις^a του ιωδο υλιδίου **162a** με τις Χαλκόνες **226**.

$ \begin{array}{ccc} (\text{PhSO}_2)_2\text{C}^{\ominus}\text{---}\text{I}^{\oplus}\text{Ph} + & \text{R}^1\text{---}\text{C}(=\text{O})\text{---}\text{CH}=\text{CH}\text{---}\text{Ar}^1 & \xrightarrow[\sim 20^\circ\text{C}]{\text{Rh}_2(\text{OAc})_4} \\ \text{162a} & \text{226} & \text{232} \end{array} $						
Χαλκόνη						
α/α		R ¹	Ar ¹	Χρόνος (h) ^β	Προϊόν	Απόδοση (%) ^γ
1	226a	Me	Ph	84	232a	18
2	226β	H- 	Ph	62	232β	52
3	226γ	Me- 	Ph	18	232γ	54
4	226δ	MeO- 	Ph	132	232δ	49
5	226ε	Br- 	Ph	22	232ε	44
6	226στ	Me- 	π-Tol	72	232στ	28

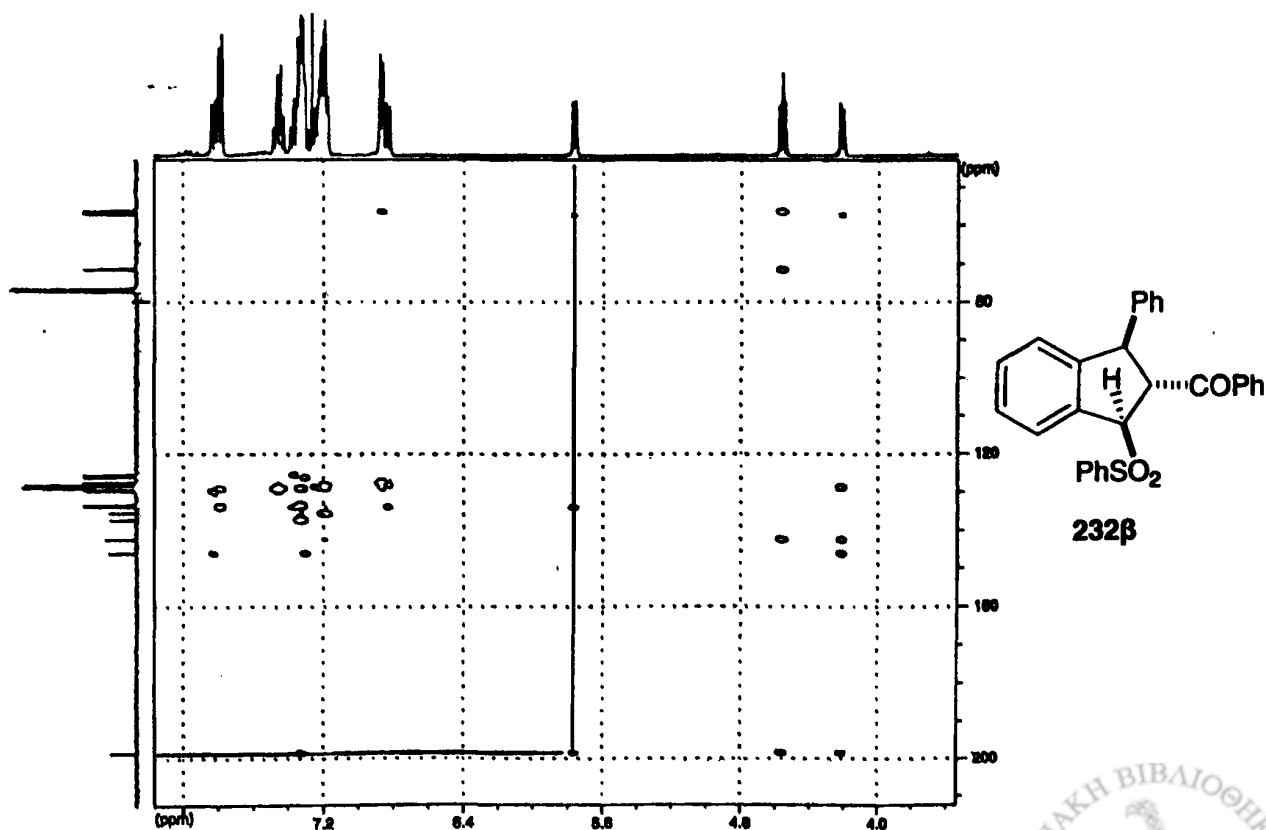
^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αωρήματος του υλιδίου **162a** και της χαλκόνης **226** σε ακετονιτρίλιο ή μίγματα ακετονιτρίλιου : μεθυλενοχλωριδίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας Rh₂(OAc)₄, για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

στα *trans,trans*-τριυποκατεστημένα ινδανικά παράγωγα 232α-στ με μέτριες αποδόσεις (Πίνακας 15). Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα αυτά, η αλκυλο ομάδα (Πίνακας 15, σειρά 1) ή η αρυλο ομάδα του βενζοϋλο τμήματος της χαλκόνης (Πίνακας 15, σειρά 2-6) δεν έχουν κάποιο αρνητικό αποτέλεσμα στην πορεία της αντίδρασης.

Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του ινδανίου 232β φαίνεται στην εικόνα 34. Οι



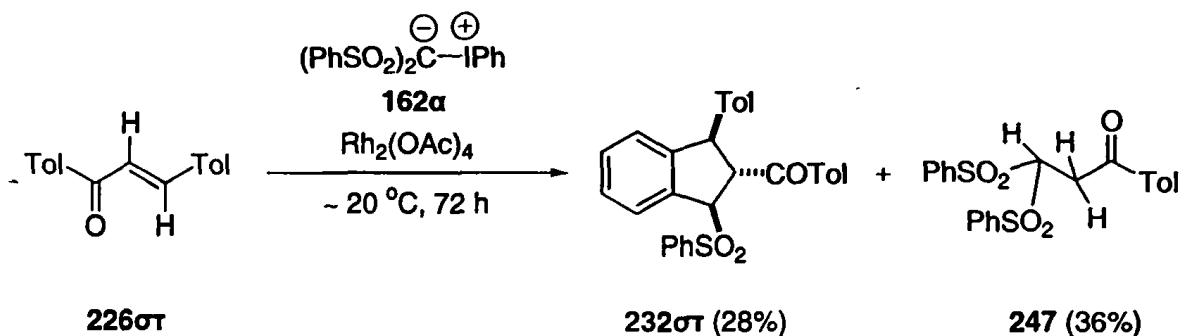
Εικόνα 34. Φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του ινδανικού παραγώγου 232β.



Εικόνα 35. Φάσμα HMBC του ινδανικού παραγώγου 232β.

χαρακτηριστικές κορυφές που εμφανίζονται είναι μια διπλή κορυφή στα 4.22 ppm με $J = 7.5$ Hz για το πρωτόνιο C-3, μια τριπλή κορυφή στα 4.56 ppm με $J = 7.5$ Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-2 και μια διπλή κορυφή στα 5.76 ppm με $J = 7.5$ Hz για το πρωτόνιο στη θέση C-1. Στο φάσμα HMBC της ένωσης 232β, το σήμα μεταξύ του κετονικού άνθρακα της καρβονυλικής ομάδας και του υδρογόνου που βρίσκεται στην θέση C-1 δηλώνει ότι η βενζοϋλο ομάδα της χαλκόνης βρίσκεται στη θέση 2 στον κυκλοπεντανικό δακτύλιο (Εικόνα 35). Αν η βενζοϋλο ομάδα βρισκόταν στη θέση 3, τότε δε θα υπήρχε αυτό το σήμα.

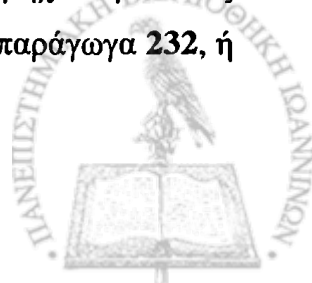
Στην περίπτωση της αντίδρασης του ιωδο υλιδίου 162α με τη 4,4'-διμεθυλοχαλκόνη 226στ, εκτός από το ινδανικό παράγωγο 232στ, απομονώθηκε και το προϊόν διάσπασης 247 (Σχήμα 129). Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του προϊόντος 247 δείχνει μια διπλή κορυφή στα

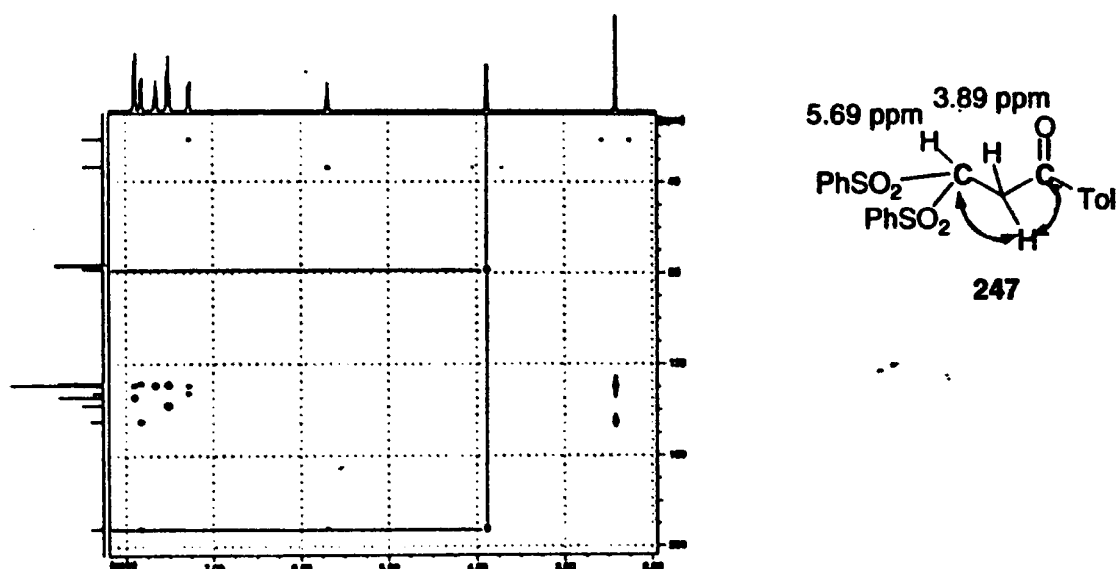
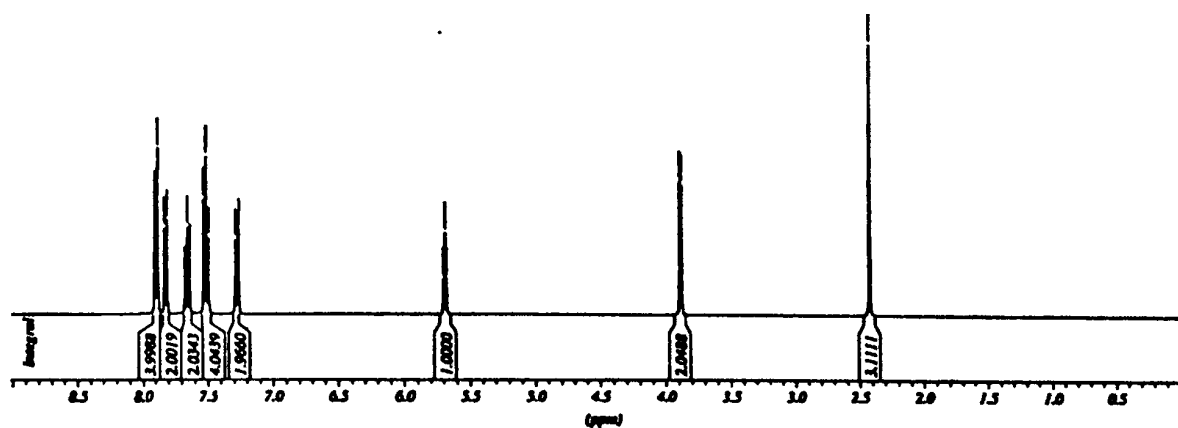


Σχήμα 129

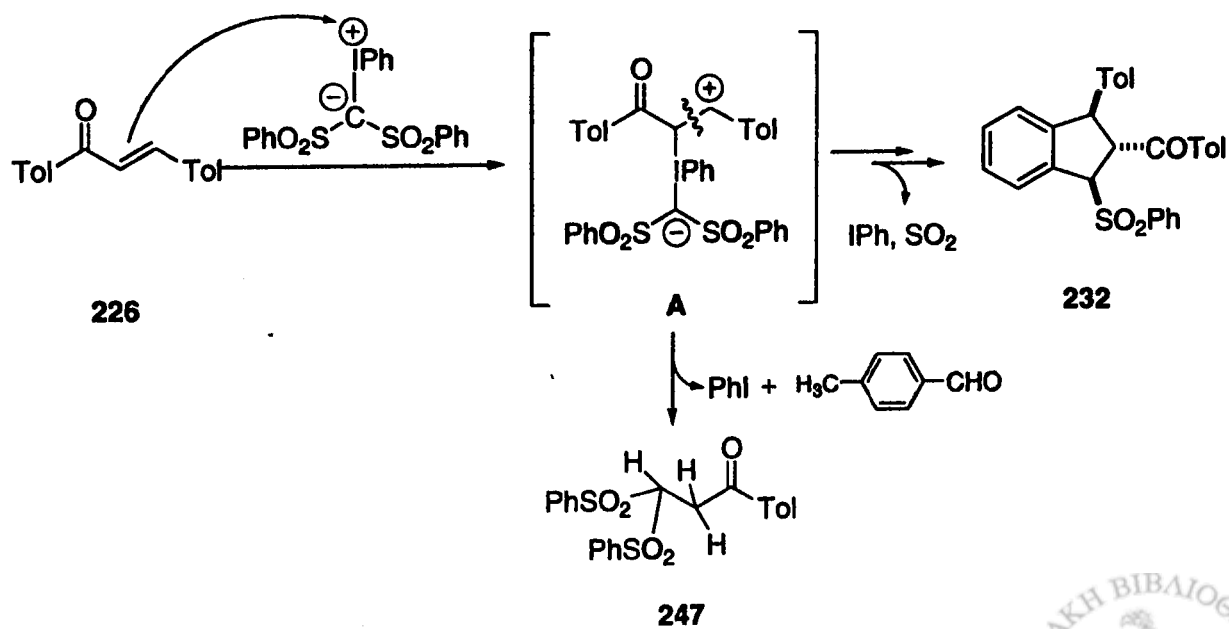
3.89 ppm με $J = 5.7$ Hz για τα δύο υδρογόνα που βρίσκονται στον α-άνθρακα και μια τριπλή κορυφή στα 5.69 ppm με $J = 5.7$ Hz για το υδρογόνο που βρίσκεται στο β-άνθρακα. Επίσης, το φάσμα HMBC του προϊόντος 247 δείχνει τα σήματα του α-άνθρακα τόσο με τον β-άνθρακα όσο και με τον άνθρακα της καρβονυλο ομάδας (Εικόνα 36), η ύπαρξη της οποίας αποδεικνύεται και από την απορρόφηση στα 1685 cm⁻¹ στο φάσμα IR.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, στις αντιδράσεις των υλιδίων 162 με τα φαινυλοϋποκατεστημένα αλκένια ανιχνεύονται και τα προϊόντα οξειδωτικής διάσπασης αυτών, π.χ στις αντιδράσεις με στυλβένια ανιχνεύεται βενζαλδεϋδη και στις αντιδράσεις με το τετραφαινυλοαιθυλένιο ανιχνεύεται βενζοφαινόνη. Έτσι, ο σχηματισμός του προϊόντος 247 μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι αρχικά η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του υλιδίου από τη χαλκόνη οδηγεί στο δίπολο A, το οποίο στη συνέχεια με έναν ανάλογο μηχανισμό όπως στην περίπτωση των 1,2-διυποκατεστημένων αλκενίων οδηγεί στα ινδανικά παράγωγα 232, ή





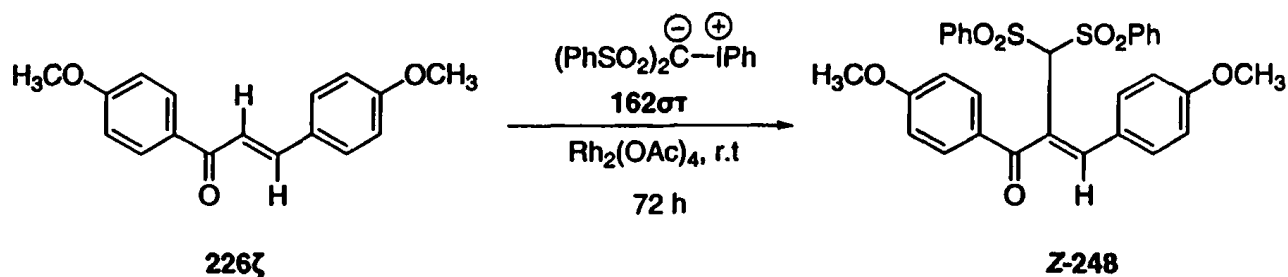
Εικόνα 36. Φασμα $^1\text{H-NMR}$ και HMBC του προϊόντος διάσπασης **247**.



Σχήμα 130

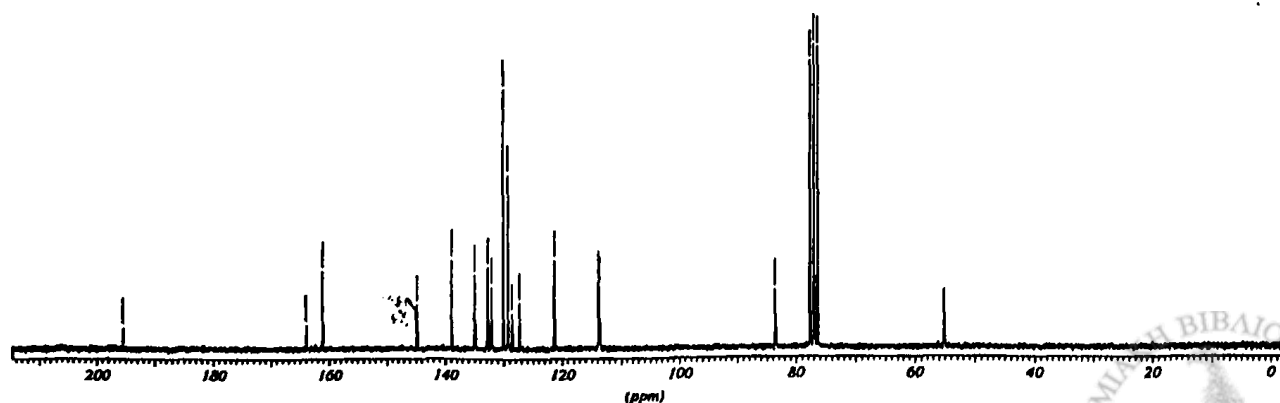
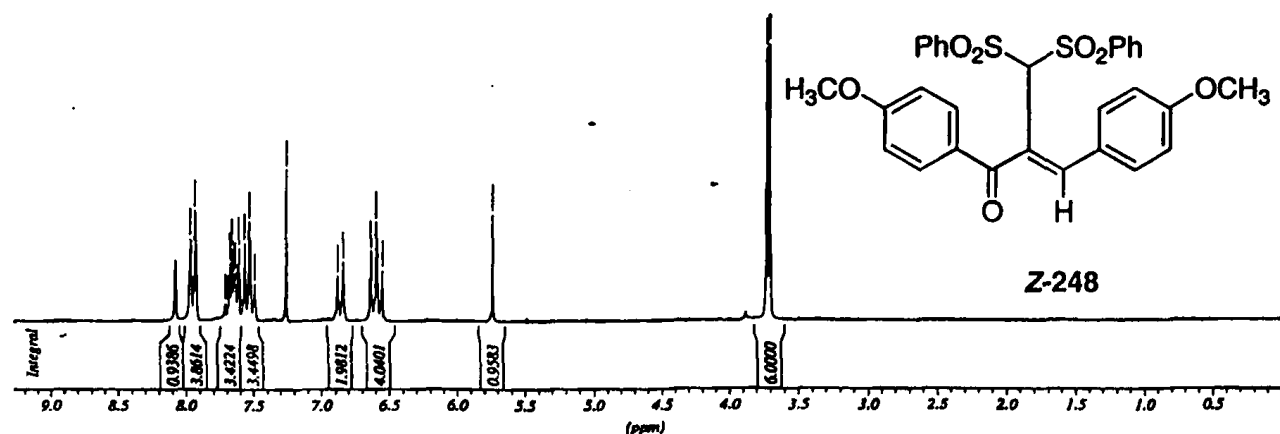
με απομάκρυνση ιωδοβενζολίου και διάσπαση του αρχικού διπλού δεσμού οδηγεί στο προϊόν διάσπασης **247** (Σχήμα 130).

Η αντίδραση του υλιδίου **162α** με την χαλκόνη **226ζ** οδήγησε σε πολύ μικρό ποσοστό (περίπου 10%) στο αντίστοιχο ινδανικό παράγωγο. Το κύριο προϊόν που απομονώθηκε από αυτή την αντίδραση ήταν το προϊόν παρεμβολής στον ολεφινικό C-H δεσμό, το αλκένιο **Z-248** σε 34% απόδοση (Σχήμα 131). Το φάσμα ^1H - και ^{13}C -NMR του αλκενίου **Z-248** φαίνεται



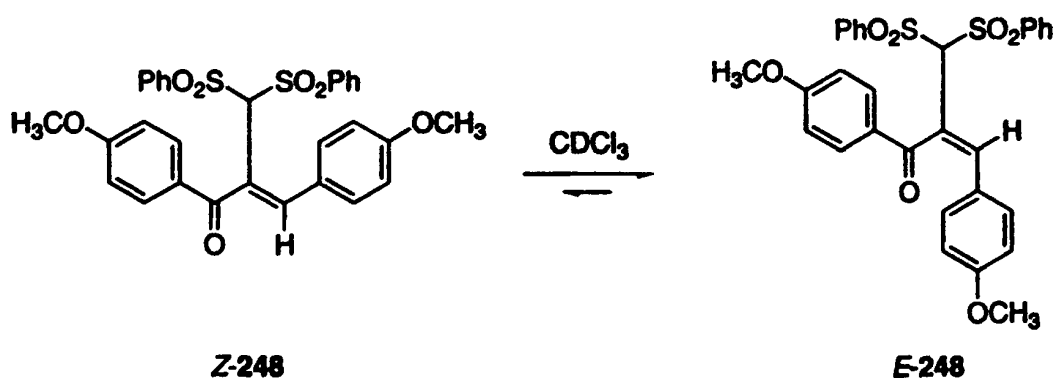
Σχήμα 131

στην εικόνα 37 και δείχνει χαρακτηριστικά την απλή κορυφή στα δ 5.74 ppm που αντιστοιχεί

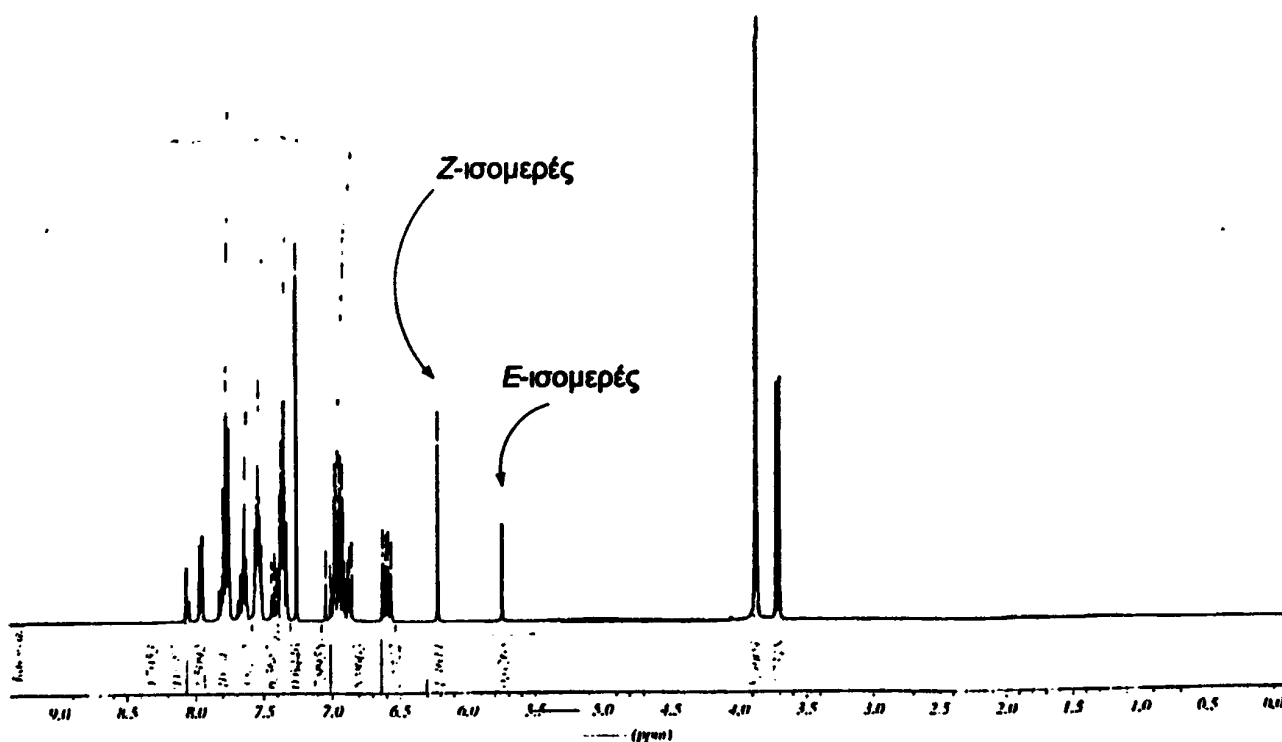


Εικόνα 37. Φάσμα ^1H και ^{13}C -NMR του αλκενίου **Z-248**.

στο υδρογόνο που βρίσκεται στον άνθρακα που φέρει τις δύο φαινυλοσουλφονυλο ομάδες, ενώ η κορυφή στα 8.08 ppm αντιστοιχεί στο υδρογόνο του διπλού δεσμού της χαλκόνης που βρίσκεται στο β-άτομο άνθρακα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το προϊόν παρεμβολής, *Z*-248 ισομερίζεται κατά ένα ποσοστό, έπειτα απο παραμονή σε δευτεριωμένο χλωροφόρμιο, στο -θερμοδυναμικά σταθερότερο *E*-ισομερές, *E*-248 (Σχήμα 132).¹¹⁵ Στο φάσμα ¹H-NMR του μίγματος αυτού φαίνεται καθαρά η ύπαρξη των δύο ισομερών (εικόνα 38).



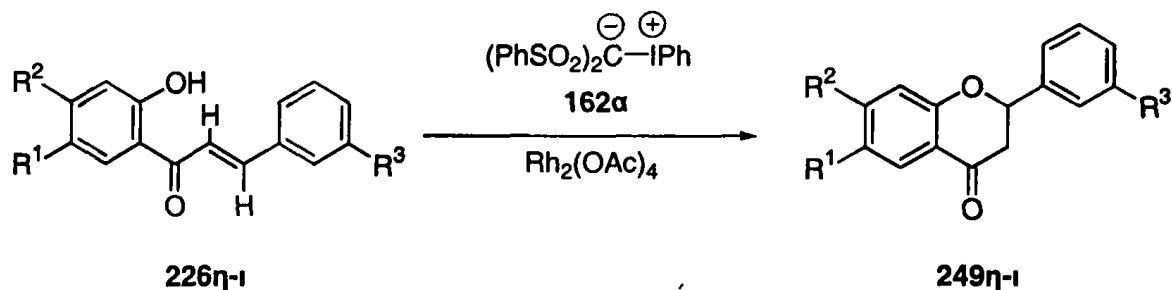
Σχήμα 132



Εικόνα 38. Φάσμα ¹H-NMR του μίγματος των αλκενίων *E*-248 και *Z*-248.

Η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162α** με τις υποκατεστημένες 2'-υδροξυχαλκόνες **226η-ι** οδήγησε κύρια στις φλαβανόνες **249η-ι**, τα προϊόντα ισομερείωσης των χαλκόνων (Πίνακας 16). Τα αντίστοιχα ινδανικά παράγωγα απομονώθηκαν έπειτα από χρωματογραφία στήλης σε μικρά ποσοστά ως μίγματα με άλλες ενώσεις. Μόνο στην περίπτωση της

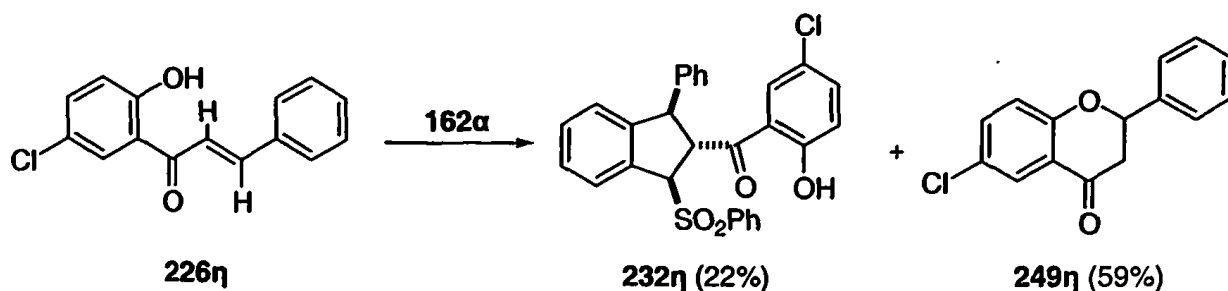
Πίνακας 16. Αντιδράσεις^α του ιωδο υλιδίου **162α** με τις χαλκόνες **226η-ι**.



α/α		Χαλκόνη			Χρόνος ^β (h)	Προϊόν	Απόδοση ^γ (%)
		R ¹	R ²	R ³			
1	226η	Cl	H	H	16	249η	59
2	226θ	H	Me	H	36	249θ	63
3	226ι	H	H	OMe	100	249ι	70

^αΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ανάδευση αιωρήματος του υλιδίου **162α** και της χαλκόνης **226η-θ** σε ακετονιτρίλιο ή μίγματα ακετονιτρίλιου : μεθυλενοχλωριδίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

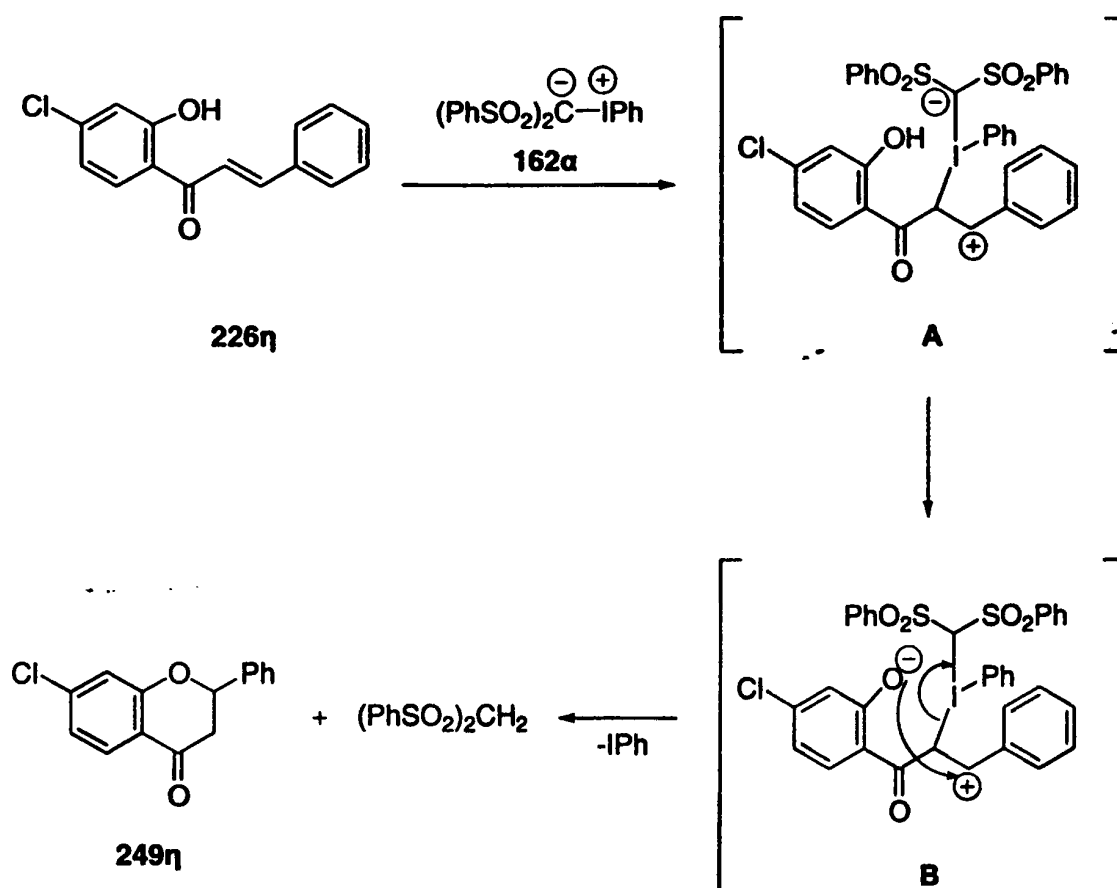
χλωροϋποκατεστημένης χαλκόνης **226η** το αντίστοιχο ινδανικό παράγωγο **232η** απομονώθηκε σε 22% απόδοση (Σχήμα 133). Πειράματα ελέγχου που πραγματοποιήθηκαν



Σχήμα 133

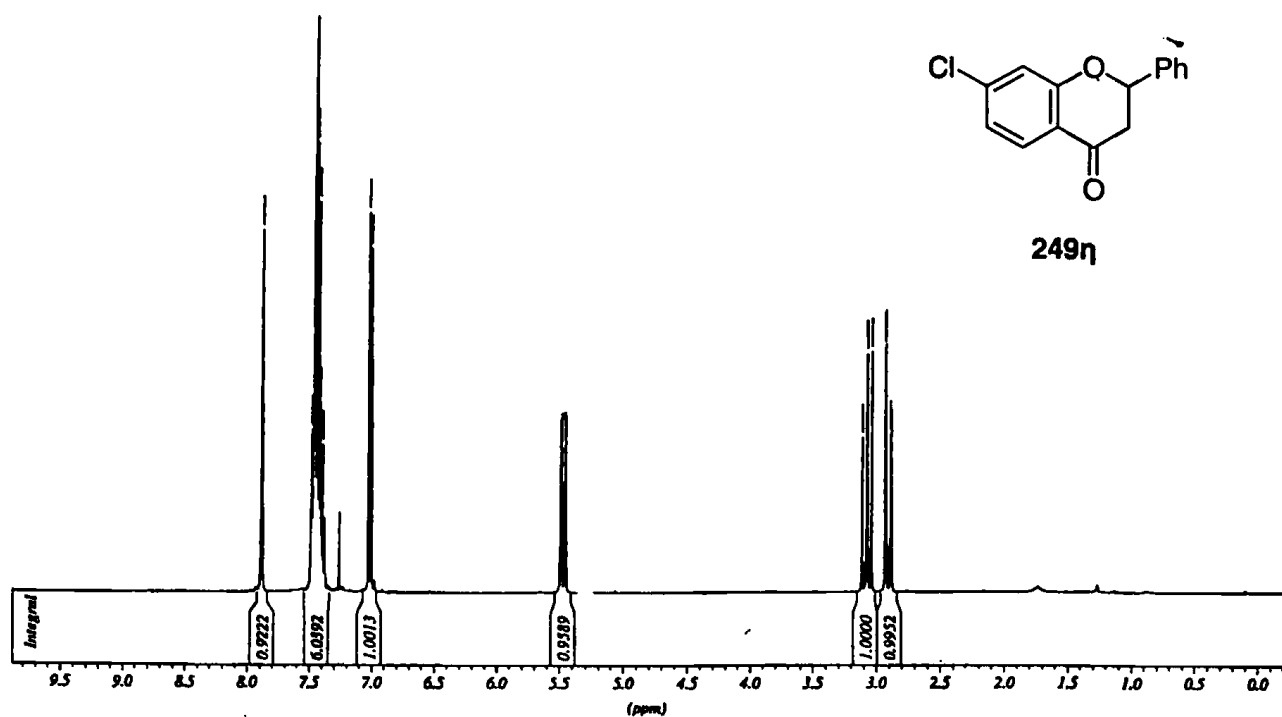
αποδεικνύουν ότι η ισομερείωση αυτή λαμβάνει χώρα μόνο παρουσία του υλιδίου. Όταν η χαλκόνη 226η αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, δεν παρατηρήθηκε αντίστοιχη ισομερείωση.

Η ισομερείωση αυτή μπορεί να λάβει χώρα με δύο τρόπους. Είτε το υλίδιο δρά ως βάση αποσπώντας το πρωτόνιο του υδροξυλίου και στη συνέχεια η κυκλοποίηση οδηγεί στην αντίστοιχη φλαβανόνη, είτε η αρχικά ηλεκτρονιόφιλη προσβολή θα οδηγήσει στο δίπολο A το οποίο στη συνέχεια με απομάκρυνση ιωδοβενζολίου και κυκλοποίηση οδηγεί στη φλαβανόνη 249η (Σχήμα 134).



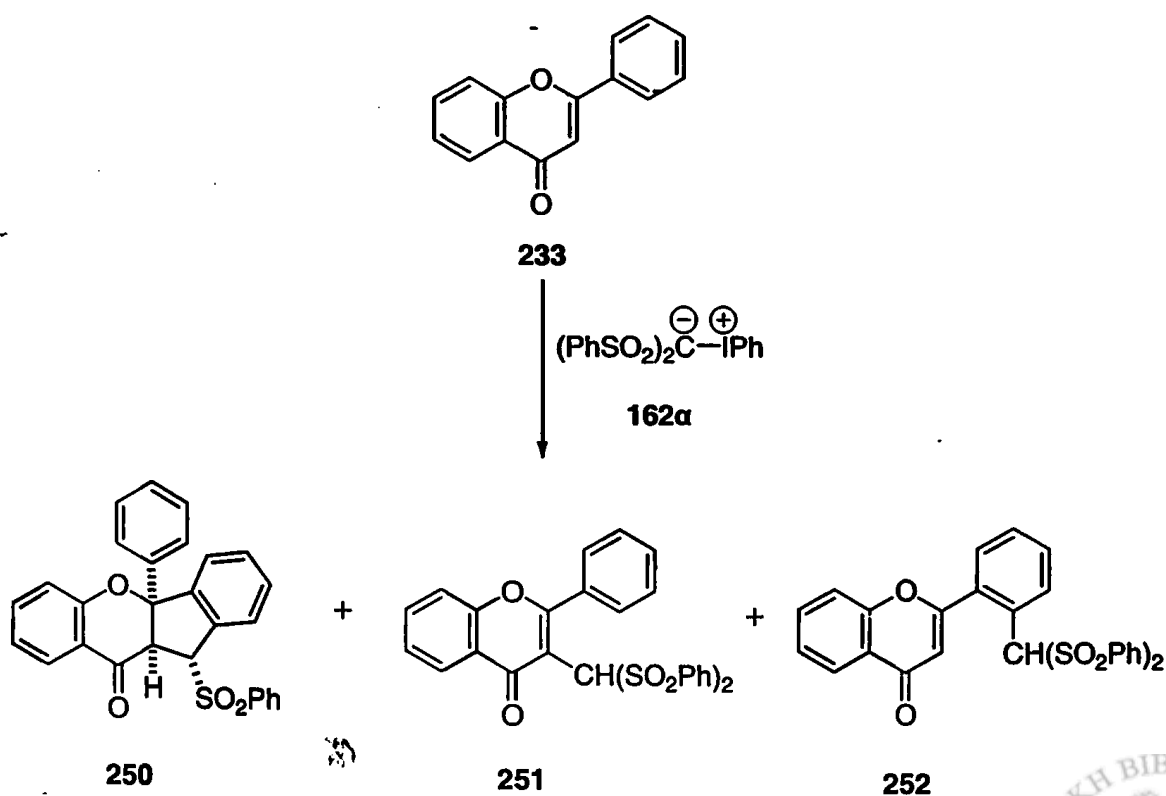
Σχήμα 134

Ενδεικτικά στην εικόνα 39 φαίνεται το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ της φλαβανόνης 249η οι χαρακτηριστικές κορυφές της οποίας εμφανίζονται ως μια διπλή-διπλής κορυφή στα 2.91 ppm με $J = 3.0$ και 17.0 Hz και μια διπλή-διπλής κορυφή στα 3.08 ppm με $J = 13.2$ και 17.0 Hz για τα δύο πρωτόνια που βρίσκονται στη θέση C-2 και ως μια διπλή-διπλής κορυφή στα 5.47 ppm με $J = 3.0$ και 13.2 Hz για το πρωτόνιο που βρίσκεται στη θέση C-3.



Εικόνα 39. Φασμα ¹H-NMR της φλαβανόνης 249η.

Αφού οι φλαβόνες περιέχουν έναν τριυποκατεστημένο διπλό δεσμό, στον οποίο ο ένας υποκαταστάτης είναι φαινύλιο, υπήρχε ενδιαφέρον να ερευνηθεί εάν η αντίδραση τους

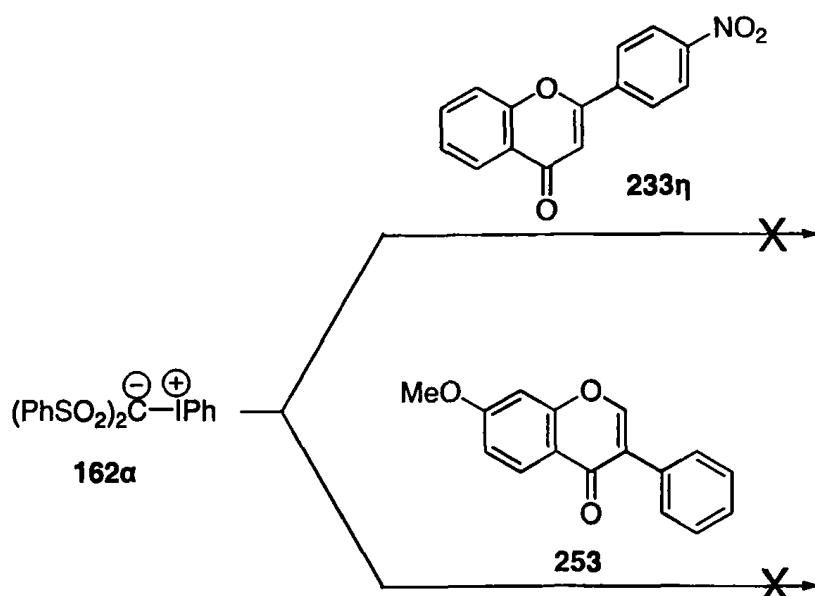


Σχήμα 135

Η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162a** με τις φλαβόνες **233** σε θερμοκρασία δωματίου, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, οδήγησε αποκλειστικά στα προϊόντα C-H παρεμβολής στο διπλό δεσμό των φλαβονών, τις 3-δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλοφλαβόνες **251** (Πίνακας 17). Αυτή η αλκενυλο C-H παρεμβολή προχωρά καλά όταν η φλαβόνη φέρει

α/α	Φλαβόνη	Υποκαταστάτες				Χρόνος (h) ^β	Απόδοση (%) ^γ
		R ¹	R ²	R ³	R ⁴		
1	233α	H	H	H	H	40	42
2	233β	H	H	H	Me	5	66
3	233γ	H	H	H	OMe	24	55
4	233δ	OMe	H	H	OMe	12	64
5	233ε	H	Me	H	OMe	12	55
6	233στ	OMe	H	H	H	48	55
7	233ζ	H	H	OMe	H	24	59

υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων στον βενζολικό δακτύλιο, αφού η απόδοση αυξάνεται περίπου 15-25% σε σύγκριση με τη μητρική φλαβόνη **233α** (σειρά 1). Σε αντίθεση, η 4'-νιτροφλαβόνη **233η** ή η ισοφλαβόνη **253** δεν αντέδρασαν με το ιωδο υλίδιο **162α** και μόνο το προϊόν αποσύνθεσης του υλιδίου, η β-δισουλφόνη **161α**, προέκυψε έπειτα από μεγάλο χρόνο αντίδρασης (Σχήμα 136).

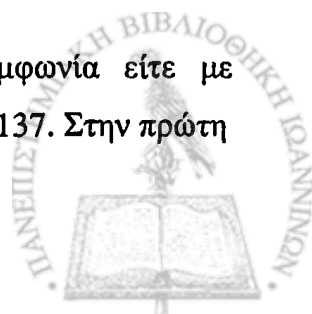


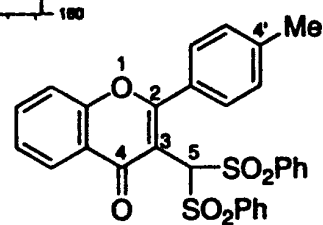
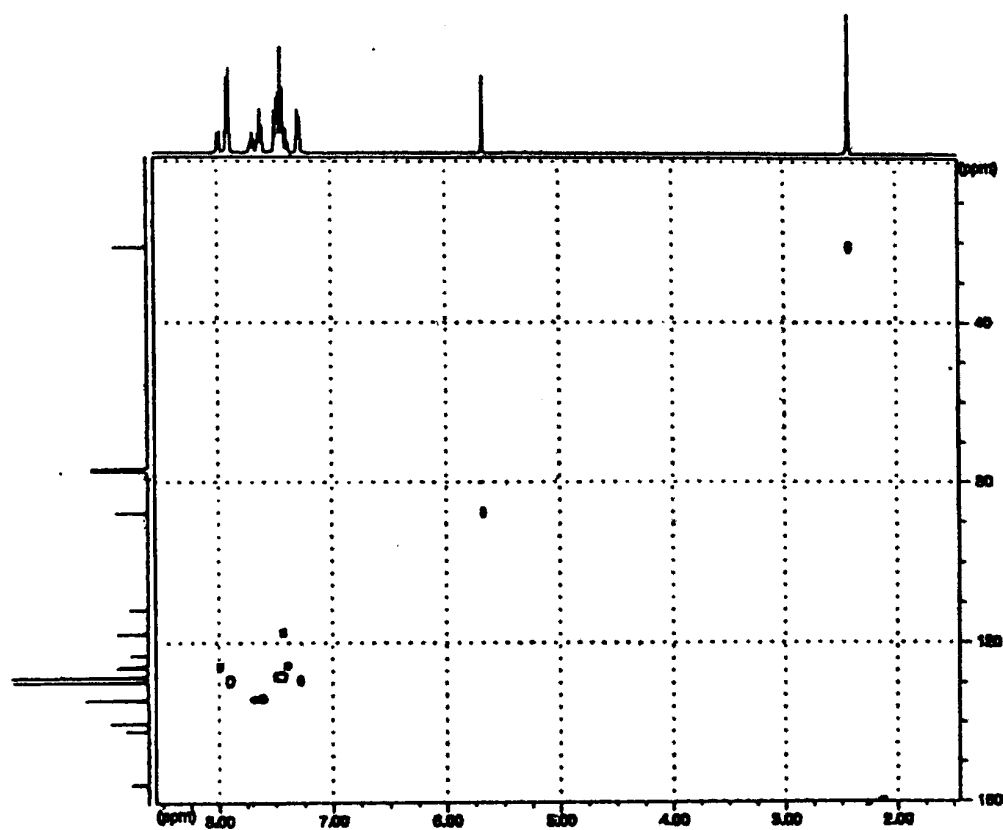
Σχήμα 136

Όσον αφορά τη δομή των προϊόντων αυτών, για παράδειγμα, στην περίπτωση του προϊόντος παρεμβολής **251β**, η κορυφή στο IR φάσμα στα 1645 cm^{-1} αντιστοιχεί στην κετονική ομάδα, ενώ το ζεύγος των κορυφών στα 1345 και 1155 cm^{-1} αντιστοιχεί στις δύο σουλφονυλο ομάδες. Το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ εμφανίζει την απλή κορυφή στα 5.66 ppm που αντιστοιχεί στο πρωτόνιο του άνθρακα που φέρει τις δύο φαινυλοσουλφονυλο ομάδες το οποίο CH-συσχετίζεται με την κορυφή στα 87.8 ppm στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$. Επίσης, οι απορροφήσεις στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ στα 169.1 (C-2), δ 111.8 (C-3), δ 174.3 ppm (C-4) είναι σε συμφωνία με την προσδιορισμένη δομή της φλαβόνης (εικόνα 40). Εάν είχε δημιουργηθεί αουρόνη, τότε η απορρόφηση στο φάσμα IR για την καρβονυλο ομάδα θα έπρεπε να εμφανίζεται περίπου σε 1690 cm^{-1} και αντίστοιχα η κορυφή αυτή στο φάσμα $^{13}\text{C-NMR}$ θα έπρεπε να εμφανίζεται στα $\sim 195\text{ ppm}$.

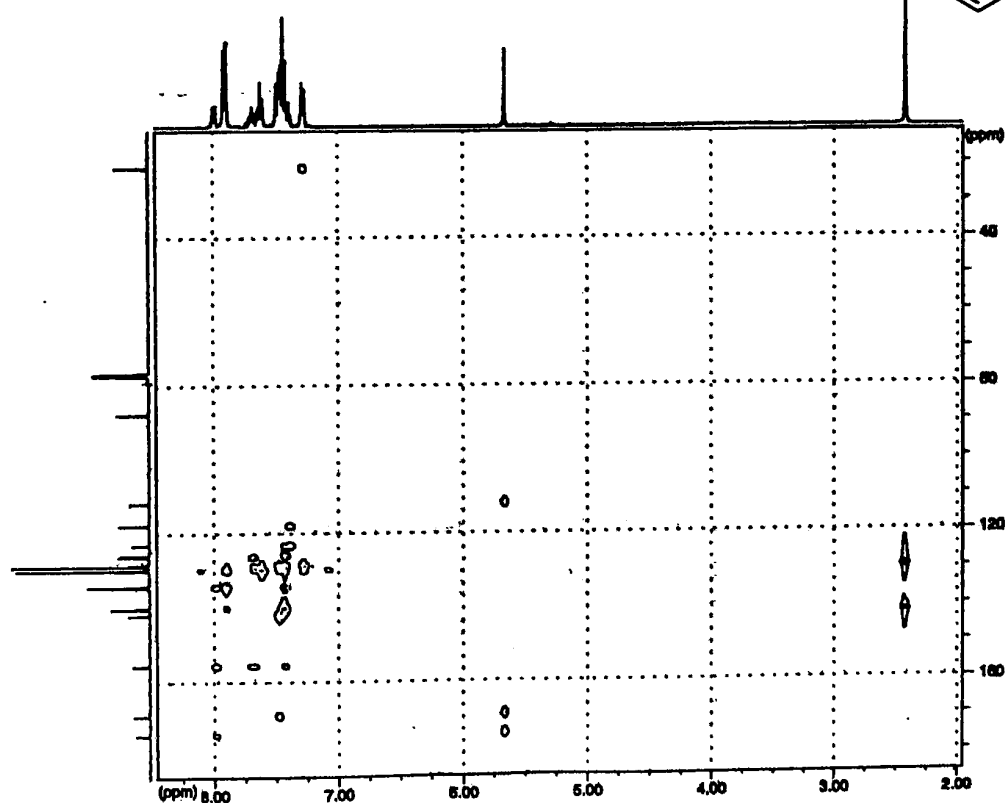
Παρόλο που τέτοιες παρεμβολές στο δεσμό άνθρακα-υδρογόνου είναι χαρακτηριστικές για καρβένια (ή μεταλλο-καρβενοειδή) στην παρούσα περίπτωση, φαίνεται απίθανο ότι το υλίδιο **162α** αποσυντίθεται στο δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλενο καρβένιο στις ήπιες συνθήκες αντίδρασης που χρησιμοποιούνται, ενώ ο φαινυλοθειοφαινυλοσουλφονικός εστέρας (PhSO_2SPh), το τυπικό προϊόν της δημιουργίας^{78β,79} του δις(φαινυλοσουλφονυλο) καρβενίου δεν απομονώνεται σε αυτή την αντίδραση.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται εδώ βρίσκονται σε συμφωνία είτε με πυρηνόφιλη ή με ηλεκτρονιόφιλη προσβολή, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 137. Στην πρώτη



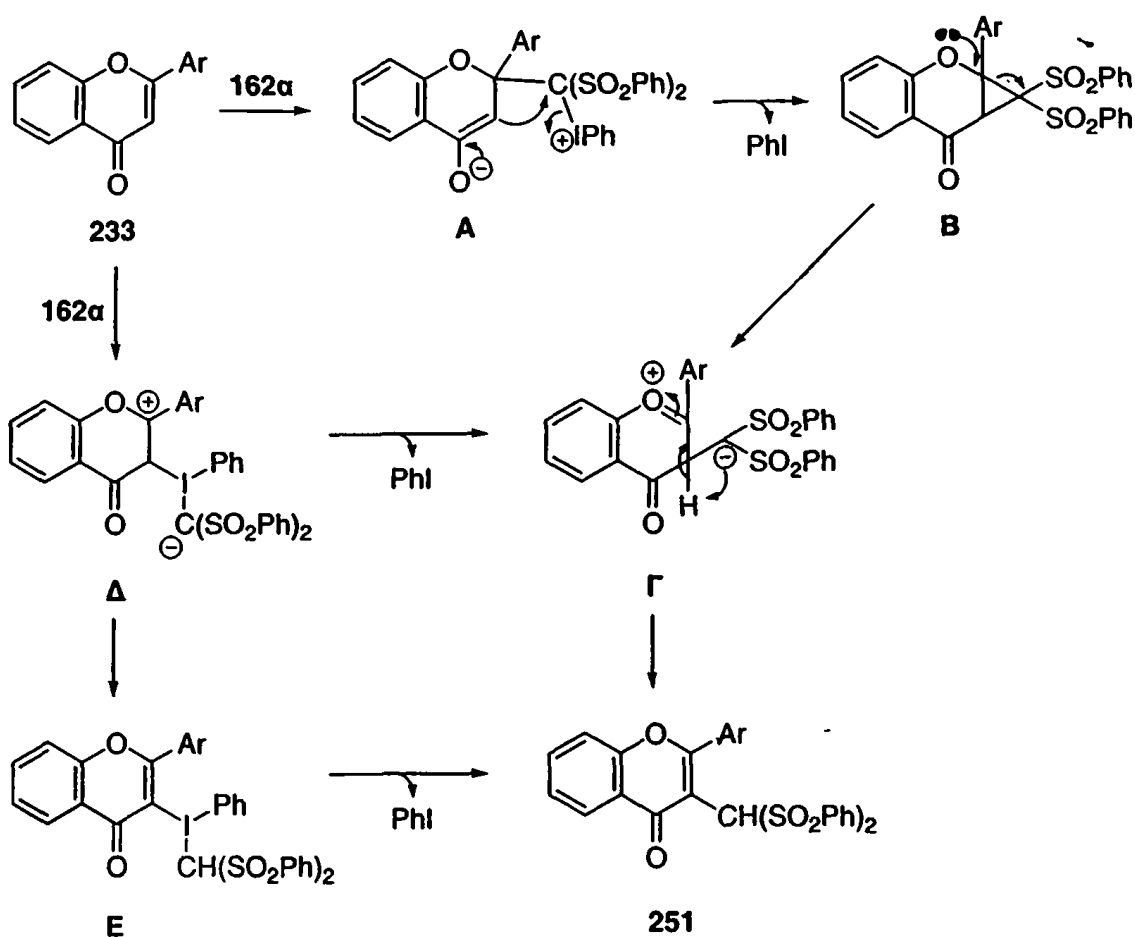


251β



Εικόνα 40. Φάσμα HMQC και HMBC του προϊόντος 251β.





Σχήμα 137

περίπτωση, υποτίθεται ότι το ιωδο υλίδιο συμπεριφέρεται ως δραστικό πυρηνόφιλο που φέρει την καλή αποχωρούσα ομάδα (PhI), και η αρχική πυρηνόφιλη προσβολή του οποίου στη θέση C-2 της φλαβόνης οδηγεί στο ενδιάμεσο ενολικό ανιόν A. Αυτό το ενολικό ανιόν μετατρέπεται στο κυκλοπροπάνιο B με απευθείας απομάκρυνση του ιωδοβενζολίου. Ένα τέτοιο πολυυποκατεστημένο κυκλοπροπάνιο (ένας υποκαταστάτης δότης ηλεκτρονίων και τρεις υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων) θα πρέπει να είναι ασταθές¹¹⁶ και η διάνοιξη του δακτυλίου αναμένεται να δημιουργήσει το δίπολο Γ. Στη συνέχεια, η μετάθεση υδρογόνου θα οδηγήσει στο προϊόν C-H παρεμβολής 251. Στη δεύτερη περίπτωση, υποτίθεται ότι το ιωδο υλίδιο προσβάλλει ηλεκτρονιόφιλα τη φλαβόνη για να οδηγήσει στο δίπολο Δ. Είτε απόσπαση ιωδοβενζολίου θα οδηγήσει στο δίπολο Γ, και η μετάθεση υδρογόνου θα δώσει το προϊόν παρεμβολής 251. Αν όμως η μετάθεση υδρογόνου λάβει χώρα αρχικά, τότε το τρισθενές ιωδιάνιο E που θα δημιουργηθεί θα οδηγήσει στο προϊόν C-H παρεμβολής 251 με απόσπαση ιωδοβενζολίου.



Παρόλο που δεν υπάρχει καμία ισχυρή απόδειξη ποιός από τους δύο μηχανισμούς ισχύει, πιστεύουμε ότι η αντίδραση είτε των χαλκονών 226, ή των φλαβονών 233 και του υλιδίου 162α λαμβάνει χώρα με ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του τελευταίου. Η υπόθεσή μας βασίζεται στο ότι:

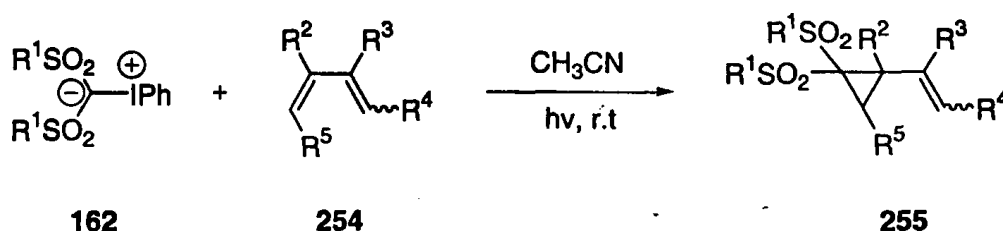
- α) Αν και η δημιουργία των προϊόντων παρεμβολής 251 μπορεί να εξηγηθεί είτε με πυρηνόφιλη ή ηλεκτρονιόφιλη προσβολή, η δημιουργία των ινδανίων 232, του προϊόντος διάσπασης 247 και του αλκενίου Z-248 μπορεί να εξηγηθεί μόνο με την ηλεκτρονιόφιλη προσβολή της χαλκόνης στο ιωδο υλίδιο.
- β) Οι φλαβόνες δεν μπορούν να εποξειδωθούν¹⁰⁶ χρησιμοποιώντας κλασσικά αντιδραστήρια οξειδωσης όπως το αλκαλικό υπεροξείδιο του υδρογόνου (πυρηνόφιλο) ή το μετα-χλωρουπερβενζοϊκό οξύ (ηλεκτρονιόφιλο). Μόνο το ισχυρά ηλεκτρονιόφιλο διμεθυλοδιοξιράνιο μπόρεσε να εποξειδώσει τις φλαβόνες.¹⁰⁷ Αντίθετα, οι ισοφλαβόνες μετατρέπονται στα εποξειδιά τους με αλκαλικό υπεροξείδιο του υδρογόνου ή το μετα-χλωρουπερβενζοϊκό οξύ, ενώ για να συμβεί αυτό με το διμεθυλοδιοξιράνιο χρειάζεται μεγάλη περίσσεια και μεγάλος χρόνος αντίδρασης.¹¹⁷ Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι είτε ηλεκτρονιόφιλη είτε πυρηνόφιλη προσβολή μπορεί να λάβει χώρα.
- γ) Οι γνωστές ακτίνες-X¹¹⁸ παρόμοιων ιωδο υλιδίων δείχνουν ένα απογυμνωμένο φαινυλοϊωδωνιακό κέντρο (ηλεκτρονιόφιλο) και ένα αρκετά παρεμποδισμένο καρβανιονικό κέντρο.
- δ) Ένας μηχανισμός μέσω πυρηνόφιλης προσβολής δε μπορεί να εξηγήσει το γεγονός ότι οι ισοφλαβόνες δεν αντιδρούν με το ιωδο υλίδιο 162α.
- ε) Αν ένα ενδιάμεσο ενολοϊόν δημιουργείται κατά την αντίδραση, τότε είναι πιθανόν ότι έπειτα από διάνοιξη θα δημιουργηθεί αουρόνη,¹¹² ιδίως στις περιπτώσεις όπου υπάρχει υποκαταστάτης στη θέση-6 της φλαβόνης (πίνακας 17, σειρές 2-6).

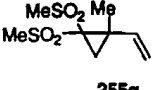
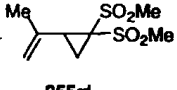
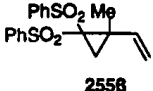
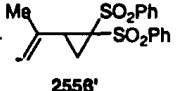
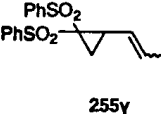
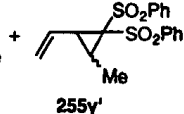
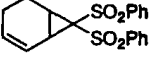


8. ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΩΝ ΔΙΣ(ΣΟΥΛΦΟΝΥΛΟ)ΙΩΔΟ ΥΛΙΔΙΩΝ ΜΕ ΔΙΕΝΙΑ ΚΑΙ Ν-ΥΠΟΚΑΤΕΣΤΗΜΕΝΑ ΠΥΡΡΟΛΙΑ

Υπό συνθήκες στις οποίες ευνοείται ο σχηματισμός καρβενίου (ή καρβενοειδούς) τα ιωδο υλίδια **162α** και **162δ** αντέδρασαν με διάφορα 1,3-διένια **254** και έδωσαν τα αντίστοιχα κυκλοπροπάνια **255** (Πίνακας 18). Η φωτοχημική αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162δ** με το

Πίνακας 18. Αντιδράσεις^α των υλιδίων **162α,δ** με τα 1,3-διένια **254**.

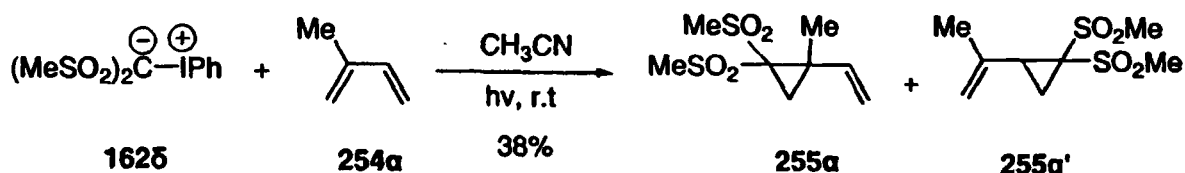


α/α	R ¹	Διένιο	Χρόνος(h) ^β	Προϊόν	Απόδοση (%) ^γ	Αναλογία
1	Me	 254α	1.0	 +  255α 255α'	38	1 : 1
2	Ph	 254α	1.5	 +  255β 255β'	48	3,7 : 1
3	Ph	 254β	1.6	 +  255γ 255γ'	47	1 : 3
4	Ph	 254γ	1.5	 255δ	47	---

^αΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν ακτινοβολώντας (400W μέτριας πίεσης, λάμπα Hg) ένα αιώρημα του υλιδίου **162** (1.0 ισοδ.) και του διενίου **254** (περίσσεια) σε ακετονιτρίλιο για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

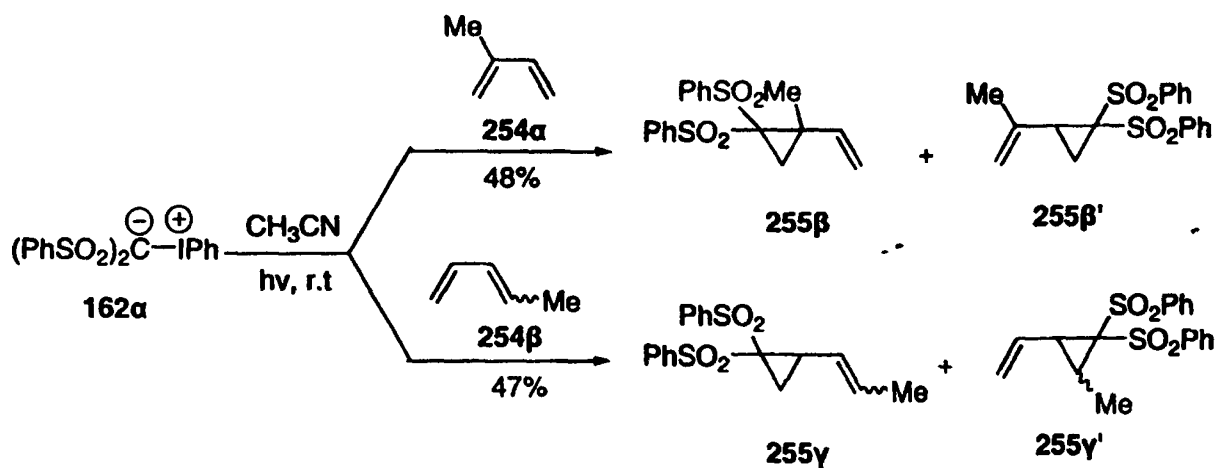
2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (**254α**) οδήγησε σε ένα 1:1 μίγμα των κυκλοπροπανίων **255α** και **255α'** (Σχήμα 138).





Σχήμα 138

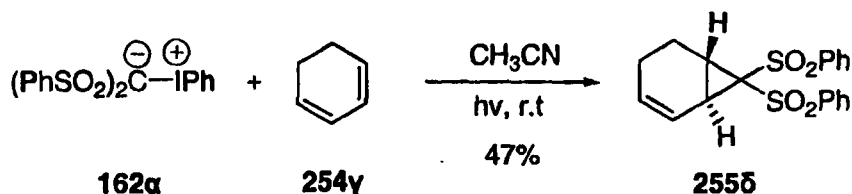
Ανάλογα αντέδρασε και το υλίδιο **162a** με το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο, αλλά με μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, και οδήγησε σε ένα 3,7 : 1 μίγμα των κυκλοπροπανίων **255β** και **255β'**. Όμοια, η αντίδραση του υλιδίου **162a** με το πιπερυλένιο **254β** οδήγησε σε ένα 1 : 3 μίγμα των κυκλοπροπανίων **255γ** και **255γ'** (Σχήμα 139). Όπως φαίνεται τόσο στη περίπτωση



Σχήμα 139

του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (254α), όσο και στην περίπτωση του πιπερυλενίου 254β η κυκλοπροσθήκη προτιμά να γίνεται στον περισσότερο υποκατεστημένο διπλό δεσμό, ένα γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τις αντιδράσεις των β-δικαρβονυλικών ιωδο υλιδίων με τα αντίστοιχα διένια.^{66γ,67}

Στην περίπτωση της αντίδρασης του ωδο υλιδίου **162a** με το 1,3-κυκλοεξαδιένιο

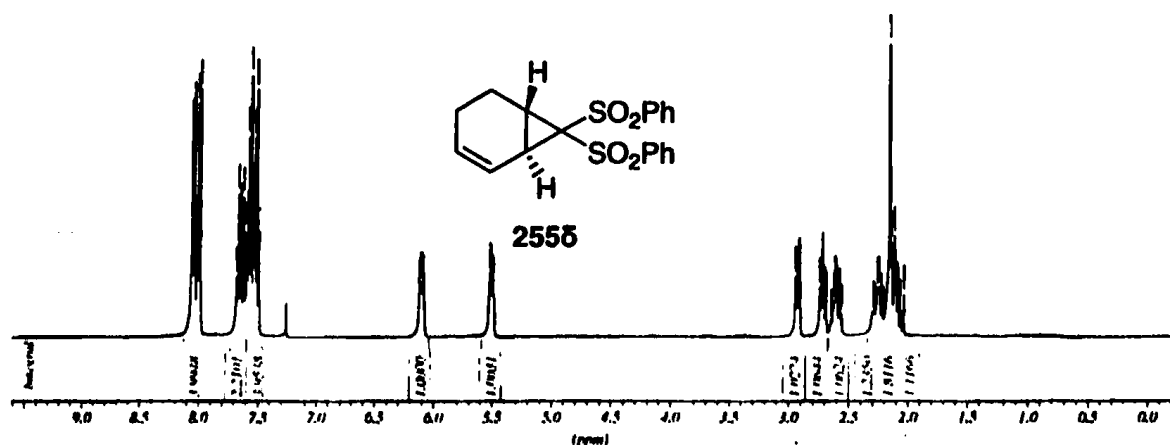


Σχήμα 140

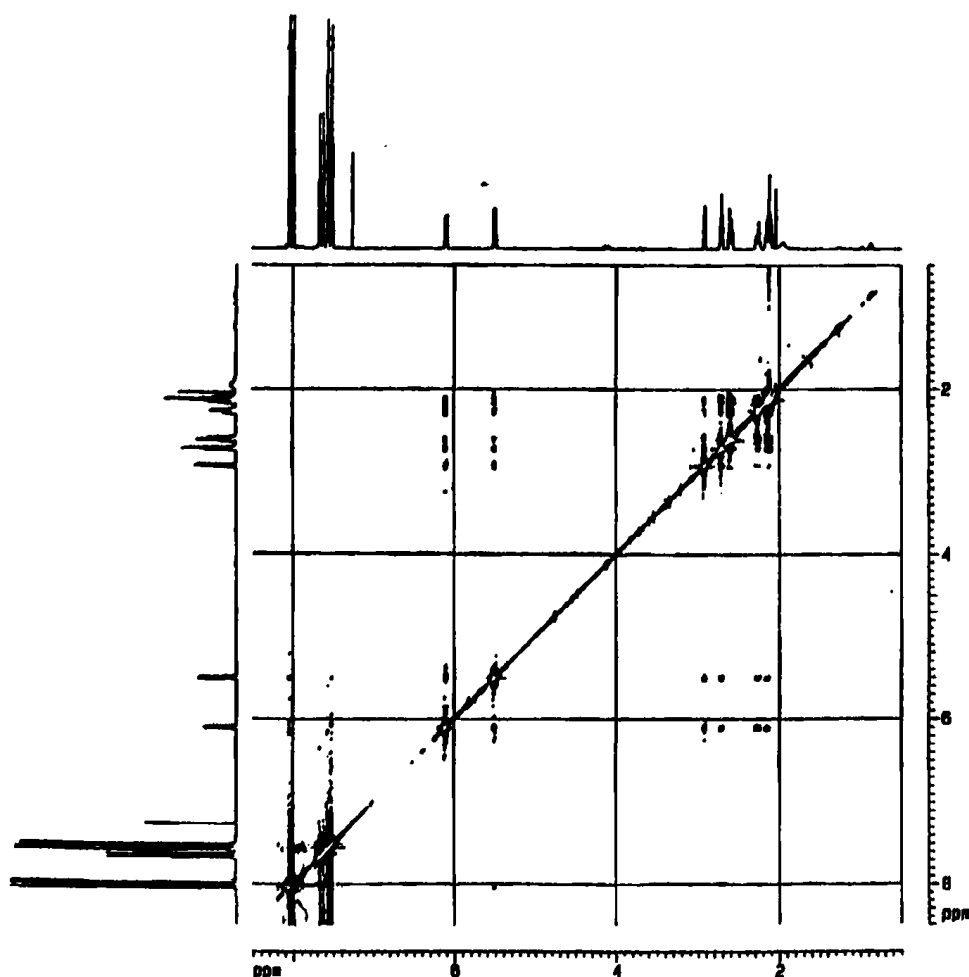


(254γ), το αποτέλεσμα είναι η δημιουργία ενός μόνο προϊόντος, του κυκλοπροπαγίου 255δ (Σχήμα 140).

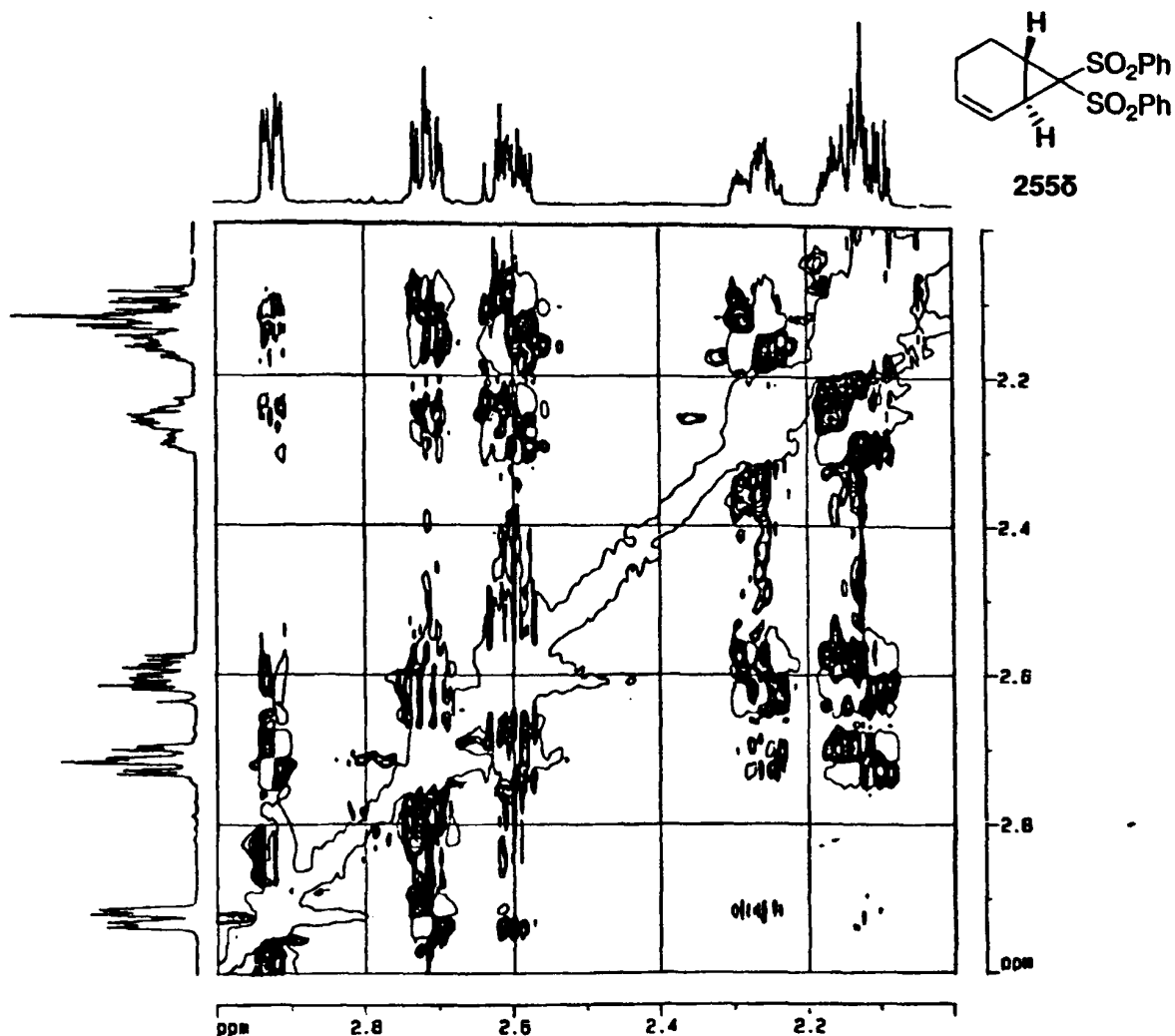
Όσον αφορά τη δομή του κυκλοπροπαγίου 255δ, οι χαρακτηριστικές κορυφές των δύο υδρογόνων που βρίσκονται στον κυκλοπροπανικό δακτύλιο και εμφανίζονται στο φάσμα



Εικόνα 40. Φάσμα ^1H -NMR του κυκλοπροπαγίου 255δ.



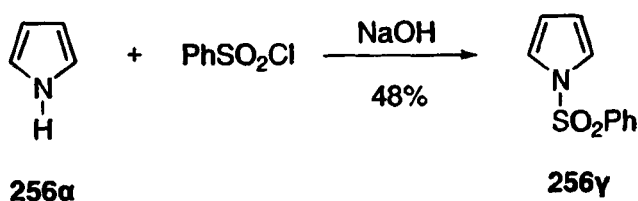
Εικόνα 41. Φάσμα ROESY του κυκλοπροπαγίου 255δ.



Εικόνα 41. Φάσμα ROESY του κυκλοπροπανίου 255δ.

^1H -NMR ως πολλαπλές κορυφές στα 2.71 ppm και 2.93 ppm (εικόνα 40). Το γεγονός ότι στο φάσμα ROESY δεν υπάρχει σήμα μεταξύ των δύο αυτών πρωτονίων υποδηλώνει ότι αυτά βρίσκονται σε *trans*-διαμόρφωση μεταξύ τους (εικόνα 41).

Στη συνέχεια μελετήθηκε η αντίδραση του ιωδο υλιδίου 162α με τα N-υποκατεστημένα πυρρόλια 256α-γ. Το πυρρόλιο 256α και το N-μεθυλοπυρρόλιο 256β είναι εμπορικά διαθέσιμα ενώ το N-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιο 256γ παρασκευάστηκε από την

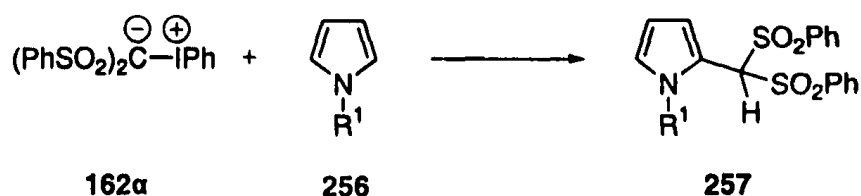


Σχήμα 141

αντίδραση του πυρρολίου με φαινυλοσουλφονυλοχλωρίδιο (Σχήμα 141).¹¹⁹

Το δις(φαινυλοσουλφονυλο)ωδο υλίδιο **162a** αντέδρασε θερμικά, παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, ή φωτοχημικά με τα N-υποκατεστημένα πυρρόλια **256a-γ** για να οδηγήσει στα C-H προϊόντα παρεμβολής **257a-γ** στο α-άτομο άνθρακα του N-υποκατεστημένου πυρρολίου (Πίνακας 19). Έχει αναφερθεί¹¹⁸ ότι η N-φαινυλοσουλφονυλο

Πίνακας 19. Αντιδράσεις^a του ωδο υλιδίου **162a** με N-υποκατεστημένα πυρρόλια.

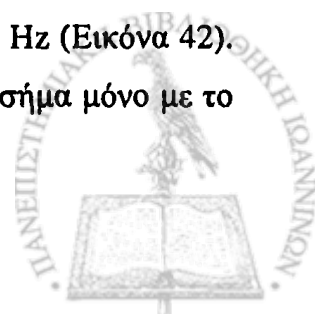


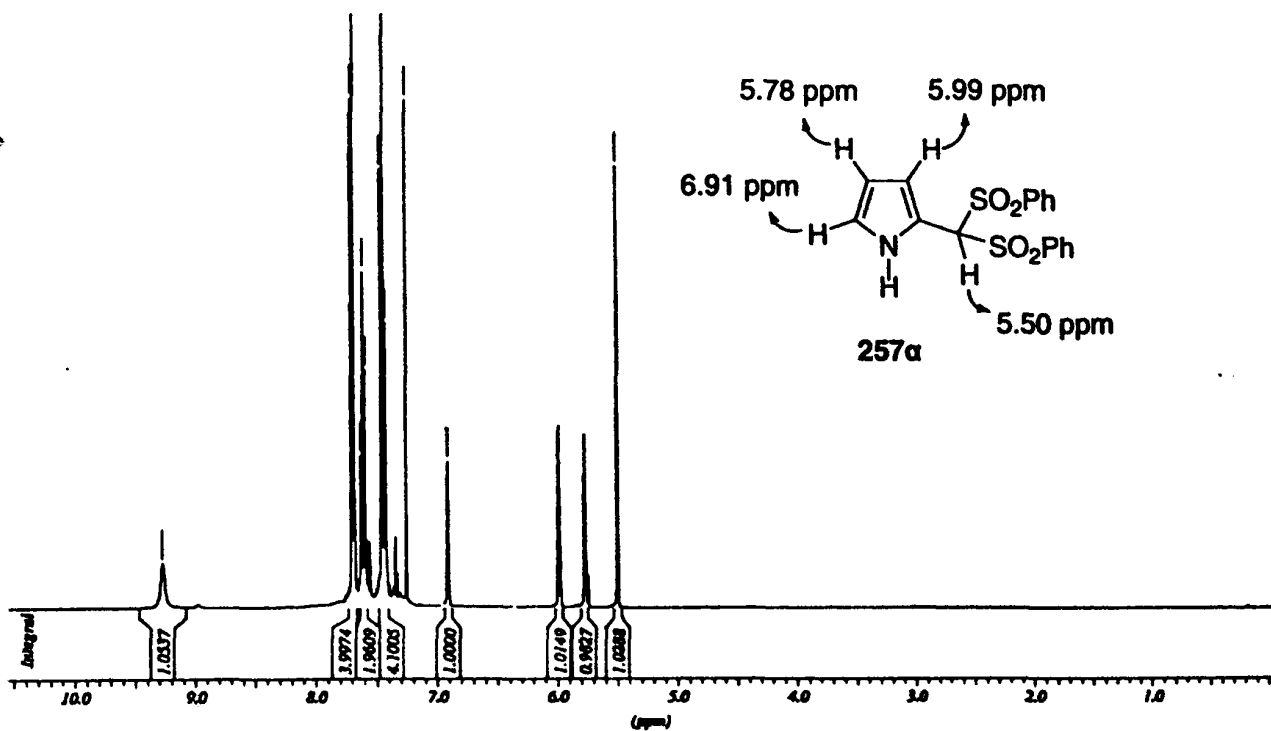
Συνθήκες Αντίδρασης							
α/α	R ¹	Διαλύτης	Θ (°C)	Καταλύτης	Χρόνος (h) ^β	Απόδοση (%) ^γ	
1	H	---	Δ	80	$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$	0.1	33
2	Me	CH_3CN	hν	20	---	1.4	53
3	PhSO_2	CH_3CN	hν	20	---	6	79

^aΌλες οι αντιδράσεις πραγματοποιήθηκαν με ακτινοβόληση (400W μέτριας πίεσης, λάμπα Hg), ή με θέρμανση στους 80 °C παρουσία καταλυτικής ποσότητας $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$, ενός αιωρήματος του υλιδίου **162a** και του N-υποκατεστημένου πυρρολίου **256** για τον απαιτούμενο χρόνο. ^βΧρόνος που απαιτείται για την πλήρη αντίδραση του υλιδίου. ^γΑπόδοση του προϊόντος έπειτα από χρωματογραφία στήλης.

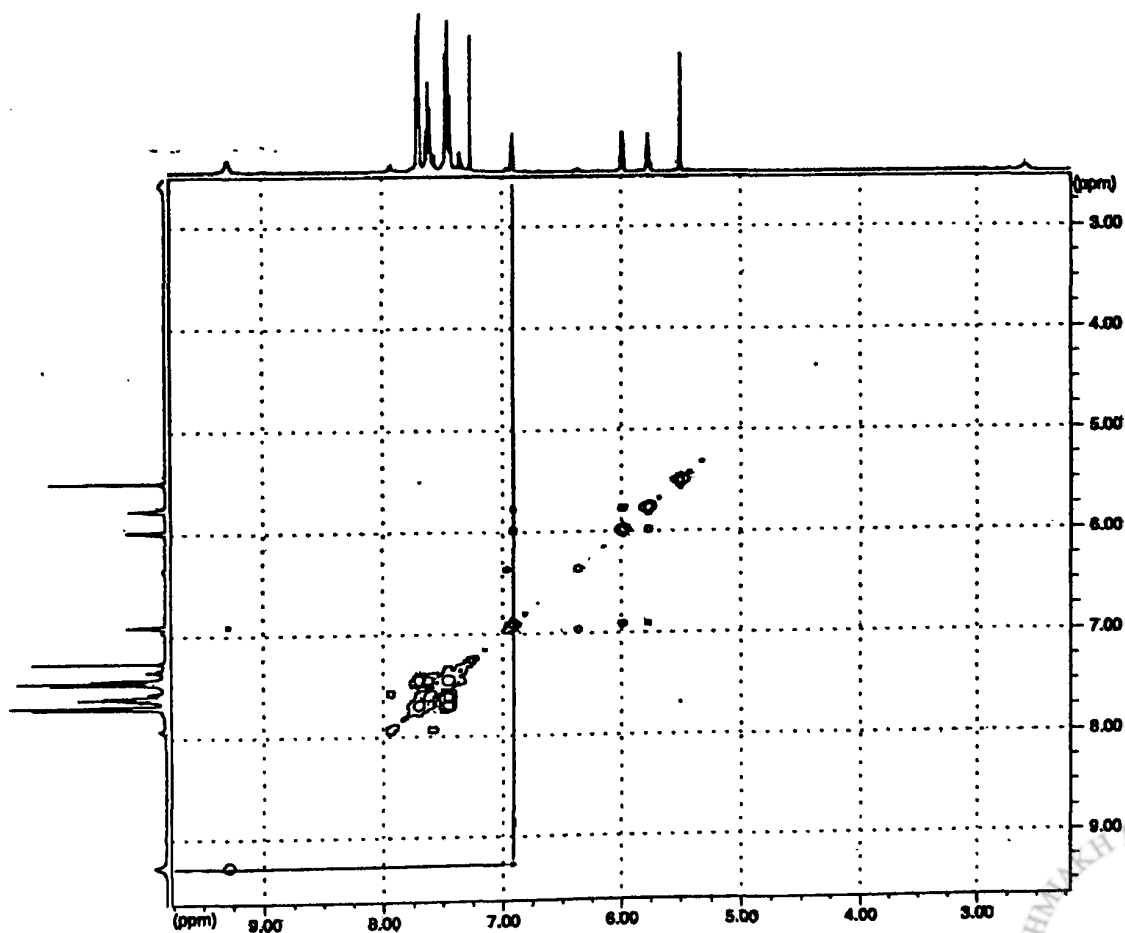
ομάδα αδρανοποιεί την α-θέση, σε σχέση με τη β-θέση του πυρρολίου. Παρόλα αυτά, από την αντίδραση του N-φαινυλοσουλφονυλοπυρρολίου με το υλίδιο **162a** σχηματίστηκε μόνο το α-ισομερές.

Ο προσδιορισμός της δομής των προϊόντων παρεμβολής εξηγείται για το προϊόν **257a**. Οι χαρακτηριστικές κορυφές που φαίνονται στο ¹H-NMR φάσμα του προϊόντος παρεμβολής **257a** είναι μια απλή κορυφή στα 5.50 ppm για το πρωτόνιο του άνθρακα που φέρει τις δύο φαινυλοσουλφονυλο ομάδες, και μια διπλή-διπλής κορυφή στα 6.91 ppm με $J = 2.7$ και 4.1 Hz για το πρωτόνιο που βρίσκεται στην α-θέση του πυρρολίου. Τα δύο πρωτόνια που βρίσκονται στις δύο β-θέσεις του πυρρολίου, εμφανίζονται ως μια πολλαπλή κορυφή στα 5.78 ppm και ως μια διπλή-διπλής κορυφή στα 5.99 ppm με $J = 2.7$ και 6.2 Hz (Εικόνα 42). Στο φάσμα COSY φαίνεται ότι το υδρογόνο που βρίσκεται στο άζωτο δίνει σήμα μόνο με το





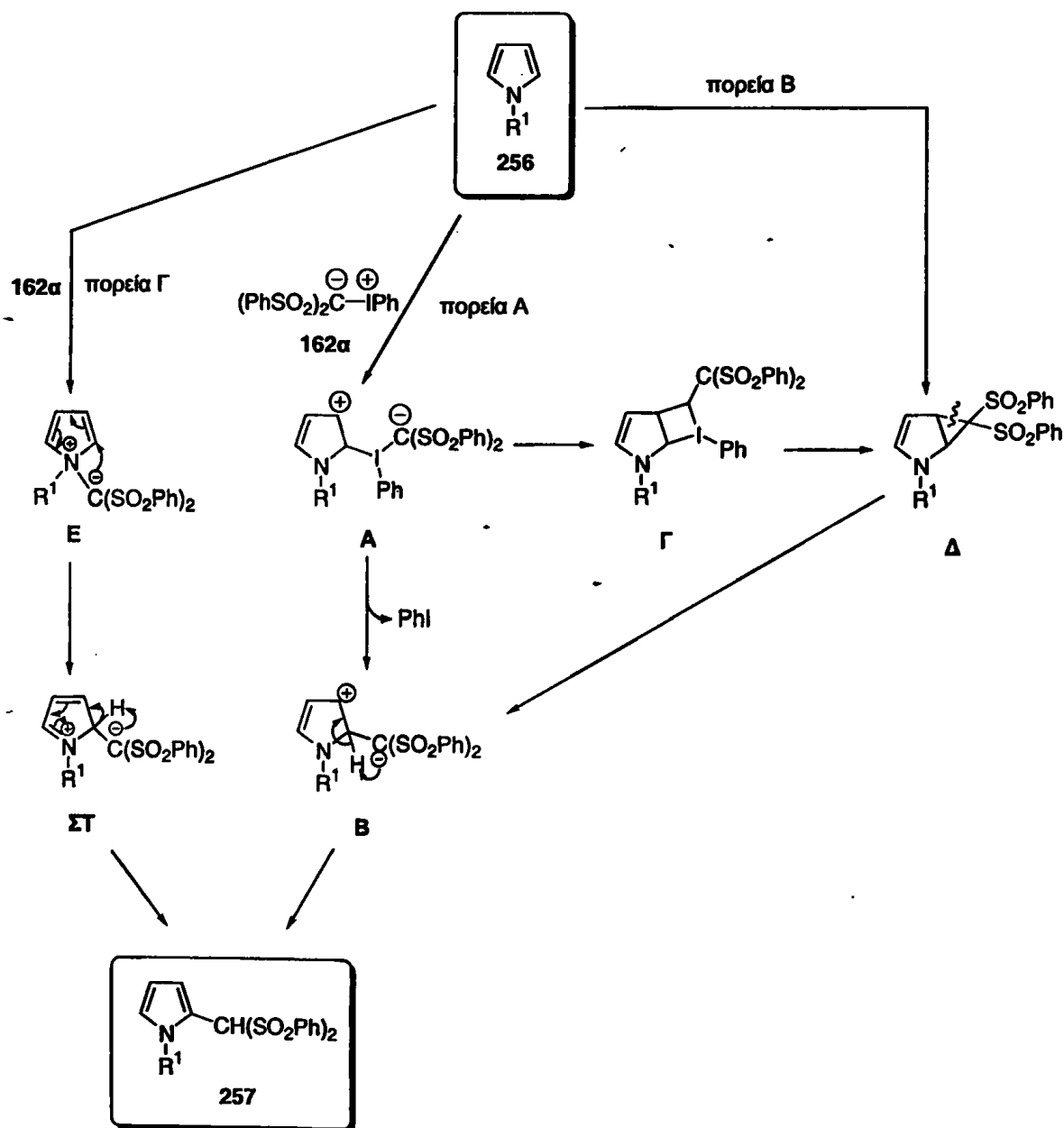
Εικόνα 42. Φάσμα ^1H -NMR του προϊόντος παρεμβολής 257α.



Εικόνα 43. Φάσμα COSY του προϊόντος παρεμβολής 257α.

ένα υδρογόνο του πυρρολίου το οποίο βρίσκεται στην α-θέση (εικόνα 43). Αν η παρεμβολή είχε γίνει στη β-θέση του πυρρολίου, τότε το υδρογόνο του αζώτου θα έπρεπε να δίνει σήμα στο φάσμα COSY με δύο υδρογόνα τα οποία θα βρίσκονταν στις δυο ελεύθερες α-θέσεις του πυρρολίου.

Όσον αφορά το μηχανισμό της αντίδρασης του υλιδίου 162α με τα N-υποκατεστημένα πυρρόλια 256, τρεις διαφορετικές εκδοχές μπορούν να λάβουν χώρα, οι οποίες απεικονίζονται στο σχήμα 142. Σύμφωνα με αυτές, η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή⁵⁷ του



Σχήμα 142



υλιδίου στην α-θέση του πυρρολίου (πορεία Α) θα οδηγήσει στο δίπολο Α. Το δίπολο Α μπορεί είτε με απομάκρυνση ιωδοβενζολίου⁸⁸ να δημιουργήσει το δίπολο Β το οποίο με αρωματοποίηση θα δώσει το προϊόν παρεμβολής 257, ή να οδηγήσει στο κυκλικό ιωδιάνιο Γ το οποίο με απομάκρυνση ιωδοβενζολίου να δώσει το κυκλοπροπάνιο Δ. Το κυκλοπροπάνιο * Δ μπορεί να ληφθεί απευθείας από την προσθήκη του καρβενίου (ή καρβενοειδούς) στο πυρρόλιο (πορεία Β). Η διάνοιξη του κυκλοπροπανικού δακτύλιου θα δώσει το δίπολο Β το οποίο στη συνέχεια με αρωματοποίηση θα οδηγήσει στο προϊόν παρεμβολής 257. Μια τρίτη εκδοχή είναι ότι αρχικά δημιουργείται το ασταθές υλίδιο του αζώτου Ε (πορεία Γ). Στη συνέχεια, πυρηνόφιλη προσβολή του καρβανιονικού άνθρακα στην α-θέση του πυρρολίου οδηγεί στο εσωτερικό άλας ΣΤ, η αρωματοποίηση του οποίου θα δώσει το προϊόν παρεμβολής στην α-θεση του πυρρολίου 257.



9. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

9.1. Συσκευές και Όργανα

Τα σημεία τήξης προσδιορίστηκαν με συσκευή ελαίου Büchi 510 και Büchi B-545 και δίνονται χωρίς διόρθωση.

Τα φάσματα υπερύθρου καταγράφηκαν με φασματόμετρο τύπου Perkin Elmer 257, Perkin Elmer 1420 ή/και με φασματόμετρο τύπου Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System είτε σε υγρό υμένιο (neat) σε πλακίδια χλωριούχου νατρίου, είτε με την μορφή παστίλιας βρωμιούχου καλίου.

Τα φάσματα πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού λήφθηκαν με φασματόμετρο Bruker AC 200, Bruker AMX 250, Bruker AMX 400, Bruker Avance 400 ή/και Bruker DMX 600, ενώ τα αντίστοιχα διδιάστατα φάσματα πάρθηκαν με φασματόμετρο τύπου Bruker AMX 400, Bruker Avance 400 ή/και Bruker DMX 600. Στα φάσματα ^1H και ^{13}C οι τιμές της χημικής μετατόπισης δίνονται σε ppm.

Η πρόοδος των αντιδράσεων, όπου ήταν δυνατό, ελέγχθηκε με χρωματογραφία λεπτής στοιβάδας [Merck-TLC glass plates ή φύλλα αλουμινίου]. Οι κηλίδες εμφανίζονται είτε με UV ακτινοβολία (254 nm) ή με διάλυμα υπερμαγγανικού καλίου ή/και πολυμολυβδενικού οξέος 5% σε αιθανόλη. Ο διαχωρισμός των προϊόντων έγινε με χρωματογραφία στήλης [προσροφητικό υλικό Merck Silica Gel 60].

Οι στοιχειακές αναλύσεις πάρθηκαν στο τμήμα Ανόργανης Χημείας του Πανεπιστημίου του Würzburg στη Γερμανία. Τα φάσματα μαζών πάρθηκαν με φασματογράφο μάζας MAT8200, και τα αντίστοιχα υψηλής ανάλυσης φάσματα μάζας (High Resolution Mass Spectra) σε φασματογράφο μάζας MAT90, που βρίσκεται στο Πανεπιστήμιο του Würzburg στη Γερμανία.

Για την επίτευξη χαμηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιήθηκαν τα συστήματα ψύξης που αναφέρονται στη συνέχεια. Για ψύξη στους 0 ως 5 °C : πάγος, για θερμοκρασίες μεταξύ -20 ως 0 °C : μίγματα πάγου-αλατιού, και για ψύξη στους -78 °C, μίγμα ξηρού πάγου-αιθανόλης.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι εμπορικά διαθέσιμοι. Ο καθαρισμός και η ξήρανσή τους έγινε σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.¹²⁰ Τα χημικά αντιδραστήρια, όπου δεν αναφέρεται μέθοδος παρασκευής τους, είναι εμπορικά διαθέσιμα ή υπήρχαν στα εργαστήρια και χρησιμοποιήθηκαν ως έχουν.



9.2. Σύνθεση των β-δισουλφονών και των αντίστοιχων ιωδο υλιδίων.

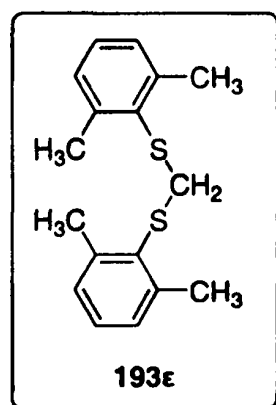
Γενική Μέθοδος Παρασκευής των δις(αρυλοθειο)μεθανίων 193α,β και 193ε.

Σε τριλάιμη σφαιρική φιάλη που περιέχει διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (1 ισοδ.) σε μεθανόλη προστίθεται διάλυμα της αντίστοιχης θειοφαινόλης (1 ισοδ.) σε μεθανόλη. Στη συνέχεια ένα διάλυμα διβρωμομεθανίου (0.5 ισοδ.) σε μεθανόλη, προστίθεται στάγδην, και το νέο διάλυμα βράζεται για 20 ώρες. Η μεθανόλη απομακρύνεται με απόσταξη και το υπόλειμμα της αντίδρασης διαλύεται σε νερό και αιθέρα. Η υδατική φάση εκχυλίζεται με αιθέρα και οι ενωμένες οργανικές φάσεις πλένονται διαδοχικά με υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του καλίου 5% και νερό. Η ξήρανση με ανθρακικό κάλιο και η απομάκρυνση του διαλύτη οδηγεί στο:

Δις(φαινυλοθειο)μεθάνιο (193α) ως υποκίτρινο λάδι (86% απόδοση),^{78γ}

Δις(π-τολουολοθειο)μεθάνιο (193β) ως υποκίτρινο λάδι (70% απόδοση),^{78γ}

Δις(2,6-διμεθυλοφαινυλοθειο)μεθάνιο (193ε) ως υποκίτρινο λάδι (86% απόδοση).



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} , 2970, 2930, 1465, 1440, 1385, 1195, 1170, 1080, 1060, 1035, 780.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 2.45 (s, 12H), 3.86 (s, 2H), 7.08-7.14 (m, 6H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 21.5 (+), 41.3 (-), 128.4 (+), 129.0 (+), 133.5, 143.6.

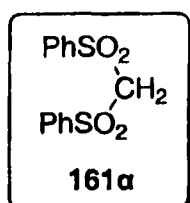
Υπολ. για $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{S}_2$ (288.5) C 70.78% H 6.99% S 22.23%

Βρεθ. C 71.12% H 7.41% S 22.44%

Γενική Μέθοδος Παρασκευής των δις(σουλφονυλο) μεθανίων 161α,β και 161ε.

Σε διάλυμα του αντίστοιχου δισουλφιδίου 193 (43 mmol) σε οξικό οξύ (150 mL) και οξικό ανυδρίτη (40 mL) προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% (40 mL). Το νέο διάλυμα που προκύπτει, αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 16 ώρες. Το διάλυμα αραιώνεται με νερό (μέχρι 1 L) και το λευκό ίζημα διηθείται.

Δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (81% απόδοση)



M.p. = 118-119 °C (EtOH) (βιβλ.^{78γ} 116-118 °C)

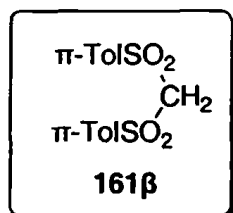
IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 2970, 1575, 1475, 1445, 1310, 1220, 1155, 1080, 1020, 990, 930, 840, 770, 750, 740.



¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 4.76 (s, 2H), 7.53-7.59 (m, 4H), 7.66-7.69 (m, 2H), 7.92-7.96 (m, 4H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 74.4, 128.8, 129.3, 134.7, 138.3.

Δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**) (73% απόδοση).



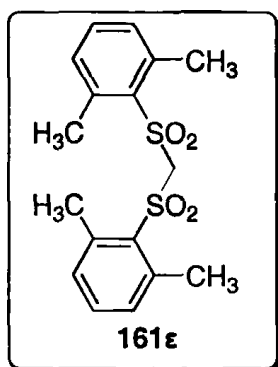
M.p. = 128-129 °C (EtOH) (βtβλ.^{78γ} 132-133 °C)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 3030, 3005, 2960, 2900, 1590, 1485, 1395, 1370, 1360, 1310, 1290, 1200, 1180, 1150, 1110, 1080, 1070, 1035, 1010, 830, 810, 790, 730.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 2.45 (s, 6H), 4.70 (s, 2H), 7.36 και 7.82 (AA'BB' σύστημα, 8H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 21.6, 74.5, 128.8, 129.9, 135.5, 146.0.

Δις(2,6-διμεθυλοφαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161ε**) (32% απόδοση).



M.p. = 157-158 °C (EtOH)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 2980, 1610, 1475, 1410, 1400, 1375, 1345, 1335, 1285, 1255, 1205, 1180, 1165, 1135, 1125, 1045, 835, 800, 785, 750.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.67 (s, 12H), 4.74 (s, 2H), 7.18 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.39 (dd, *J* = 6.9, 8.2 Hz, 2H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 22.5, 74.3, 132.1, 134.1, 136.3, 140.9.

Υπολ. για C₁₇H₂₀O₄S₂ (352.1) C 57.93% H 5.72% S 18.19%

Βρεθ. C 57.56% H 5.76% S 18.23%

Παρασκευή του (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθανίου (161γ).

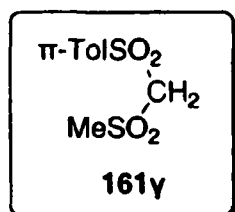
Παρασκευή¹²¹ του π-τολουολοσουλφινικού νατρίου.

Νερό (600 mL) θερμαίνεται στους 70 °C σε κωνική φιάλη (1 L). Ψευδάργυρος (80 g, 1.22 mol) προστίθεται και έπειτα, σε μικρές ποσότητες χωρίς η θερμοκρασία να υπερβεί τους 90 °C προστίθεται π-τολουολοσουλφονυλοχλωρίδιο (100 g, 0.52 mol). Μετά από δέκα λεπτά από το τέλος της προσθήκης, προστίθεται υδατικό διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου 49% (50 mL) και ανθρακικό νάτριο έως ότου το διάλυμα γίνει βασικό. Το ίζημα διηθείται και πλένεται με νερό (500mL). Το διήθημα αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου και την επομένη ημέρα

διηθούνται οι λευκοί κρύσταλλοι. Το διήθημα συμπυκνώνεται (μέχρι η ποσότητα να γίνει η μισή της αρχικής). Οι λευκοί κρύσταλλοι διηθούνται και ενώνονται, για να δώσουν το π-τολουολοσουλφινικό νάτριο (115.4 g, 62% απόδοση).

Διάλυμα διμεθυλοσουλφοξειδίου (9.25 g, 0.118 mol) σε οξικό ανυδρίτη (15.6 g, 0.15 mol) θερμαίνεται στους 80 °C για 24 ώρες. Το διάλυμα της αντίδρασης αφήνεται να έλθει σε θερμοκρασία δωματίου και προστίθενται κατά σειρά οξικό οξύ (90 mL), οξικό νάτριο (9.70 g, 0.118 mol) και π-τολουολοσουλφινικό νάτριο (31.6 g, 0.178 mol). Το νέο διάλυμα θερμαίνεται στους 100 °C για 26 ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με άλμη (150 mL) και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (5 x 70 mL). Οι οργανικές φάσεις ενώνονται, ξηραίνονται με θειικό μαγνήσιο και ο διαλύτης απομακρύνεται για να δώσει το (π-τολουολοσουλφονυλο)(μεθυλοθειο) μεθάνιο (11.2g, 46% απόδοση) ως λευκό ίζημα,^{82b} το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει στο επόμενο στάδιο της αντίδρασης.

Σε διάλυμα του (π-τολουολοσουλφονυλο)(μεθυλοθειο)μεθανίου (8.75 g, 40.5 mmol) σε οξικό οξύ (75 mL) και οξικό ανυδρίτη (20 mL) προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% (20 mL). Το διάλυμα που προκύπτει αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 20 ώρες. Στη συνέχεια αραιώνεται με νερό (μέχρι 1 L). Η διήθηση δίνει το (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161γ) ως λευκό ίζημα (7.34 g, 73% απόδοση).



M.p. = 160-161 °C (EtOH) (βιβλ.^{78γ} 161-163 °C)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3020 cm⁻¹, 3000, 2970, 2900, 1590, 1490, 1400, 1380, 1370, 1310, 1220, 1170, 1150, 1115, 1080, 970, 860, 810, 795, 760, 750.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 2.47 (s, 3H), 3.27 (s, 3H) 4.57 (s, 2H), 7.40 και 7.86 (AA'BB' σύστημα, 4H).

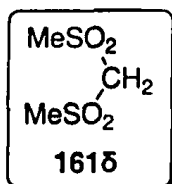
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 21.4, 42.3, 73.1, 129.3, 130.3, 135.1, 146.8.

Παρασκευή του δις(μεθυλοσουλφονυλο)μεθανίου (161δ).

Σε διάλυμα του δις(μεθυλοθειο)μεθανίου (5.0 g, 46.3 mmol) σε οξικό οξύ (50 mL) και οξικό ανυδρίτη (30 mL) προστίθεται υπεροξείδιο του υδρογόνου 30% (30 mL). Το νέο διάλυμα αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 72 ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με νερό και το διάλυμα αφήνεται στο ψυγείο για μερικές ημέρες. Οι λευκοί κρύσταλλοι διηθούνται και ταυτοποιούνται ως δις(μεθυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161δ) (3.06 g, 38% απόδοση).

M.p. = 152-153 °C (EtOH) (βιβλ.^{78γ} 148-149 °C)





IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3035 cm^{-1} , 3015, 2980, 2930, 1335, 1300, 1230, 1170, 1130, 980, 850, 790, 770, 700.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 2.62 (s, 6H), 4.64 (s, 2H).

Παρασκευή του διακετοξυϊωδοβενζολίου.

Διάλυμα οξικού ανυδρίτη (305mL) και υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% (70mL) θερμαίνεται στους 42-43 °C για 4 ώρες. Ιωδοβενζόλιο (50 g, 0.24 mol) και το προκύπτον διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία όλη τη νύχτα. Οι λευκοί κρύσταλλοι διηθούνται. Το διήθημα αραιώνεται με νερό (μέχρι 1 L), και το λευκό ίζημα διηθείται. Οι κρύσταλλοι και το ίζημα ξηραίνονται με KOH και CaCl_2 και ταυτοποιούνται ως διακετοξυϊωδοβενζόλιο.

Γενική Μέθοδος Παρασκευής των Ιωδο Υλιδίων των β -Δισουλφονών 162.

Σε αιώρημα της αντίστοιχης β -δισουλφόνης **161** (11.82 mmol) σε μεθανόλη (25 mL), που ψύχεται στους -10 °C, προστίθεται σταδιακά διάλυμα KOH (42 mmol) σε μεθανόλη (10 mL). Το αιώρημα που προκύπτει, αναδεύεται για 15 λεπτά στους -10 °C. Ένα διάλυμα διακετοξυϊωδοβενζολίου (11.82 mmol) σε μεθανόλη (30 mL) προστίθεται σταδιακά, χωρίς η θερμοκρασία του μίγματος να υπερβεί τους -5 °C. Η ανάδευση συνεχίζεται για 30 λεπτά και το μίγμα της αντίδρασης τοποθετείται στην κατάψυξη (-30 °C) για 12 ώρες. Το ιωδο υλίδιο διηθείται.

Φαινυλοϊωδωνιακό δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλίδιο (162α).

Απόδοση = 97%

M.p. = 133-135 °C (βιβλ.^{78γ} 129-131 °C).

Φαινυλοϊωδωνιακό δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλίδιο (162β).

Απόδοση = 98%.

M.p. = 154-156 °C (βιβλ.^{78γ} 151-153 °C).

Φαινυλοϊωδωνιακό (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλίδιο (162γ).

Απόδοση = 100%

M.p. = 91-93 °C (βιβλ.^{78γ} 91-92 °C).



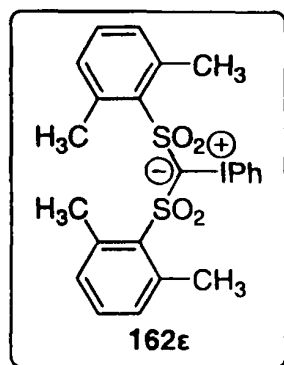
Φαινυλοϊωδωνιακό δις(μεθυλοσουλφονυλο)μεθυλίδιο (162δ).

Απόδοση : 97%

M.p. = 111-112°C (βιβλ.^{78γ} 109-110 °C).

Φαινυλοϊωδωνιακό δις(2,6-διμεθυλοφαινυλοσουλφονυλο)μεθυλίδιο (162ε).

* Απόδοση : 96%



M.p. = 125-126 °C

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 2970, 1600, 1475, 1455, 1405, 1395, 1310, 1290, 1250, 1200, 1175, 1155, 1130, 1115, 1085, 995, 975, 880, 830, 800, 785, 740.

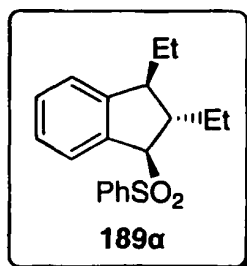
¹H NMR (200 MHz, DMSO) : δ = 2.44 (s, 12H), 7.02 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.16-7.48 (m, 8H), 7.68 (d, J = 7.3 Hz, 1H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 23.2, 121.1, 132.0, 132.2, 132.5, 132.7, 133.1, 133.8, 140.7, 141.7.

9.3. Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με διάφορα άκυκλα αλκένια.

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με *trans*- και *cis*-3-εξένιο (188α).

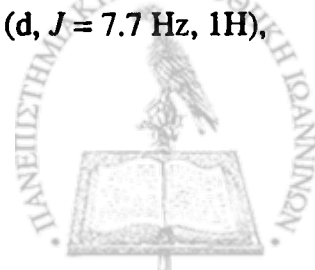
Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), *trans*-3-εξενίου (*trans*-188α) (0.5 mL, 4.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) θερμαίνεται στους 60 °C για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (160 mg, 54%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (121 mg, 38%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2,3-δισουλφονο-2,3-διαιθυλοϊνδάνιο (189α).



M.p. = 84-85 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 2970, 2940, 2890, 2870, 1590, 1495, 1460, 1450, 1390, 1325, 1305, 1290, 1265, 1220, 1190, 1150, 1105, 1090, 1075, 1025, 1005, 985, 920, 880, 845, 810, 800, 765.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 0.87 (q, J = 7.2 Hz, 6H), 0.94-1.04 (m, 1H), 1.44-1.52 (m, 3H), 2.40-2.43 (m, 1H), 2.65-2.68 (m, 1H), 4.40 (d, J = 3.2 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.21 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.30 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.39 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.45-7.47 (m, 2H), 7.58-7.61 (m, 1H), 7.70-7.71 (m, 2H).



¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 10.6 (+), 11.7 (+), 28.4 (-), 29.1 (-), 45.4 (+), 51.6 (+), 75.7 (+), 125.1 (+), 127.1 (+), 127.2 (+), 129.1 (+), 129.6 (+), 129.8 (+), 133.7 (+), 134.0, 137.5, 149.5.

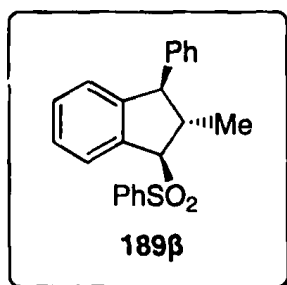
HRMS [E] Υπολ. για C₁₉H₂₂O₂S [M⁺]: 314.1340

Βρέθ. : 314.1337

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), *cis*-3-εξενίου (*cis*-**188a**) (0.5 mL, 4.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε δευτεριωμένο ακετονιτρίλιο (4 mL) θερμαίνεται στους 60 °C για 2 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (162 mg, 55%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (97mg, 31%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2,3-διαιθυλοϊνδάνιο (**189a**).

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με το *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-188β).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), *trans*-1-φαινυλο-1-προπενίου (*trans*-**188β**) (320 mg, 2.71 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 70 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂–Πετρ. αιθέρας 1:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-**188β**), βενζαλδεΰδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (123 mg, 42%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (90 mg, 26%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-μεθυλο-3-φαινυλοϊνδάνιο (**189β**).



M.p.= 141-142 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2970 cm^{-1} , 2890, 1500, 1480, 1455, 1450, 1315, 1305, 1285, 1245, 1210, 1135, 1090, 1030, 1005, 815, 765.

PhISO₂
1899

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 3H), 2.42-2.60 (dq, *J* = 6.8, 7.8 Hz, 1H), 3.78 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.53 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.63-6.68 (m, 2H), 6.78 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.15-7.48 (m, 7H), 7.58-7.67 (m, 1H), 7.72-7.76 (m, 2H), 7.93 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H).



^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 18.6 (q), 45.9 (d), 58.5 (d), 75.9 (d), 125.7 (d), 126.5 (d), 127.1 (d), 127.9 (t), 128.5 (t), 128.9 (t), 129.2 (d), 129.8 (d), 130.2 (t), 134.0 (d), 135.0 (s), 136.8 (s), 144.0 (s), 147.8 (s).

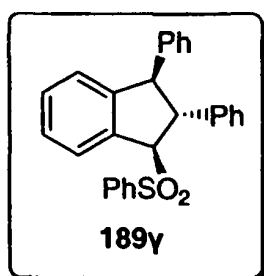
HRMS [$\text{Cl}/(\text{NH}_3)$] Υπολ. για $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S NH}_4^+$ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 366.1528

Βρέθ.

: 366.1523

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με *trans*- και *cis*-στιλβένιο (188γ).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), *trans*-στιλβενίου (*trans*-188γ) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (5:1) ακετονιτριλίου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 100 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 –Πετρ. αιθέρας 4:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-στιλβένιο (*trans*-188γ), βενζαλδεϋδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (110 mg, 37%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (230 mg, 56%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλοινδάνιο (189γ).



M.p. = 142-143 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας) (βιβλ.^{78b} 139-141 °C)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} , 3020, 2890, 1595, 1580, 1490, 1475, 1445, 1310, 1300, 1290, 1280, 1210, 1195, 1150, 1130, 1100, 1080, 1025, 865, 830, 800, 770.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 3.63 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.33 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 5.13 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 6.6 Hz, 2H), 6.86-6.88 (m, 2H), 6.94 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.14-7.20 (m, 6H), 7.31-7.52 (m, 5H), 7.69 (d, J = 7.6 Hz, 2H), 7.96 (d, J = 7.6 Hz, 1H).

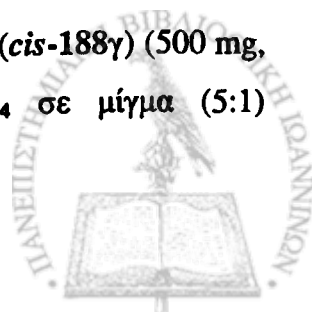
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 56.9 (d), 60.7 (d), 76.2 (d), 125.6 (d), 126.4 (d), 126.8 (d), 126.9 (d), 127.3 (t), 127.9 (d), 128.2 (t), 128.5 (t), 128.6 (t), 128.8 (t), 129.4 (t), 129.7 (d), 133.5 (d), 134.2 (s), 137.1 (s), 141.9 (s), 142.9 (s), 146.8 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{OS}_2$ (410.5) C 78.99% H 5.40% S 7.81%

Βρέθ.

C 78.41% H 5.53% S 7.94%

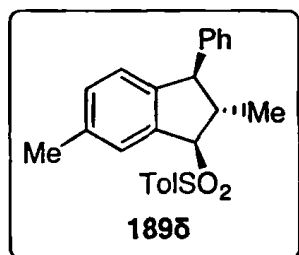
Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), *cis*-στιλβενίου (*cis*-188γ) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (5:1)



ακετονιτρίλιου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 8 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-Πετρ. αιθέρας 4:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, μίγμα *cis*-στιλβενίου (*cis*-188γ) και *trans*-στιλβενίου (*trans*-188γ), βενζαλδεΰδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (90 mg, 30%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (200 mg, 48%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλοινδάνιο (189γ).

Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με του *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-188β).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162β (526 mg, 1.0 mmol), *trans*-1-φαινυλο-1-προπενίου (*trans*-188β) (320 mg, 2.71 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 29 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-πετρ. αιθέρας 4:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-188β), βενζαλδεΰδη, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161β) (200 mg, 62%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (96 mg, 25%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-π-τολυλοσουλφονυλο-2,6-διμεθυλο-3-φαινυλοινδάνιο (189δ).



M.p.= 183-184 °C (CHCl₃ - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm⁻¹, 3030, 2960, 1590, 1490, 1450, 1380, 1340, 1320, 1300, 1290, 1210, 1185, 1140, 1125, 1085, 1060, 1040, 1030, 1015, 895, 885, 850, 825, 800, 755.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.81 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 2.41 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 2.49-2.59 (m, 1H), 3.73 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.46 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 6.66-6.71 (m, 3H), 7.05-7.22 (m, 6H), 7.61 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.74 (s, 1H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 18.8 (q), 21.0 (q), 21.2 (q), 46.1 (d), 58.2 (d), 75.9 (d), 125.4 (d), 126.9 (d), 127.0 (d), 128.5 (d), 128.7 (d), 129.8 (d), 130.1 (d), 130.7 (d), 134.0 (s), 135.2 (s), 137.8 (s), 144.4 (s), 144.9 (s), 145.0 (s).

HRMS [*CI* (NH₃)] Υπολ. για C₂₄H₂₄O₂S NH₄⁺ [M+NH₄]⁺ : 394.1841

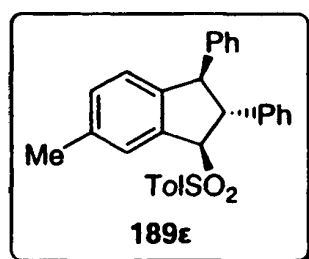
Βρέθ.

: 394.1838

Αντίδραση του I-υλιδίου **162β** με *trans*- και *cis*-στιλβένιο (**188γ**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (526 mg, 1.0 mmol), *trans*-στιλβενίου (*trans*-**188γ**) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (5:1) ακετονιτριλίου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 20 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 4:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-στιλβένιο (*trans*-**188γ**), βενζαλδεΐδη, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**) (138 mg, 43%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (175 mg, 40%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-π-τολουολοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλο-6-μεθυλοινδάνιο (**189ε**).

M.p. = 185-187 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} , 3020, 2910, 2880, 1590, 1490, 1450, 1380, 1310, 1295, 1285, 1220, 1200, 1180, 1130, 1080, 1030, 1010, 895, 870, 840, 830, 815.

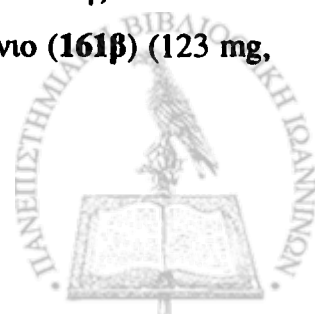
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ = 2.35 (s, 3H), 2.45 (s, 3H), 3.57 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 4.25 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 5.04 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 6.71-6.73 (m, 2H), 6.81-6.85 (m, 3H), 7.09-7.20 (m, 9H), 7.53 (dd, J = 1.7, 6.6 Hz, 2H), 7.75 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 21.3 (q), 21.4 (q), 57.2 (d), 60.3 (d), 76.3 (d), 125.2 (d), 126.6 (d), 126.7 (d), 126.8 (d), 127.3 (d), 128.1 (d), 128.3 (d), 128.4 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 130.7 (d), 134.2 (s), 134.5 (s), 137.7 (s), 142.2 (s), 143.2 (s), 143.8 (s), 144.4 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{S}$ (438.2) C 79.42% H 5.98% S 7.31%

Βρεθ. C 79.86% H 6.06% S 7.23%

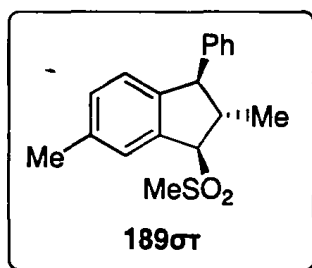
Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (500 mg, 1.0 mmol), *cis*-στιλβενίου (*cis*-**188γ**) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (5:1) ακετονιτριλίου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 5 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 4:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, μίγμα *cis*-στιλβενίου (*cis*-**188γ**) και *trans*-στιλβενίου (*trans*-**188γ**), βενζαλδεΐδη, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**) (123 mg,



40%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (207 mg, 46%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-π-τολουολοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλο-6-μεθυλοινδάνιο (**189ε**).

Αντίδραση του I-υλιδίου **162γ** με του *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-**188β**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162γ** (450 mg, 1.0 mmol), *trans*-1-φαινυλο-1-προπενίου (*trans*-**188β**) (320 mg, 2.71 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-Πετρ. αιθέρας 1:1, 4:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-1-φαινυλο-1-προπένιο (*trans*-**188β**), βενζαλδεΰδη, (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφόνυλο)μεθάνιο (**161γ**) (120 mg, 48%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (80 mg, 27%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-μεθυλοσουλφονυλο-2,6-διμεθυλο-3-φαινυλοινδάνιο (**189στ**).



M.p. = 127-128 °C (CHCl₃ - πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3080 cm⁻¹, 3050, 3020, 2970, 2950, 2870, 1500, 1490, 1460, 1385, 1325, 1300, 1280, 1180, 1130, 1120, 1080, 970, 935, 915, 850, 835, 805, 755.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 1.48 (d, *J* = 6.7 Hz, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.57-2.68 (m, 1H), 2.70 (s, 3H), 3.90 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 4.25 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.87 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.12-7.20 (m, 3H), 7.29-7.41 (m, 3H), 7.62 (s, 1H).

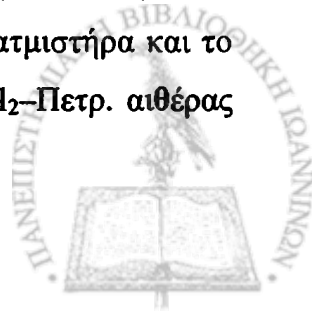
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 18.5 (q), 21.0 (q), 35.6 (q), 47.5 (d), 57.8 (d), 74.6 (d), 125.7 (d), 126.2 (d), 127.5 (d), 128.6 (t), 129.1 (t), 130.9 (d), 135.5 (s), 138.4 (s), 143.5 (s), 144.1 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για C₁₈H₂₀O₂S [M⁺]: 300.1189

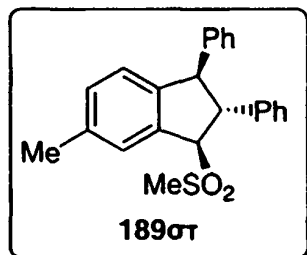
Βρέθ. : 300.1184

Αντίδραση του I-υλιδίου **162γ** με *trans*- και *cis*-στιλβένιο (**188γ**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (450 mg, 1.0 mmol), *trans*-στιλβενίου (*trans*-**188γ**) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε μίγμα (5:1) ακετονιτρίλιου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 8 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-Πετρ. αιθέρας



4:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-στιλβένιο (*trans*-188γ), βενζαλδεΐδη, (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161γ) (114 mg, 46%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (142 mg, 39%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-μεθυλοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλο-6-μεθυλοινδάνιο (189ζ).



M.p.= 161-163 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 3000, 2900, 1585, 1475, 1440, 1395, 1310, 1280, 1200, 1180, 1165, 1030, 1120, 1095, 1070, 1025, 1010, 955, 925, 910, 895, 825, 805, 790, 780, 755.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 2.43 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 3.83 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.93 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.92 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.04-7.06 (m, 2H), 7.16-7.24 (m, 3H), 7.25-7.36 (m, 6H), 7.74 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.4 (q), 39.4 (q), 58.2 (d), 60.5 (d), 74.7 (d), 125.3 (d), 126.7 (d), 127.1 (d), 127.5 (d), 127.6 (t), 128.3 (t), 128.6 (t), 129.1 (t), 130.9 (d), 134.0 (s), 138.2 (s), 141.4 (s), 142.5 (s), 143.3 (s).

HRMS [E] Υπολ. για C₂₃H₂₂O₂S [M⁺] : 362.1340

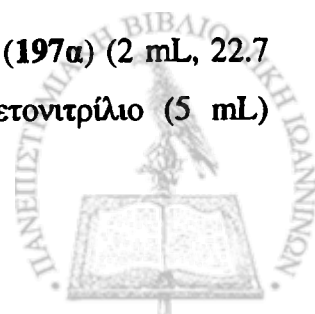
Brέθ. : 362.1344

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162γ (4500 mg, 1.0 mmol), *cis*-στιλβενίου (*cis*-188γ) (500 mg, 2.78 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε μίγμα (5:1) ακετονιτριλίου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 12 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂–Πετρ. αιθέρας 4:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, μίγμα *cis*-στιλβενίου (*cis*-188γ) και *trans*-στιλβενίου (*trans*-188γ), βενζαλδεΐδη, (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161γ) (121 mg, 49%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (143 mg, 39%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-μεθυλοσουλφονυλο-2,3-διφαινυλο-6-μεθυλοινδάνιο (189ζ).

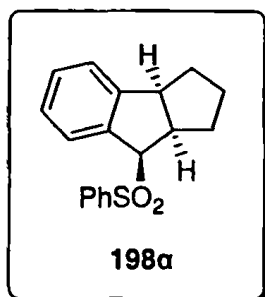
9.4. Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με κυκλικά αλκένια

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με κυκλοπεντένιο (197α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), κυκλοπεντενίου (197α) (2 mL, 22.7 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (5 mL)



θερμαίνεται στους 40 °C για 3.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (333 mg, 56%) και άχρωμο λάδι (187 mg, 31%) που ταυτοποιείται ως βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλοδικυκλο[3.3.0]οκτένιο-3}(**198a**).



IR [Neat]: $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹, 3005, 2905, 1505, 1470, 1315, 1230, 1155, 1140, 1095, 1035, 1010, 930, 835, 770.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1.26-1.40 (m, 2H), 1.46-1.64 (m, 2H), 1.87-2.03 (m, 2H), 3.08-3.13 (m, 1H), 3.14-3.20 (m, 1H), 4.46 (s, 1H), 7.02 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.17-7.31 (m, 2H), 7.35-7.40 (m, 3H),

7.51-7.56 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 25.6 (t), 33.1 (t), 33.7 (t), 44.9 (d), 48.4 (d), 77.2 (d), 124.5 (d), 126.7 (d), 126.8 (d), 128.5 (d), 129.3 (d), 129.8 (d), 133.5 (d), 134.2 (s), 136.8 (s), 150.0 (s).

HRMS [*CI* (NH₃)] Υπολ. για C₁₈H₁₈O₂S NH₄⁺ [*M*+NH₄]⁺: 316.1371

Βρέθ.: 316.1370

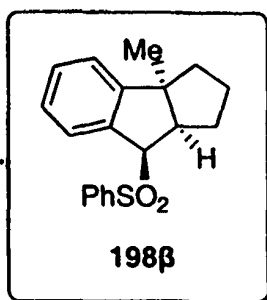
Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (0.5 mg, 1.0 mmol), κυκλοπεντενίου (**197a**) (0.5 mL, 5.7 mmol) σε ακετονιτρίλιο (5 mL) και θέρμανση στους 40 °C για 4.0 h. Έπειτα από χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂) απομονώθηκε το βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλοδικυκλο[3.3.0]οκτένιο-3}(**198a**) (80 mg, 27%).

Αντίδραση του I-υλιδίου **162a** με 1-μεθυλο-1-κυκλοπεντένιο (**197b**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), 1-μεθυλο-1-κυκλοπεντενίου (**197b**) (328 mg, 4.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (3 mL) θερμαίνεται στους 70 °C για 2 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (137 mg, 46%) και καφέ λάδι (98 mg, 31%) που ταυτοποιείται ως βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλο-5-μεθυλοδικυκλο[3.3.0]οκτένιο-3}(**198b**).

IR [Neat]: $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹, 3000, 2910, 1505, 1470, 1325, 1235, 1160, 1145, 1100, 1035, 835, 775, 745.





^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 0.93 (s, 3H), 1.16-1.32 (m, 1H), 1.47-1.64 (m, 3H), 1.67-1.73 (m, 1H), 1.96-2.05 (m, 1H), 2.68-2.72 (m, 1H), 4.40 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.19-7.23 (m, 1H), 7.31-7.35 (m, 1H), 7.40-7.44 (m, 3H), 7.54-7.58 (m, 1H), 7.64 (dd, J = 1.2, 8.4 Hz, 2H).

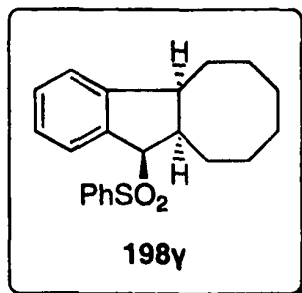
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 25.7 (t), 27.6 (q), 35.7 (t), 42.9 (t), 51.4 (d), 55.6 (s), 77.8 (d), 123.4 (d), 126.2 (d), 126.9 (d), 128.7 (d), 129.5 (d), 129.9 (d), 133.5 (d), 133.7 (s), 136.9 (s), 153.8 (s).

HRMS [CI (NH_3)] Υπολ. για $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ NH_4^+ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 330.1528

Βρέθ. : 330.1533

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με *trans*- και *cis*-κυκλοοκτένιο (197γ).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), *trans*-κυκλοοκτενίου¹²² (*trans*-197γ) (500 mg, 4.5 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 128 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (144 mg, 48%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (157 mg, 46%) που ταυτοποιείται ως βενζο[2-φαινυλοσουλφονυλοδicyclo[6.3.0]εντεκένιο-3](198γ).



M.p. = 152-153 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2950 cm^{-1} , 2910, 2890, 2860, 2840, 1590, 1575, 1560, 1575, 1560, 1325, 1170, 1105, 1090, 1050, 1035, 1005, 980, 950, 930, 885, 850, 790, 770, 760.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 0.54-0.60 (m, 1H), 1.37-1.78 (m, 9H), 1.82-1.95 (m, 2H), 2.56-2.63 (m, 1H), 2.97-3.03 (m, 1H), 4.37 (d, J = 5.7 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.24-7.31 (m, 2H), 7.39-7.43 (m, 2H), 7.53-7.57 (m, 1H), 7.63-7.66 (m, 2H), 7.73 (d, J = 7.5 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 23.7 (t), 24.2 (t), 26.8 (t), 26.9 (t), 35.4 (t), 35.9 (t), 44.0 (d), 47.6 (d), 77.7 (d), 124.0 (d), 126.5 (d), 127.0 (d), 128.6 (d), 129.3 (d), 129.6 (d), 133.1 (d), 133.5 (s), 136.5 (s), 149.6 (s).



Υπολ. για $C_{21}H_{24}O_2S$ (340.5) C 74.08% H 7.10% S 9.42%

Βρεθ. C 74.26% H 6.91% S 9.34%

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162α** (500 mg, 1.0 mmol), *cis*-κυκλοοκτενίου (*cis*-**197γ**) (500 mg, 4.5 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $Rh_2(OAc)_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 128 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**) (149 mg, 50%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (142 mg, 42%) που ταυτοποιείται ως βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλοδικυκλο[6.3.0]εντεκένιο-3}(**198γ**).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου **162α** (0.5 mg, 1.0 mmol), *cis*-κυκλοοκτενίου (*cis*-**197γ**) (500 mg, 4.5 mmol) και θέρμανση στους 90 °C για 30 min. Το βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλοδικυκλο[6.3.0]εντεκένιο-3}(**198γ**) δημιουργείται σε 39% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα 1H -NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου **162α** (0.5 mg, 1.0 mmol), *cis*-κυκλοοκτενίου (*cis*-**197γ**) (500 mg, 4.5 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $Rh_2(OAc)_4$ και θέρμανση στους 90 °C για 10 min. Το βενζο{2-φαινυλοσουλφονυλοδικυκλο[6.3.0]εντεκένιο-3}(**198γ**) δημιουργείται σε 40% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα 1H -NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Αντίδραση του Ι-υλιδίου **162β** με *cis*-κυκλοοκτένιο (*cis*-**197γ**).

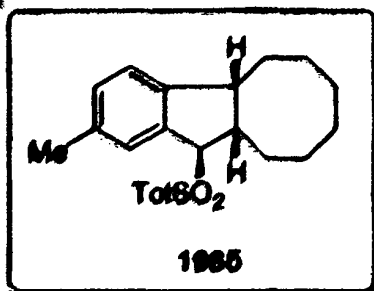
Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162β** (526 mg, 1.0 mmol), *cis*-κυκλοοκτενίου (*cis*-**197γ**) (500 mg, 4.5 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $Rh_2(OAc)_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 96 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**) (137 mg, 42%) και το ινδανικό παράγωγο **198δ** (142 mg, 42%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 135-136 °C ($CHCl_3$ – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2880, 1615, 1510, 1460, 1320, 1310, 1300, 1290, 1225, 1205, 1190, 1140, 1120, 1090, 1045, 1020, 830, 715.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 0.53-0.70 (m, 1H), 1.34-1.95 (m, 11H), 2.37 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.51-2.64 (m, 1H), 2.90-3.00 (m, 1H), 4.30 (d, J = 5.8 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.22 και 7.54 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.53 (s, 1H).



^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3): δ = 20.9 (+), 21.2 (+), 23.3 (-), 23.8 (-), 26.4 (-), 26.5 (-), 35.4 (-), 35.6 (-), 44.1 (+), 47.1 (+),

77.6 (+), 124.0 (+), 127.2 (+), 129.5 (+), 129.9 (+), 130.5 (+), 133.6, 134.1, 137.1, 144.9, 147.1.

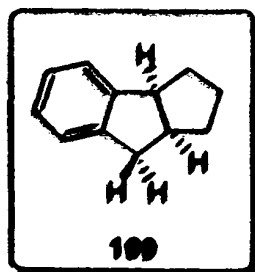
HRMS [$\text{C}/(\text{NH}_3)$] Υπολ. για $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{S NH}_4^+$ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 386.2154

Βρέθ.

: 386.2151

Αποσουλφονοποίηση του ινδανικού παραγώγου 197a.

Σε διάλυμα του ινδανικού παραγώγου 197a (152 mg, 0.51 mmol) σε μεθανόλη (10 mL) προστίθεται Na_2HPO_4 (0.36 g) και αμάλγαμα νατρίου (2.5 g) σε δόσεις. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 40 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμοστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL) και πλένεται με άλμη (2 x 50 mL). Η οργανική φάση ξηραίνεται με MgSO_4 και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμοστήρα. Απομονώνεται άχρωμο λάδι (74 mg, 92%) που ταυτοποιείται ως βενζο[δυσκυλο[3.3.0]οκτένιο-3] (199).



IR [Neat]: $\tilde{\nu}$ = 3130 cm^{-1} , 3080, 2980, 2910, 1505, 1470, 1230, 1180, 1035, 760.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.35-1.63 (m, 3H), 1.73-1.80 (m, 1H), 1.84-1.92 (m, 1H), 1.99-2.11 (m, 1H), 2.71 (dd, J = 3.3, 16.5 Hz, 1H), 2.85-2.94 (m, 1H), 3.24 (dd, J = 8.8, 16.5 Hz, 1H), 3.66 (ddd, J = 3.3,

8.8, 12.5 Hz, 1H), 7.11-7.19 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 26.1 (t), 34.1 (t), 34.9 (t), 39.6 (t), 42.0 (d), 50.3 (d), 124.4 (d), 124.5 (d), 126.1 (d), 126.4 (d), 143.5 (s), 148.0 (s).

HRMS [E] Υπολ. για $\text{C}_{12}\text{H}_{14}$ [M^+]: 158.1095

Βρέθ.

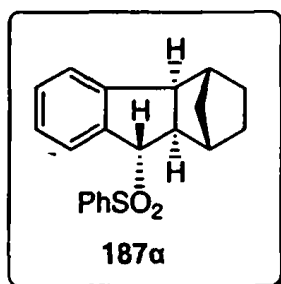
: 158.1093



9.5. Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με νορβονυλενικά παράγωγα

Αντίδραση του I-υλιδίου 162a με νορβονυλένιο 186.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162a (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 22 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161a) (125 mg, 21%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (419 mg, 64%) που ταυτοποιείται ως βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187a).



M.p. = 140-141 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας) (βιβλ.^{78b} 140-141 °C)

IR [Neat]: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm^{-1} , 2940, 2860, 1580, 1470, 1440, 1330, 1300, 1280, 1250, 1230, 1210, 1200, 1185, 1160, 1120, 1080, 1020, 990, 940, 910, 880, 870, 840, 820, 770.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 0.82 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 0.93 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 1.24-1.29 (m, 2H), 1.48-1.52 (m, 2H), 2.13 (s, 1H), 2.62 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 2.78 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.38 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.15-7.29 (m, 2H), 7.35-7.45 (m, 3H), 7.51-7.59 (m, 3H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 28.1, 28.9, 32.7, 42.7, 42.9, 47.8, 53.6, 76.2, 112.6, 124.5, 126.1, 126.8, 128.6, 129.2, 129.5, 133.4, 135.5, 136.7, 148.2.

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου 162a (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 240 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187a) δημιουργείται σε 54% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ^1H -NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου 162a (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL), απουσία φωτός, και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 600 h. Το βενζο{3-



(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 45% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).

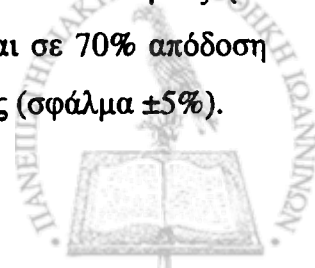
Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL), απουσία φωτός, σε ατμόσφαιρα αργού και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 600 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 48% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL), σε ατμόσφαιρα αργού και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 600 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 42% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL), και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 0.3 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 44% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε τετραχλωράνθρακα (10 mL), σε ατμόσφαιρα αργού και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 2160 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 45% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol), σε ακετονιτρίλιο (10 mL), σε ατμόσφαιρα αργού και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 168 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (187α) δημιουργείται σε 70% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα ¹H-NMR του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα ±5%).



Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου **186** (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL), και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 22 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (**187a**) δημιουργείται σε 70% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου **186** (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL), και θέρμανση στους 80 °C για 1.5 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (**187a**) δημιουργείται σε 68% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου **186** (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) PdCl_2 σε ακετονιτρίλιο (10 mL), και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 60 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (**187a**) δημιουργείται σε 75% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

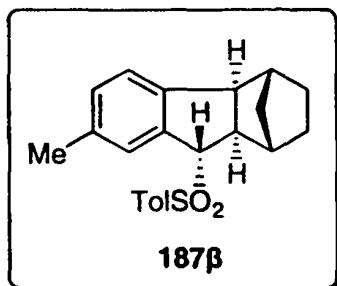
Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου **186** (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL), και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 216 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (**187a**) δημιουργείται σε 75% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).

Η αντίδραση επαναλήφθηκε με χρήση I-υλιδίου **162a** (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου **186** (1.4 g, 15.0 mmol), καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε διμεθυλοσουλφοξείδιο (10 mL), και ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Το βενζο{3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4} (**187a**) δημιουργείται σε 74% απόδοση που υπολογίστηκε από το φάσμα $^1\text{H-NMR}$ του διαλύματος της αντίδρασης (σφάλμα $\pm 5\%$).



Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με νορβονυλένιο 186.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162β (1.0 g, 1.9 mmol), νορβονυλενίου 186 (2.0 g, 21.0 mmol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 240 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161β) (340 mg, 55%) και το ινδανικό παράγωγο 187β (200 mg, 30%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 181-182 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2955 cm⁻¹, 2920, 2860, 1590, 1490, 1450, 1305, 1285, 1250, 1220, 1210, 1200, 1190, 1175, 1150, 1130, 1120, 1085, 890, 855, 830, 820.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 0.83 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 0.91-0.94 (m, 1H), 1.19-1.30 (m, 2H), 1.34-1.57 (m, 2H), 2.10 (dd, J = 3.0, 12.6 Hz, 2H), 2.33 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.58 (dd, J = 1.9, 7.3 Hz, 1H), 2.76 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.31 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.20 και 7.47 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.28 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.2 (q), 21.6 (q), 28.1 (t), 29.0 (t), 32.8 (t), 42.7 (d), 42.9 (d), 48.2 (d), 53.3 (d), 76.1 (d), 124.1 (d), 126.6 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 130.4 (d), 134.0 (s), 135.7 (s), 136.5 (s), 144.3 (s), 145.3 (s).

Υπολ. για C₂₂H₂₄O₂S (352.5) C 74.96% H 6.86% S 9.10%

Βρεθ. C 74.66% H 6.85% S 9.11%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162γ με νορβονυλένιο 186.

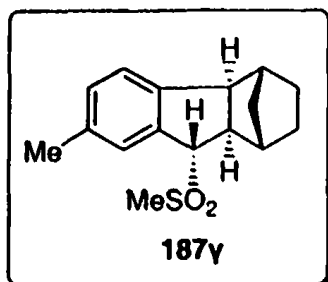
Αιώρημα του I-υλιδίου 162γ (1.0 g, 2.2 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.4 g, 15.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 108 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, (μεθυλοσουλφο-νυλο)(π-τολυλοσουλφόνυλο)μεθάνιο 161γ (320 mg, 58%) και το ινδανικό παράγωγο 187γ (180 mg, 29%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 106-109 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2870, 1490, 1295, 1290, 1255, 1215, 1190, 1150, 1135, 1115, 950, 920, 820, 810, 730.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 0.91 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 1.02 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 1.31-



1.43 (m, 2H), 1.51-1.63 (m, 2H), 2.26 (s, 1H), 2.29 (s, 1H), 2.32 (s, 3H), 2.49 (s, 3H), 2.69 (dd, J = 2.4, 7.5 Hz, 1H), 3.20 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.09 (d, J = 2.4 Hz, 1H), 7.12 (dd, J = 8.0, 11.1 Hz, 2H), 7.39 (s, 1H).

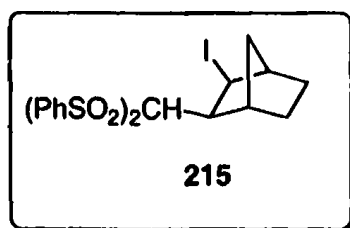
^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 21.1, 28.7, 32.5, 35.7, 42.9, 43.0, 48.6, 53.3, 53.4, 75.1, 124.5, 126.3, 130.7, 135.6, 137.2, 144.5.

HRMS [E] Υπολ. για $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}$ [M^+] : 276.1184

Βρέθ. : 276.1180

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με νορβονυλένιο 186 παρουσία ιωδομεθανίου.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), νορβονυλενίου 186 (1.0 g, 10.6 mmol), ιωδομεθανίου (2 mL) σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται, απουσία φωτός, σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (320 mg, 53%) και το ιωδίδιο 215 (430 mg, 46%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 149-151 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm^{-1} , 2900, 2860, 1440, 1330, 1180, 1150, 1125, 1075, 790, 780, 750.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.23 (d, J = 10.6 Hz, 2H), 1.31-1.37 (m, 1H), 1.51-1.65 (m, 2H), 1.84 (d, J = 10.6 Hz, 1H), 2.34 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 2.80 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 3.13 (s, 1H), 4.62 (dd, J = 1.9, 7.1 Hz, 1H), 5.42 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 7.44-7.48 (m, 4H), 7.61 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.96 (t, J = 7.5 Hz, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 27.6 (t), 32.3 (t), 36.8 (t), 40.3 (d), 44.5 (d), 48.7 (d), 49.7 (d), 93.4 (d), 128.8 (d), 129.0 (d), 129.1 (d), 129.4 (d), 134.1 (d), 134.2 (d), 138.8 (s), 140.3 (s).

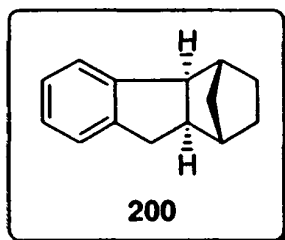
Υπολ. για $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{IO}_2\text{S}$ (516.4) C 46.52% H 4.10% S 12.42%

Βρέθ. C 46.52% H 4.07% S 12.39%



Αποσουλφονοποίηση του ινδανικού παραγώγου 187a.

Σε διαλύμα του ινδανικού παραγώγου 187a (116 mg, 0.36 mmol) σε μεθανόλη (5 mL) προστίθεται Na_2HPO_4 (0.18g) και αμάλγαμα νατρίου (1.5 g) σε δόσεις. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 48 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL) και πλένεται με άλμη (2 x 50 mL). Η οργανική φάση ξηραίνεται με MgSO_4 και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Απομονώνεται άχρωμο λάδι (61 mg, 91%) που ταυτοποιείται ως βενζοτρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκένιο-4 (200).



IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$, 2850, 1475, 1450, 740.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.98\text{-}1.02$ (m, 1H), 1.11-1.15 (m, 1H), 1.24-1.30 (m, 1H), 1.37-1.43 (m, 1H), 1.50-1.65 (m, 2H), 2.10 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 2.29 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 2.36-2.41 (m, 1H), 2.61 (dd, $J = 3.8, 17.2$ Hz, 1H), 3.14 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 3.26 (dd, $J = 10.2, 17.2$ Hz, 1H), 7.10-7.20 (m, 4H).

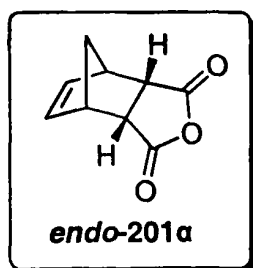
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 28.8$ (t), 29.0 (t), 32.4 (t), 39.3 (t), 43.4 (d), 43.7 (d), 44.9 (d), 55.5 (d), 124.0 (d), 124.5 (d), 126.1 (d), 126.2 (d), 144.8 (s), 146.3 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{14}\text{H}_{16}$ [M^+]: 184.1252

Βρέθ. : 184.1252

Παρασκευή της 4-οξα-*endo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201a).⁹⁴

Διάλυμα μηλεϊνικού ανυδρίτη (10.0 g, 0.102 mol), κυκλοπενταδιενίου (20 mL) σε μεθυλενοχλωρίδιο (200 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 16 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα κατεργάζεται με αιθέρα (50 mL). Το λευκό στερεό διηθείται (16.0 g, 96%) και ταυτοποιείται ως 4-οξα-*endo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνη (*endo*-201a).



M.p. = 153-156 °C (Et_2O) (βιβλ. βιβλ. 165 °C)

IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 3000 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2940, 2870, 1830, 1760, 1560, 1510, 1460, 1440, 1330, 1290, 1280, 1250, 1220, 1190, 1120, 1090, 1050, 950, 940, 900, 840, 820, 790, 730.

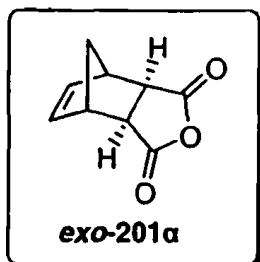
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.60$ (dd, $J = 9.0, 80.3$ Hz, 2H), 3.41 (s, 2H), 3.49 (d, $J = 1.8$ Hz, 2H), 6.22 (s, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 45.0, 46.9, 52.6, 135.4, 171.2$.



Παρασκευή της 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α).⁹⁴

Διάλυμα μηλεϊνικού ανυδρίτη (19.6 g, 0.200 mol) σε κυκλοπενταδιένιο (10 mL) θερμαίνεται στους 180 °C για 2 ώρες. Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται να έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, προστίθεται αιθέρας (50 mL). Το υποκίτρινο ίζημα διηθείται (3.0 g, 9%) και ταυτοποιείται ως 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (*exo*-201α).



M.p. = 134-136 °C (Βενζόλιο) (βιβλ.⁹⁴ 143 °C)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹, 2940, 2880, 1850, 1770, 1220, 1090, 940, 920, 900, 840, 850, 770, 730.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.46 (dd, J = 10.2, 90.7 Hz, 2H), 2.92 (s, 2H), 3.36 (s, 2H), 6.24 (s, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 44.0, 46.7, 48.6, 137.8, 171.5.

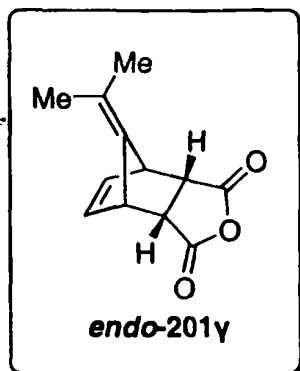
Παρασκευή της *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ) και της *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ).⁹⁵

Πυρρολιδίνη (7.1 g, 0.15 mol) προστίθεται σε ένα διάλυμα ακετόνης (5.8 g, 0.1 mol) και κυκλοπενταδιενίου (16.5 g, 0.25 mol) σε μεθανόλη (100 mL). Η ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου συνεχίζεται για 30 λεπτά μετά το τέλος της προσθήκης. Οξικό οξύ (10 mL, 0.178 mol) προστίθεται. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με νερό (10 mL) και αιθέρα (100 mL). Η υδατική φάση εκχυλίζεται με αιθέρα (3 x 100 mL), οι ενωμένες αιθερικές φάσεις πλένονται με νερό (2 x 100 mL), άλμη (2 x 100 mL) και ξηραίνονται με θειϊκό μαγνήσιο. Η περίσσεια του διαλύτη απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα, πορτοκαλί στερεό (9.5 g), χρησιμοποιείται ως έχει στο επόμενο στάδιο.

Διάλυμα μηλεϊνικού ανυδρίτη (5.0 g, 51.0 mmol) και 6,6-διμεθυλοφουλβενίου (5.0 g, 41.2 mmol) σε αιθέρα (25 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου για 36 ώρες. Το στερεό που σχηματίζεται, διηθείται και ταυτοποιείται ως *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ). Ο διαλύτης του διηθήματος απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, και το υπόλειμμα κατεργάζεται με πετρελαϊκό αιθέρα. Το λευκό ίζημα που δημιουργείται ταυτοποιείται ως *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ) (για το σύνολο των προϊόντων : 6.6g, απόδοση 69%).



Για την *endo*-201γ :



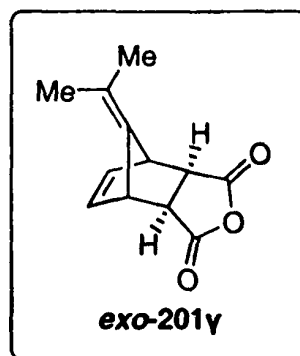
M.p. = 103-105 °C (EtOAc) [βιβλ.⁹⁵ 112 °C]

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 3000, 2920, 1850, 1785, 1455, 1440, 1380, 1320, 1280, 1265, 1235, 1220, 1085, 940, 920, 805, 780, 750, 690.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 1.57 (s, 6H), 3.52 (s, 2H), 3.92 (s, 2H), 6.43 (s, 2H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 19.5, 45.2, 46.4, 86.8, 135.8, 170.7.

Για την *exo*-201γ :



M.p. = 129-131 °C (EtOAc) [βιβλ.⁹⁵ 137 °C]

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3000 cm⁻¹, 1760, 1360, 1230, 1215, 1200, 1060, 940, 920, 895, 840, 775, 750.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 1.58 (s, 6H), 3.04 (s, 2H), 3.87 (s, 2H), 6.45 (s, 2H).

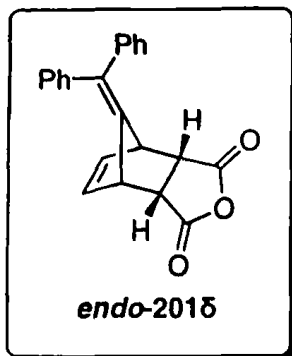
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 19.6, 46.7, 49.0, 117.5, 137.9, 171.1.

Παρασκευή της *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ).⁹⁵

Βενζοφαινόνη (18.2 g, 0.1 mol) προστέθηκε σε διάλυμα αιθοξειδίου του νατρίου [νάτριο (2.3 g, 0.1 mol) σε απόλυτη αιθανόλη (150 mL)]. Το νέο διάλυμα θερμάνθηκε στους 60 °C και διάλυμα κυκλοπενταδιενίου (6.6 g, 0.1 mol) σε αιθανόλη (50 mL) προστέθηκε. Το διάλυμα χρωματίστηκε καφέ-κόκκινο και η θέρμανση συνεχίστηκε για μια ακόμη ώρα μετά το τέλος της προσθήκης. Το διάλυμα της αντίδρασης αφέθηκε στην κατάψυξη (-30 °C) για 12 ώρες. Οι καφέ κρύσταλλοι διηθούνται (10.1 g, 44%), και ταυτοποιούνται ως 6,6-διφαινυλοφουλβένιο και χρησιμοποιούνται ως έχουν στο επόμενο στάδιο.

Διάλυμα μηλεϊνικού ανυδρίτη (2.5 g, 25.5 mmol) και 6,6-διφαινυλοφουλβενίου (5.0 g, 21.7 mmol) σε αιθέρα (25 mL) αφήνεται σε θερμοκρασία δωματίου για 36 ώρες. Το στερεό που σχηματίζεται, διηθείται (4.73 g, 66%) και ταυτοποιείται ως *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ).





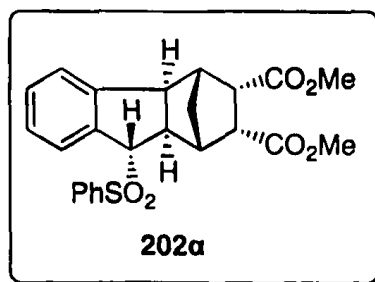
M.p. = 172-174 °C (Et₂O) [βιβλ.⁹⁵ 175 °C]

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 3.74 (dd, *J* = 1.7 Hz and *J* = 3.1 Hz, 2H), 3.99-4.04 (m, 2H), 6.55 (t, *J* = 2.1 Hz, 2H), 7.02-7.07 (m, 4H), 7.28-7.38 (m, 6H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 46.0, 46.8, 125.0, 127.9, 128.6, 129.6, 136.5, 139.9, 150.7, 170.8.

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162a με την 4-οξα-endo-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (endo-201a).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), 4-οξα-endo-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (**endo-201a**) (500 mg, 3.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 2 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**), και ο ινδανικός διεστέρας **202a** (270 mg, 61%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 144-146 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2940, 2920, 2900, 2890, 1725, 1720, 1450, 1440, 1420, 1360, 1345, 1300, 1260, 1190, 1160, 1120, 1100, 1075, 1050, 1030, 990, 940, 875, 820, 810, 780.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.07-1.13 (m, 2H), 2.45-2.48 (m, 2H), 3.01 (t, *J* = 3.6 Hz, 2H), 3.25 (dd, *J* = 2.8, 7.5 Hz, 1H), 3.38 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 4.35 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 7.22-7.30 (m, 2H), 7.38 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.51-7.58 (m, 3H), 7.67 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 34.1 (t), 42.4 (d), 46.0 (d), 46.1 (d), 46.3 (d), 46.5 (d), 47.5 (d), 51.5 (q), 51.7 (q), 76.0 (d), 124.5 (d), 126.4 (d), 127.2 (d), 128.6 (d), 129.4 (d), 129.7 (d), 133.4 (d), 135.9 (s), 136.6 (s), 147.4 (s), 171.9 (s), 172.0 (s).

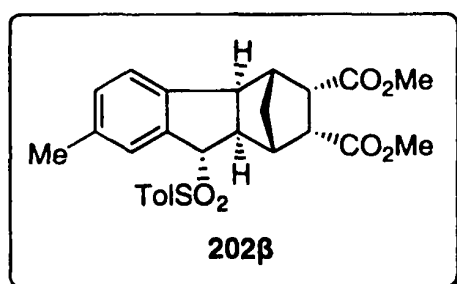
Υπολ. για C₂₄H₂₄O₆S (440.5) C 65.44% H 5.49% S 7.28%

Βρεθ. C 65.01% H 5.50% S 7.40%



Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162β με την 4-οξα-*endo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162β (500 mg, 0.95 mmol), 4-οξα-*endo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201α) (500 mg, 3.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 20 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161β), και ο ινδανικός διεστέρας 202β (260 mg, 58%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 165-166 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2990 cm⁻¹, 2950, 2910, 1740, 1725, 1590, 1490, 1435, 1360, 1340, 1310, 1300, 1290, 1210, 1180, 1170, 1145, 1090, 1050, 940, 820, 785.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.09 (s, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.42-2.44 (m, 2H), 2.94-3.04 (m, 2H), 3.18 (dd, J = 3.0, 7.5 Hz, 1H), 3.38 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.70 (s, 3H), 4.27 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.17 και 7.44 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.48 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.2 (q), 21.5 (q), 34.0 (t), 42.8 (d), 46.0 (d), 46.1 (d), 46.3 (d), 46.4 (d), 47.0 (d), 51.4 (d), 51.7 (d), 75.9 (d), 124.1 (d), 126.8 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 130.6 (d), 133.8 (s), 136.0 (s), 136.9 (s), 144.2 (s), 144.5 (s), 171.9 (s), 172.1 (s).

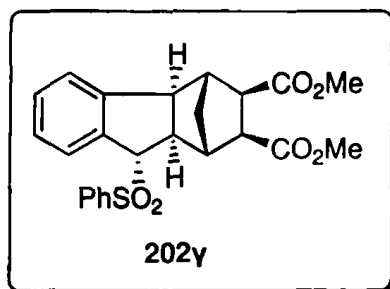
Υπολ. για C₂₆H₂₈O₆S (468.6) C 66.65% H 6.02% S 6.84%

Βρεθ. C 66.49% H 5.89% S 6.65%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (400 mg, 0.8 mmol), 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α) (400 mg, 2.4 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 50 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο

διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**), και ο ινδανικός διεστέρας **202γ** (260 mg, 74%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 149-150 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2980 cm⁻¹, 2940, 2910, 1735, 1725, 1680, 1475, 1460, 1450, 1430, 1370, 1350, 1305, 1290, 1270, 1250, 1220, 1205, 1175, 1140, 1130, 1085, 1030, 920, 910, 840, 820.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 0.89 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 1.82 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 2.49 (d, J = 8.5 Hz, 2H), 2.70 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 2.81 (dd, J = 1.6, 10.0 Hz, 1H), 2.84 (dd, J = 1.6, 10.0 Hz, 1H), 2.88 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 4.40 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 7.06 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.19 (dd, J = 6.9, 7.5 Hz, 1H), 7.28 (t, J = 6.9, 7.5 Hz, 1H), 7.34 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.39 (dd, J = 7.5, 8.1 Hz, 2H), 7.54-7.58 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 30.5 (t), 45.8 (d), 45.9 (d), 47.1 (d), 49.4 (d), 50.2 (d), 51.8 (q), 52.8 (q), 75.7 (d), 124.6 (d), 126.2 (d), 127.5 (d), 128.7 (d), 129.2 (d), 129.9 (d), 133.7 (d), 135.5 (s), 136.4 (s), 146.2 (s), 172.5 (s), 172.8 (s).

Υπολ. για C₂₄H₂₄O₆S (440.5) C 65.44% H 5.49% S 7.28%

Βρεθ. C 64.98% H 5.55% S 7.54%

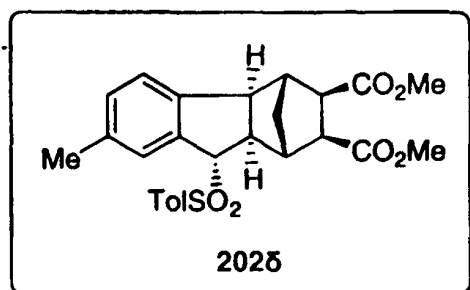
Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162β με την 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162β** (400 mg, 0.76 mmol), 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α) (400 mg, 2.4 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 6 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολδσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**), και ο ινδανικός διεστέρας **202δ** (220 mg, 62%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 187-188 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2940 cm^{-1} , 1740, 1455, 1450, 1435, 1360, 1315, 1300, 1290, 1265, 1240, 1210, 1195, 1180, 1155, 1130, 1110, 1085, 1035, 815.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 0.91 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 1.81 (d, J = 11.2 Hz, 1H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 2.47 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 2.66 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 2.78 (dd, J = 1.5, 9.7 Hz, 1H), 2.81 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 2.85 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 4.32 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.10 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.17 (s, 1H), 7.20 και 7.45

(AA'BB' σύστημα, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.2 (q), 21.6 (q), 30.6 (t), 45.8 (d), 45.9 (d), 47.5 (d), 49.5 (d), 50.2 (d), 51.8 (q), 52.5 (q), 75.7 (d), 124.2 (d), 126.7 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 130.8 (d), 133.7 (s), 135.8 (s), 137.3 (s), 143.4 (s), 144.6 (s), 172.6 (s), 172.9 (s).

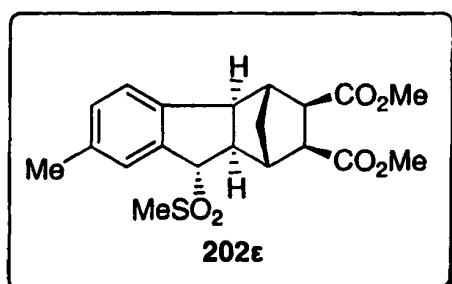
Υπολ. για $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{S}$ (468.6) C 66.65% H 6.02% S 6.84%

Βρεθ. C 66.83% H 6.26% S 6.88%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162γ με την 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162γ (450 mg, 1.0 mmol), 4-οξα-*exo*-τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (*exo*-201α) (600 mg, 3.6 mmol) και καταλυτικής ποσότητας (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 40 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161γ), και ο ινδανικός διεστέρας 202ε (184 mg, 47%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 270-271 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm^{-1} , 2950, 2940, 1730, 1600, 1435, 1385, 1355, 1320, 1280, 1220, 1200, 1175, 1160, 1155, 1130, 1050, 1040, 975, 935, 930, 825, 780, 745.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.01 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 1.65 (d, J = 11.4 Hz, 1H), 2.09 (s, 3H), 2.63 (t, J = 9.8

Hz, 1H), 2.73 (dd, $J = 1.1, 5.5$ Hz, 2H), 2.81 (s, 1H), 2.89 (s, 1H), 2.93 (d, $J = 9.8$ Hz, 1H), 3.01 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 3.29 (s, 3H), 4.41 (d, $J = 9.9$ Hz, 1H), 6.91 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.06 (s, 1H), 7.41 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H).

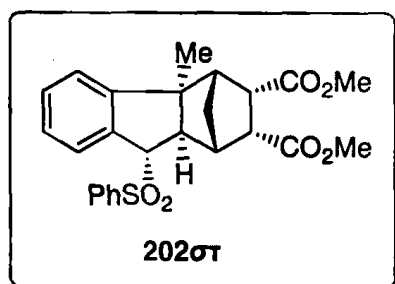
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 21.0$ (q), 31.6 (t), 41.1 (d), 41.7 (q), 42.9 (d), 43.4 (d), 43.6 (d), 47.7 (d), 50.1 (d), 50.8 (q), 50.9 (q), 75.0 (d), 122.8 (d), 127.1 (d), 127.4 (d), 132.8 (s), 138.1 (s), 144.5 (s), 171.4 (s), 171.9 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6\text{S}$ (468.6) C 61.21% H 6.16% S 8.17%

Βρεθ. C 60.85% H 6.47% S 8.65%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με τον μεθυλονορβονυλενικο-2,3-δικαρβοξυλικό ανυδρίτη (*endo*-201β).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162α** (1.0 g, 2.0 mmol), μεθυλονορβονυλενικο-2,3-δικαρβοξυλικού ανυδρίτη (*endo*-201β) (1.0 g, 5.6 mmoles) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 3.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**), και ο ινδανικός διεστέρας **202στ** (530 mg, 58%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 177-178 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 2960$ cm^{-1} , 2900, 1720, 1445, 1430, 1365, 1340, 1325, 1295, 1275, 1240, 1205, 1170, 1130, 1085, 1025, 825, 770.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.74$ (s, 3H), 0.99 (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 1.84 (dd, $J = 1.6, 11.4$ Hz, 1H), 2.12 (s, 1H), 2.31 (s, 1H), 2.52 (s, 1H), 2.77 (dd, $J = 1.6, 9.7$ Hz, 1H), 3.22 (dd, $J = 1.6, 9.7$ Hz, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 4.34 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.19 (dd, $J = 6.9, 7.5$ Hz, 1H), 7.28 (dd, $J = 6.9, 7.5$ Hz, 1H), 7.20-7.24 (m, 1H), 7.30-7.33 (m, 1H), 7.38-7.42 (m, 3H), 7.54-7.58 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 21.8$ (q), 32.9 (t), 45.0 (d), 47.5 (d), 49.6 (d), 50.3 (d), 51.7 (q), 51.8 (q), 54.4 (d), 54.7 (s), 75.9 (d), 123.0 (d), 126.1 (d), 127.4 (d), 128.8 (d), 129.6 (d), 130.2 (d), 133.8 (d), 134.9 (s), 136.3 (s), 151.5 (s), 172.8 (s), 173.1 (s).

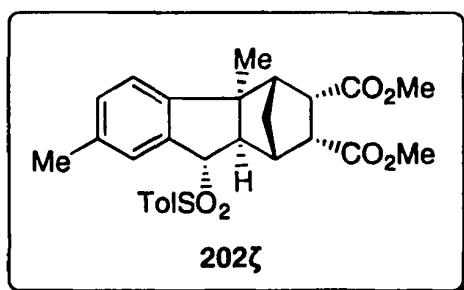


HRMS [*Cl* (NH₃)] Υπολ. για C₂₅H₂₆O₆S NH₄⁺ [M+NH₄]⁺ : 472.1794

Βρέθ. : 472.1800

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162β με τον μεθυλονορβονυλενικο-2,3-δικορβοξυλικο ανυδρίτη (*endo*-201β).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162β (500 mg, 0.95 mmol), μεθυλονορβονυλενικο-2,3-δικορβοξυλικού ανυδρίτη (*endo*-201β) (500 mg, 2.8 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 0.8 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161β), και ο ινδανικός διεστέρας 202ζ (300 mg, 66%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 207-208 °C (CHCl₃ - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2930 cm⁻¹, 1730, 1590, 1425, 1365, 1340, 1305, 1300, 1280, 1260, 1245, 1230, 1200, 1165, 1120, 1080, 1060, 1035, 1025, 920, 885, 820.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 0.76 (s, 3H), 1.00 (d, *J* = 11.2 Hz, 1H), 1.83 (dd, *J* = 1.5, 11.2 Hz, 1H), 2.10 (s, 1H), 2.29 (s, 1H), 2.33 (s, 1H), 2.39 (s, 1H), 2.49 (s, 1H), 2.76 (dd, *J* = 1.5, 9.7 Hz, 1H), 3.22 (dd, *J* = 1.5, 9.7 Hz, 1H), 3.61 (s, 3H), 3.63 (s, 3H), 4.27 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 6.86 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.21 και 7.45 (AA'BB' σύστημα, 4H).

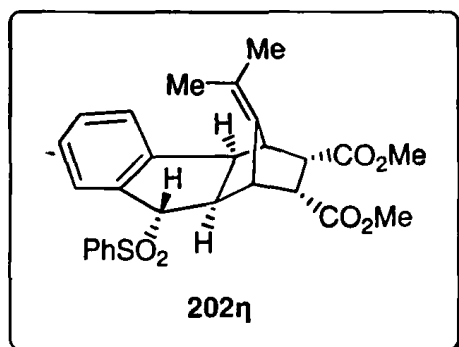
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.2 (q), 21.6 (q), 22.0 (q), 32.9 (t), 45.1 (d), 47.4 (d), 49.7 (d), 50.4 (q), 51.8 (q), 51.9 (d), 54.3 (s), 54.8 (d), 75.9 (d), 122.6 (d), 126.6 (d), 129.4 (d), 129.6 (d), 131.1 (d), 133.6 (s), 135.1 (s), 137.1 (s), 144.8 (s), 148.6 (s), 172.9(s), 173.2 (s).

HRMS [*Cl* (NH₃)] Υπολ. για C₂₇H₃₀O₆S NH₄⁺ [M+NH₄]⁺ : 500.2107

Βρέθ. : 500.2099

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο-[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ) (500 mg, 2.4 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 1.3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)με-θάνιο (**161α**), και ο ινδανικός διεστέρας **202η** (256 mg, 53%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p.= 162-163 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 3000, 2960, 1770, 1760, 1465, 1460, 1385, 1360, 1345, 1325, 1305, 1230, 1195, 1180, 1160, 1100, 1060, 955, 775.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.04 (s, 3H), 1.50 (s, 3H), 2.81 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 2.88 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H),

2.99 (dd, *J* = 4.0, 11.4 Hz, 1H), 3.06 (dd, *J* = 4.0, 11.4 Hz, 1H), 3.25 (dd, *J* = 2.8, 7.5 Hz, 1H), 3.40 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.65 (s, 3H), 3.73 (s, 3H), 4.23 (d, *J* = 2.8 Hz, 1H), 7.06 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.17-7.24 (m, 2H), 7.35-7.39 (m, 2H), 7.50-7.54 (m, 3H), 7.59 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 19.8 (q), 20.7 (q), 42.6 (d), 45.3 (d), 45.6 (d), 46.0 (d), 46.3 (d), 47.0 (d), 51.5 (q), 51.8 (q), 76.0 (d), 121.7 (s), 124.4 (d), 126.0 (d), 127.0 (d), 128.6 (d), 129.2(d), 129.3(d), 133.4(d), 134.5 (s), 135.5 (s), 136.7 (s), 141.2 (s), 171.9 (s), 172.1 (s).

Υπολ. για C₂₇H₂₈O₆S (480.6) C 67.48% H 5.87% S 6.67%

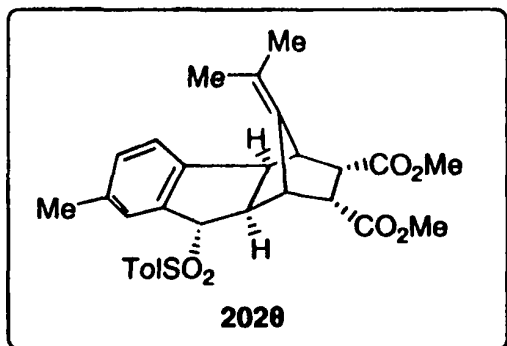
Βρεθ. C 67.04% H 5.98% S 6.54%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με την *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο-[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162β (500 mg, 0.95 mmol), *endo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201γ) (500 mg, 2.4 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία

δωματίου (περίπου 20 °C) για 0.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)με-θάνιο (161β), και ο ινδανικός διεστέρας 2020 (223 mg, 45%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 177-179 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2990 cm⁻¹, 2950, 2910, 1740, 1725, 1590, 1490, 1435, 1360, 1340, 1310, 1300, 1290, 1210, 1180, 1170, 1145, 1090, 1050, 940, 820, 785.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.06 (s, 3H), 1.49 (s, 3H), 2.32 (s, 3H), 2.35 (s, 3H), 2.78 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 2.84 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 2.95 (dd, J = 3.9, 11.7

Hz, 1H), 3.05 (dd, J = 3.9, 11.7 Hz, 1H), 3.16 (dd, J = 3.2, 7.5 Hz, 1H), 3.39 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 4.14 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 6.96 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 7.15 και 7.41 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.39 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 19.8 (q), 20.7 (q), 21.2 (q), 21.5 (q), 42.9 (d), 45.3 (d), 45.5 (d), 46.0 (d), 46.3 (d), 46.5 (d), 51.4 (d), 51.7 (d), 75.7 (d), 121.5 (s), 124.0 (d), 126.2 (d), 129.2 (d), 130.1 (d), 133.9 (s), 134.7 (s), 135.6 (s), 136.5 (s), 144.2 (s), 171.9(s), 172.1 (s).

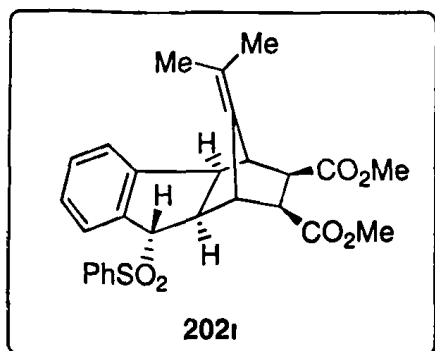
Υπολ. για C₂₉H₃₂O₆S (508.6) C 68.48% H 6.34% S 6.30%

Βρεθ. C 68.77% H 6.40% S 6.41%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο-[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.00 mmol), *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ) (1.0 g, 4.90 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 4.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-

EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**), και ο ινδανικός διεστέρας **202i** (710 mg, 74%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p.= 137-139 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2960 cm⁻¹, 2900, 1735, 1720, 1440, 1425, 1360, 1340, 1325, 1300, 1285, 1265, 1235, 1205, 1170, 1155, 1130, 1085, 1035, 765.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.11 (s, 3H), 1.54 (s, 3H), 2.79 (dd, J = 2.5, 7.4 Hz, 1H), 2.89-2.92 (m, 4H),

2.95 (s, 1H), 3.57 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 4.29 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.15 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.23 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 7.30 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.38 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.50-7.57 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 20.0 (q), 20.9 (q), 42.0 (d), 45.8 (d), 46.3 (d), 46.7 (d), 48.8 (d), 49.8 (d), 51.7 (q), 52.2 (q), 75.9 (d), 124.5 (d), 125.8 (d), 127.3 (d), 128.7 (d), 129.3 (d), 129.4 (d), 132.8 (d), 133.6 (s), 135.2 (s), 136.5 (s), 146.1 (s), 172.1 (s), 172.4 (s).

HRMS [E] Υπολ. για C₂₇H₂₈O₆S [M⁺] : 480.1607

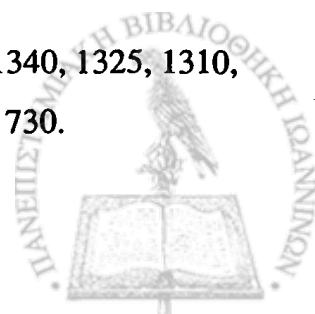
Brέθ. : 480.1602

Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με την *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ).

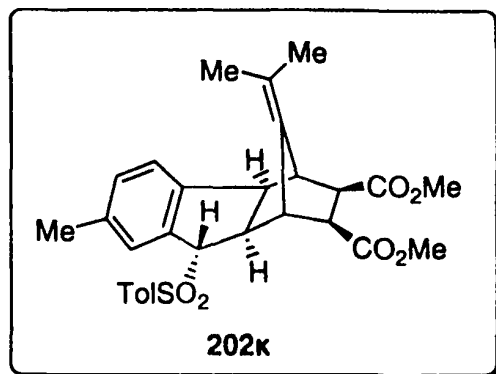
Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (500 mg, 0.95 mmol), *exo*-10-(1-μεθυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*exo*-201γ) (500 mg, 2.4 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 0.6 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**), και ο ινδανικός διεστέρας **202κ** (348 mg, 72%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p.= 128-130 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3040, 3010, 1790, 1775, 1460, 1400, 1370, 1350, 1340, 1325, 1310, 1275, 1250, 1240, 1225, 1200, 1160, 1100, 1055, 1030, 1005, 940, 855, 835, 730.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.14 (s, 3H), 1.55 (s, 3H), 2.29 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 2.74 (dd, J = 2.7, 7.1 Hz, 1H), 2.87 (s, 2H), 2.90 (d, J = 2.7 Hz, 2H), 2.92 (s, 1H), 3.57 (s, 3H), 3.59 (s, 3H), 4.22 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.94 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.04 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.13 (s, 1H), 7.18 και 7.41 (AA'BB' σύστημα, 4H).



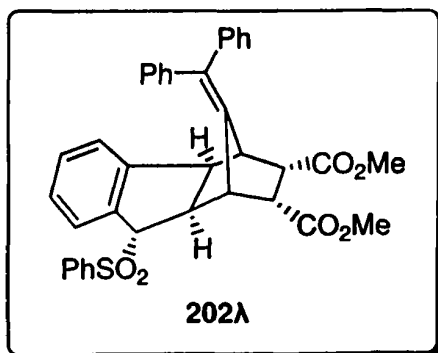
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 20.1 (q), 20.9 (q), 21.3 (q), 21.6 (q), 42.3 (d), 45.7 (d), 46.3 (d), 47.1 (d), 48.8 (d), 49.3 (d), 51.6 (q), 51.7 (q), 75.8 (d), 124.1 (d), 124.4 (s), 126.3 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 130.4 (d), 133.0 (s), 133.7 (s), 135.4 (s), 136.9 (s), 143.2 (s), 144.5 (s), 172.2 (s), 172.5 (s).

HRMS [CI (NH_3)] Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S NH}_4^+$ [$M+\text{NH}_4$] $^+$: 526.2263

Βρέθ. : 526.2268

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162α** (500 mg, 1.00 mmol), *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ) (500 mg, 1.50 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειϊκού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**), και ο ινδανικός διεστέρας **202λ** (357 mg, 59%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 196-197 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3030 cm^{-1} , 3000, 2920, 1740, 1720, 1580, 1565, 1460, 1440, 1350, 1330, 1295, 1200, 1155, 1140, 1120, 1115, 1075, 1040, 1025, 990, 930, 830, 770, 755.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 2.76 (d, J = 4.6 Hz, 1H), 2.81 (d, J = 4.0 Hz, 1H), 3.08 (dd, J = 4.0, 11.6 Hz, 1H), 3.22 (dd, J = 3.4, 7.7 Hz, 1H), 3.33 (dd, J = 4.6, 11.6 Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.67 (s, 1H),

3.74 (s, 3H), 4.23 (d, $J = 3.4$ Hz, 1H), 6.09-6.14 (m, 2H), 6.89-7.17 (m, 6H), 7.29-7.56 (m, 10H), 7.74-7.78 (m, 1H).

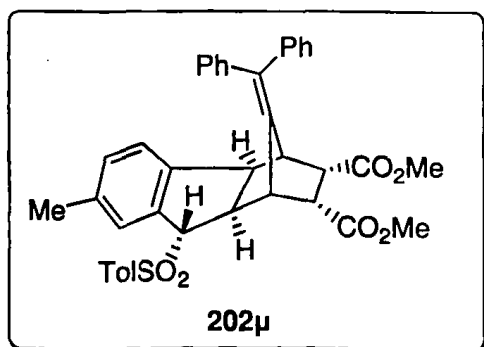
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : $\delta = 43.2, 44.7, 45.6, 46.3, 47.2, 47.4, 51.4, 51.8, 51.9, 75.0, 125.7, 126.8, 127.2, 127.6, 128.0, 128.1, 128.8, 128.9, 129.0, 129.3, 129.9, 133.8, 134.4, 135.9, 137.0, 140.6, 141.1, 141.5, 147.4, 172.1, 172.2$.

Υπολ. για $\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{S}$ (604.7) C 73.49% H 5.33% S 5.30%

Βρεθ. C 73.23% H 5.36% S 5.15%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με την *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο-[5.2.1.0^{2,6}]-δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162β (500 mg, 0.95 mmol), *endo*-10-(1-φαινυλαιθυλιδενο)-4-οξατρικυκλο-[5.2.1.0^{2,6}]-δεκ-8-ενε-3,5-διόνης (*endo*-201δ) (500 mg, 1.50 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 6.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμηστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθανόλη (10 mL), καταλυτική ποσότητα θειικού οξέος και βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμηστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc=4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)-μεθάνιο (161β) και ο ινδανικός διεστέρας 202μ- (359 mg, 59%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

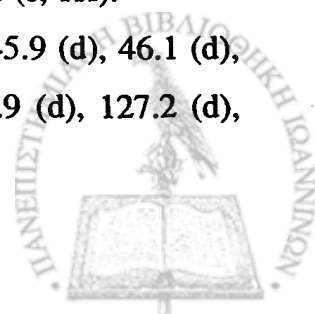


M.p.= 180-181 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 2990 \text{ cm}^{-1}, 2960, 2910, 1725, 1585, 1480, 1430, 1355, 1345, 1300, 1280, 1255, 1210, 1200, 1185, 1155, 1140, 1085, 1060, 1025, 1010, 985, 930, 885, 815, 805, 765$.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 2.37$ (s, 3H), 2.44 (s, 3H), 2.75 (d, $J = 4.7$ Hz, 1H), 2.80 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 3.05 (dd, $J = 3.8, 11.6$ Hz, 1H), 3.17 (dd, $J = 3.8, 7.9$ Hz, 1H), 3.33 (dd, $J = 4.7, 11.6$ Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 3.66 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 3.73 (s, 3H), 4.16 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.15-6.17 (m, 2H), 6.92-6.94 (m, 2H), 6.98-7.02 (m, 2H), 7.05-7.12 (m, 4H), 7.22 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.29-7.33 (m, 5H), 7.56 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 21.4$ (q), 21.6 (q), 43.9 (d), 44.8 (d), 45.9 (d), 46.1 (d), 47.5 (d), 47.7 (d), 51.5 (q), 51.9 (q), 74.9 (d), 125.2 (d), 126.8 (d), 126.9 (d), 127.2 (d),



127.6 (d), 128.4 (d), 128.6 (d), 129.0 (d), 129.2 (d), 130.4 (d), 133.9 (s), 134.0 (s), 135.7 (s), 137.5 (s), 140.3 (s), 141.0 (s), 141.2 (s), 144.0 (s), 144.2 (s), 171.5 (s), 171.6 (s).

Υπολ. για $C_{39}H_{36}O_6S$ (632.8) C 74.03% H 5.73% S 5.07%

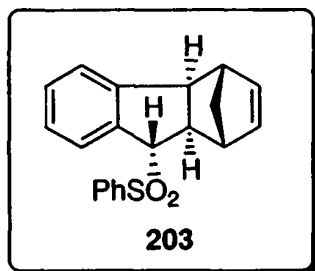
Βρεθ.

C 74.14% H 5.80% S 4.85%

Αποκαρβοξυλίωση του ινδανικού διεστέρα 202a.

Διάλυμα του ινδανικού διεστέρα 202a (220 mg, 0.5 mmol), υδροξειδίου του καλίου (600 mg, 10.7 mmol) σε μεθανόλη (8 mL) βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε νερό (30 mL) και πλένεται με μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL). Η υδατική φάση οξυνίζεται με 10% υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (30 mL) και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (3 x 30 mL). Η οργανική φάση πλένεται με άλμη (50 mL), ξηραίνεται ($MgSO_4$), και ο διαλύτης απομακρύνεται για να δώσει ποσοτικά το αντίστοιχο διοξύ το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει στο επόμενο στάδιο.

Διάλυμα του διοξέος (200 mg, 0.5 mmol), τετραοξικού μόλυβδου (800 mg, 1.8 mmol) σε πυριδίνη (4 mL) θερμαίνεται στους 80-90 °C για 4 h. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με 10% υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (70 mL) και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (3 x 50 mL). Η οργανική φάση πλένεται με άλμη (50 mL), ξηραίνεται ($MgSO_4$), και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Το υπόλειμμα χρωματογραφείται (flash silica gel, CH_2Cl_2) και απομονώνεται άχρωμο λάδι (70 mg, 45%) που ταυτοποιείται ως βενζο[3-(φαινυλοσουλφονυλο)τρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκαδιένιο-4,8] (203).



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3060 cm^{-1} , 2965, 1580, 1475, 1445, 1325, 1305, 1200, 1140, 1130, 1080, 1020, 820.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 0.92 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 1.25 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 2.70-2.71 (m, 2H), 2.77 (s, 1H), 2.81 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.40 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.14-6.19 (m, 2H), 7.06 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.20-7.30 (m, 2H), 7.34-7.38 (m, 2H), 7.49 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 7.51-7.55 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) : δ = 42.5(-), 46.0(+), 48.0(+), 51.3(+), 74.2(+), 124.2(+), 126.9(+), 127.2(+), 128.5(+), 129.3(+), 129.5(+), 133.4(+), 137.1, 137.7(+), 137.8(+), 147.0.

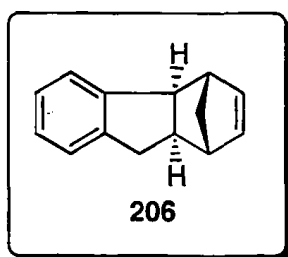
Δημιουργία του βενζοτρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκαδιενίου-2,6 (206).

Σε διάλυμα του ινδανικού διεστέρα 202a (100 mg, 0.23 mmol) σε μεθανόλη (10 mL) προστίθεται Na_2HPO_4 (0.2 g) και αμάλγαμα νατρίου (1.44 g) σε δόσεις. Το μίγμα της

αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 14.5 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL) και πλένεται με άλμη (2 x 50 mL). Η οργανική φάση ξηραίνεται (MgSO₄) και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Απομονώνεται ποσοτικά ο ινδανικός διεστέρας **205** ως άχρωμο λάδι που χρησιμοποιείται ως έχει στο επόμενο στάδιο.

Διάλυμα του ινδανικού διεστέρα **205** (35 mg, 0.12 mmol), υδροξειδίου του καλίου (200 mg, 3.57 mmol) σε μεθανόλη (8 mL) βράζεται για 3 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε νερό (30 mL) και πλένεται με μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL). Η υδατική φάση οξυνίζεται με 10% υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (3 x 30 mL). Η οργανική φάση πλένεται με άλμη (60 mL), ξηραίνεται (MgSO₄), και ο διαλύτης απομακρύνεται για να δώσει ποσοτικά το αντίστοιχο διοξύ το οποίο χρησιμοποιείται ως έχει στο επόμενο στάδιο.

Διάλυμα του διοξέος (30 mg, 0.11 mmol), τετραοξικού μόλυβδου (200 mg, 0.45 mmol) σε πυριδίνη (1 mL) θερμαίνεται στους 80-90 °C για 4 h. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με 10% υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος (40 mL) και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (2 x 40 mL). Η οργανική φάση πλένεται με άλμη (2 x 60 mL), ξηραίνεται (MgSO₄), και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Το υπόλειμμα χρωματογραφείται (flash silica gel, CH₂Cl₂-Πετρ. αιθέρας) και απομονώνεται άχρωμο λάδι (20 mg, 100%) που ταυτοποιείται ως βενζοτρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκαδιένιο-2,6 (**206**).



¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 0.83-0.91 (m, 2H), 2.43-2.50 (m, 1H), 2.57 (dd, *J* = 3.4, 17.1 Hz, 1H), 2.67 (s, 1H), 2.82 (s, 1H), 3.14 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 3.21 (d, *J* = 9.6 Hz, 1H), 6.15 (dd, *J* = 2.9, 5.6 Hz, 1H), 6.23 (dd, *J* = 2.9, 5.6 Hz, 1H), 7.13-7.22 (m, 4H).

¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 29.7, 36.7, 42.1, 48.5, 48.8, 124.2,

124.8, 126.2, 126.5, 128.2, 137.6, 137.8.

Παρασκευή της 4-φαινυλο-1,2,4-τριαζαλινο-3,5-διόνης (PTAD) και 4-μεθυλο-1,2,4-τριαζαλινο-3,5-διόνης (MTAD).⁹⁹

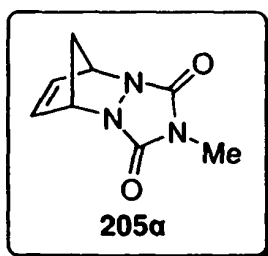
Σε διάλυμα 4-φαινυλοουραζολίου (22 g, 0.124 mol) σε οξικό αιθυλεστέρα (60 mL) προστίθεται στάγδην, υπό αδρανή ατμόσφαιρα, *tert*-βουτυλουποχλωρίδιο (14 mL, 0.115 mol). Μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης, η ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου συνεχίζεται για ακόμη 40 λεπτά. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα κρατώντας τη θερμοκρασία του λουτρού κάτω από τους 40 °C. Το κόκκινο στερεό ξηραίνεται

σε αντλία υψηλού κενού, εξαχνώνεται (17.8 g, 82%) και ταυτοποιείται ως 4-φαινυλο-1,2,4-τριαζαλινο-3,5-διόνη.

Κατά ανάλογο τρόπο παρασκευάζεται και η 4-μεθυλο-1,2,4-τριαζαλινο-3,5-διόνη MTAD (8.58 g, 76%) ξεκινώντας από 4-μεθυλοουραζόλιο (11.5 g, 0.1 mol).

Παρασκευή της 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (205α).⁹⁷

Σε διάλυμα κυκλοπενταδιενίου (510 mg, 7.7 mmol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) στους -10 °C προστίθεται, στάγδην, διάλυμα MTAD (870 mg, 7.7 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (50 mL). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξάτμιστήρα και απομονώνεται υποκίτρινο στερεό (1.21 g, 88%), που ταυτοποιείται ως 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205α).



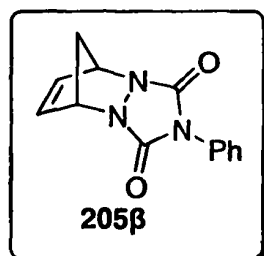
M.p. = 110-111 °C (EtOH) (βιβλ.⁹⁷ 115-116 °C)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.84-1.89 (m, 1H), 2.12-2.17 (m, 1H), 2.89 (s, 3H), 4.97-5.00 (m, 2H), 6.27-6.30 (m, 2H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 25.1, 48.3, 64.3, 131.3, 160.6.

Παρασκευή της 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνης (205β).⁹⁷

Σε διάλυμα κυκλοπενταδιενίου (510 mg, 7.7 mmol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) στους -10 °C προστίθεται, στάγδην, διάλυμα PTAD (1.34 g, 7.7 mmol), σε μεθυλενοχλωρίδιο (50 mL). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξάτμιστήρα και απομονώνεται υποκίτρινο στερεό (1.41 g, 77%), που ταυτοποιείται ως 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205β).



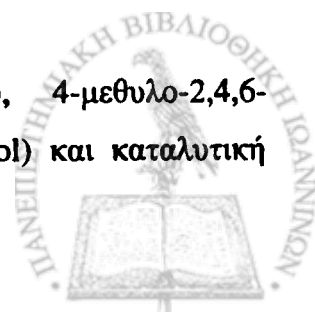
M.p. = 142-143 °C (EtOH) (βιβλ.⁹⁷ 136-137 °C)

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 1.96 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 2.27 (d, J = 9.1 Hz, 1H), 5.14-5.16 (m, 2H), 6.46-6.47 (m, 2H), 7.34-7.44 (m, 5H).

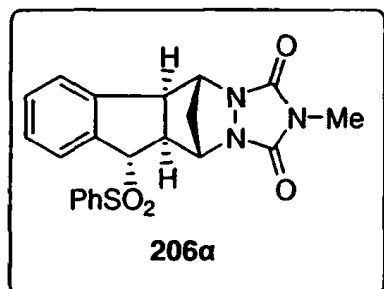
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 48.3, 64.8, 125.7, 128.6, 129.3, 131.5, 131.6, 159.1.

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (400 mg, 0.8 mmol), 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205α) (300 mg, 1.7 mmol) και καταλυτική



ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ σε ακετονιτρίλιο (7 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 6 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (65 mg, 27%), και το τρικυκλικό ουραζόλιο **206a** (176 mg, 54%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 222-223 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm^{-1} , 1775, 1695, 1445, 1395, 1305, 1290, 1255, 1225, 1205, 1195, 1190, 1165, 1155, 1125, 1080, 1040, 1020, 910, 845, 825, 785, 760.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.29 (d, J = 11.7 Hz, 1H),

1.46-1.49 (m, 1H), 3.04 (s, 3H), 3.26 (dd, J = 1.3, 6.2 Hz, 1H), 3.44 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.44 (br. s, 3H), 7.18 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 7.31-7.39 (m, 2H), 7.43-7.46 (m, 2H), 7.57-7.64 (m, 4H).

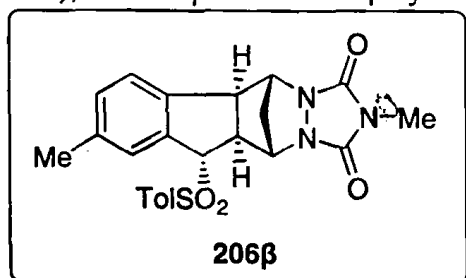
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 25.7 (q), 32.9 (t), 46.4 (d), 51.8 (d), 62.7 (d), 63.5 (d), 72.8 (d), 124.6 (d), 127.2 (d), 128.5 (d), 129.0 (d), 129.2 (d), 130.4 (d), 134.1 (d), 135.2 (s), 135.9 (s), 142.9 (s), 158.3 (s), 158.8 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ (409.5) C 61.60% H 4.68% N 10.26% S 7.83%

Βρεθ. C 61.70% H 4.65% N 10.22% S 7.61%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162β με την 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205a).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (526 mg, 1.0 mmol), 4-μεθυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (**205a**) (371 mg, 2.1 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 3.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161β**) (123 mg, 38%), και το τρικυκλικό ουραζόλιο **206β** (223 mg, 51%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 118-119 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2950 cm^{-1} , 2920, 1770, 1700, 1590, 1490, 1445, 1390, 1210, 1200, 1185, 1145, 1125, 1085, 1045, 1020, 910, 850, 815, 775, 760.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 1.28 (d, J = 11.7 Hz, 1H), 1.45 (d, J = 11.7 Hz, 1H), 2.36 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.03 (s, 3H), 3.20 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 3.40 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 4.33 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 4.39 (d, J = 5.0 Hz, 2H), 7.05 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.24 και 7.47 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.41 (s, 1H).

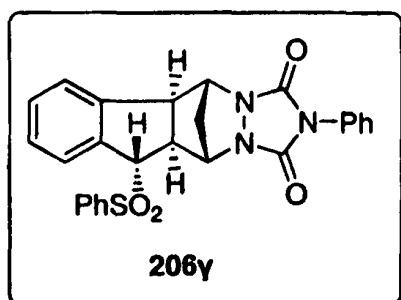
* ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 20.9, 21.3, 25.4, 32.7, 46.5, 51.3, 62.6, 63.5, 72.8, 124.6, 128.1, 129.6, 130.0, 131.7, 133.4, 135.7, 139.1, 140.5, 145.7, 158.9, 159.4.

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ [M^+] : 437.1409

Βρέθ. : 437.1407

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205β).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (320 mg, 0.64 mmol), 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (205β) (300 mg, 1.24 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 14 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (62 mg, 33%), και το τρικυκλικό ουραζόλιο 206γ (128 mg, 42%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 233-234 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3030 cm^{-1} , 2930, 2850, 1745, 1680, 1575, 1475, 1435, 1425, 1380, 1285, 1250, 1235, 1215, 1190, 1180, 1155, 1140, 1115, 1085, 1065, 1050, 1025, 1010, 985, 935, 925, 905, 830, 815, 780, 760.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.36 (d, J = 11.7 Hz, 1H), 1.61 (d, J = 11.7 Hz, 1H), 3.33 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 3.49 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 4.47 (d, J = 2.7 Hz, 1H), 4.55 (d, J = 3.4 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 7.32-7.41 (m, 4H), 7.43-7.49 (m, 5H), 7.58-7.62 (m, 4H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 33.2 (t), 46.4 (d), 51.8 (d), 63.0 (d), 63.8 (d), 72.9 (d), 124.7 (d), 125.3 (d), 127.3 (d), 128.5 (d), 129.0 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 130.4 (d), 131.3 (s), 134.1 (d), 135.2 (s), 135.8 (s), 142.8 (s), 156.6 (s), 157.1 (s).

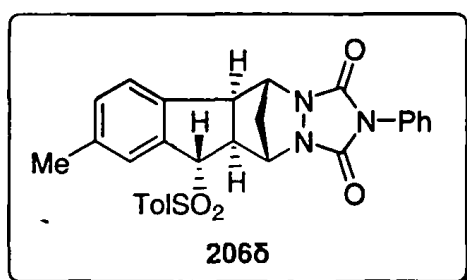
HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$ [M^+] : 471.1253

Βρέθ. : 471.1253



Αντίδραση του Ι-υλιδίου **162β** με την 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (**205β**).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162β** (440 mg, 0.8 mmol), 4-φαινυλο-2,4,6-τριαζατρικυκλο[5.2.1.0^{2,6}]δεκ-8-εν-3,5-διόνη (**205β**) (400 mg, 1.66 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Pd(OAc)₂ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 20 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξάτμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(π-τολουολοσουλφονυλο)-μεθάνιο (**161β**) (117 mg, 45%), και το τρικυκλικό ουραζόλιο **206δ** (181 mg, 43%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p.= 288-290 °C (CHCl₃ – πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm⁻¹, 2900, 1755, 1695, 1585, 1485, 1440, 1390, 1305, 1290, 1280, 1255, 1225, 1215, 1200, 1175, 1135, 1125, 1110, 1080, 1045, 1035, 1020, 1010, 965, 940, 930, 895, 855, 840, 815, 790, 765, 740.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 1.38 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 1.61 (d, *J* = 11.6 Hz, 1H), 2.38 (s, 3H), 2.41 (s, 3H), 3.29 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 3.47 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 4.52 (d, *J* = 15.0 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.37-7.40 (m, 1H), 7.43-7.50 (m, 7H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.3 (q), 21.7 (q), 33.3 (t), 46.8 (d), 51.5 (d), 63.0 (d), 63.9 (d), 72.9 (d), 124.3 (d), 125.4 (d), 127.8 (d), 128.5 (d), 129.2 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 129.7 (d), 131.3 (d), 131.4 (s), 133.0 (s), 135.4 (s), 138.8 (s), 140.0 (s), 145.3 (s), 156.7 (s), 157.2 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για C₂₈H₂₅N₃O₄S [M⁺] : 499.1566

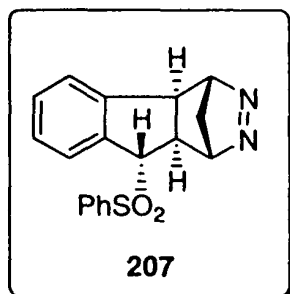
Βρέθ. : 499.1564

Δημιουργία της αζωένωσης **207**.

Διάλυμα τρικυκλικού ουραζολίου **206γ** (150 mg, 0.32 mmol), υδροξειδίου του καλίου (250 mg, 4.46 mmol) σε ισοπροπανόλη (25 mL) βράζεται για 3 h. Αφού το διάλυμα έλθει σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) προστίθεται πάγος (3 g) και το διάλυμα οξυνίζεται ως pH = 2 με 10% υδατικό διάλυμα υδροχλωρικού οξέος. Στη συνέχεια το διάλυμα γίνεται ουδέτερο με 25% διάλυμα αμμωνίας και έπειτα προστίθεται 3M υδατικό διάλυμα



$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ έως $\text{pH} = 3-4$. Μετά από την προσθήκη διαλύματος αμμωνίας 25% (5 mL) το διάλυμα χρωματίστηκε μπλε και εκχυλίστηκε με οξικό αιθυλεστέρα (2 x 35 mL). Η οργανική φάση πλένεται με άλμη (2 x 40 mL) και ξηραίνεται (MgSO_4). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνεται η τρικυκλική αζωένωση **207** (68 mg, 66%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = 191-192 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 3010 \text{ cm}^{-1}$, 2980, 1720, 1625, 1520, 1420, 1325, 1280, 1200, 1160, 1140, 1095, 1035, 850, 770.

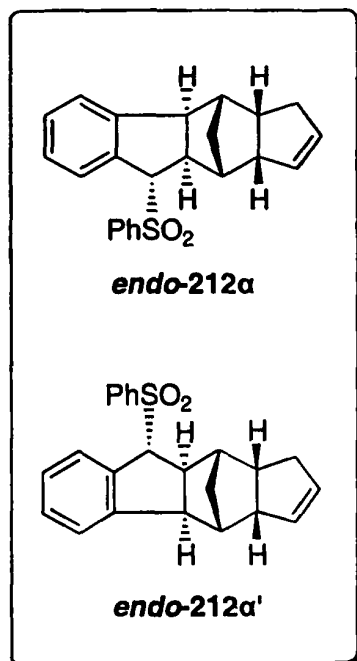
^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.86$ (d, $J = 11.4$ Hz, 1H), 1.09-1.16 (m, 1H), 2.46-2.52 (m, 1H), 2.67 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H), 4.42 (d, $J = 2.3$

Hz, 1H), 5.08-5.10 (m, 2H), 7.09-7.14 (m, 1H), 7.30-7.41 (m, 4H), 7.46-7.48 (m, 1H), 7.50-7.54 (m, 1H), 7.55-7.62 (m, 2H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : $\delta = 35.2$, 40.4, 45.8, 71.6, 80.0, 80.4, 124.6, 127.8, 128.6, 129.2, 129.6, 130.5, 134.3, 136.0, 137.2, 143.2.

Αντίδραση του υλιδίου **162a** με *endo*-δικυκλοπενταδιένιο (*endo*-**211**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), *endo*-δικυκλοπενταδιενίου (*endo*-**211**) (500 mg, 3.7 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 84 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με



χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (95 mg, 32%) και το μίγμα (55:45) των ινδανικών παραγώγων *endo*-**212a** και *endo*-**212a'** (190 mg, 52%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

Για το μίγμα των ινδανίων *endo*-**212a** και *endo*-**212a'**.

M.p. = 158-162 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

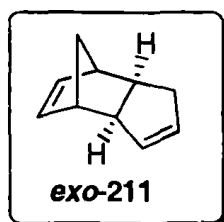
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : $\delta = 0.98$ (dd, $J = 10.3$, 16.1 Hz, 2H), 1.15-1.20 (m, 2H), 1.97 (d, $J = 4.3$ Hz, 1H), 2.07-2.10 (m, 2H), 2.12-2.31 (m, 5H), 2.46-2.62 (m, 3H), 2.68-2.71 (m, 1H), 2.76 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.87 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 2.99-3.10 (m,

2H), 4.29 (d, $J = 2.4$ Hz, 1H), 4.34 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 5.48-5.50 (m, 1H), 5.56-5.58 (m, 1H), 5.69-5.72 (m, 2H), 7.00 (dd, $J = 7.6, 10.6$ Hz, 2H), 7.18-7.29 (m, 4H), 7.38-7.44 (m, 4H), 7.52-7.65 (m, 8H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : $\delta = 32.0$ (-), 32.2 (-), 35.8 (-), 35.9 (-), 40.9 (+), 41.7 (+), 42.2 (+), 43.8 (+), 45.5 (+), 45.7 (+), 46.3 (+), 47.6 (+), 47.7 (+), 49.3 (+), 52.4 (+), 53.0 (+), 75.9 (+), 76.4 (+), 124.1 (+), 124.3 (+), 126.2 (+), 126.3 (+), 126.7 (+), 126.7 (+), 128.5 (+), 129.1 (+), 129.2 (+), 129.4 (+), 129.5 (+), 130.5, 131.1 (+), 131.4 (+), 131.5 (+), 132.0 (+), 133.4 (+), 135.9, 137.0, 137.3, 148.8, 148.8.

Παρασκευή του *exo*-δικυκλοπενταδιένιου (*exo*-211).

Διάλυμα *endo*-δικυκλοπενταδιενίου (*endo*-211) (26.4 g, 0.2 mol) και 48% υδροβρωμίου (43.9 mL, 65.4 g) αναδεύεται στους 75 °C για 14 h. Στο διάλυμα που προκύπτει προστίθεται νερό (300 mL) και εκχυλίζεται με αιθέρα (2 x 100 mL). Η αιθερική στοιβάδα πλένεται με 5% υδατικό διάλυμα όξινου ανθρακικού νατρίου (2 x 100 mL) και ξηραίνεται (MgSO_4). Η περίσσεια του διαλύτη απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Στο υπόλειμμα της αντίδρασης προστίθεται διάλυμα υδροξειδίου του καλίου (33.7 g, 0.84 mol) σε αιθανόλη και το νέο διάλυμα βράζεται για 22 h. Το μίγμα της αντίδρασης αραιώνεται με νερό (300 mL) και εκχυλίζεται με αιθέρα (3 x 100 mL). Η αιθερική στοιβάδα πλένεται με άλμη (2 x 100 mL) και ξηραίνεται (MgSO_4). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα θερμαίνεται στους 200 °C για 30 min. Το *exo*-δικυκλοπενταδιένιο (*exo*-211) αποστάζει υπό κενό ως διαυγές υγρό (16.5 g, 63%).



B.p. = 69-75 °C (16 mmHg) (βιβλ. 123 63 °C/11 Torr)

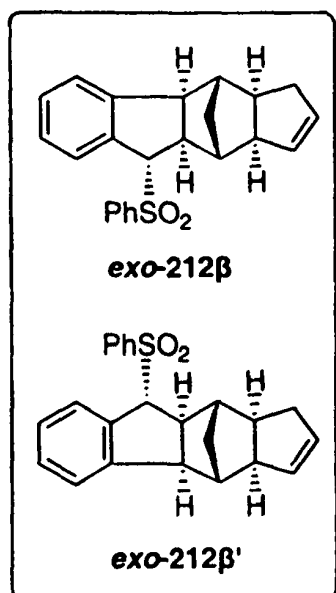
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : $\delta = 1.31$ (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 1.48 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 1.84-1.90 (m, 1H), 2.02-2.20 (m, 2H), 2.43-2.69 (m, 3H), 5.53-5.55 (m, 1H), 5.73-5.74 (m, 1H), 6.02-6.11 (m, 2H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : $\delta = 36.6$ (-), 41.4(-), 41.8(+), 43.6(+), 48.0(+), 54.2(+), 123.3(+), 133.3(+), 137.3(+), 137.5(+).

Αντίδραση του υλιδίου 162α με *exo*-δικυκλοπενταδιένιο (*exo*-211).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), *exo*-δικυκλοπενταδιενίου (*exo*-211) (1.0g, 7.4 mmol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 168 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc

= 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)με-θάνιο (**161α**) (300 mg, 50%) και το και το μίγμα (55:45) των ινδανικών παραγώγων *exo*-**212β** και *exo*-**212β'** (350 mg, 48%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



Για το μίγμα των ινδανίων *exo*-**212β** και *exo*-**212β'**.

M.p. = 140-144 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

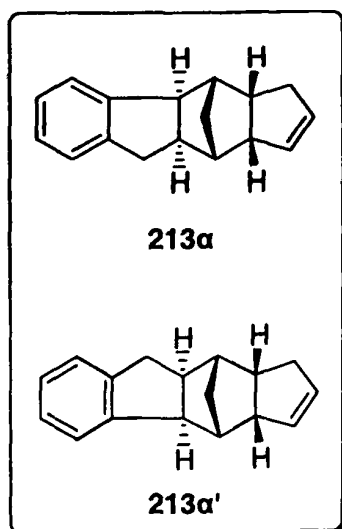
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 0.62 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 0.64 (d, *J* = 1.4 Hz, 1H), 1.09 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 1.11 (t, *J* = 1.4 Hz, 1H), 1.84-1.92 (m, 4H), 1.97 (s, 2H), 2.22-2.30 (m, 2H), 2.55-2.63 (m, 2H), 2.67-2.74 (m, 4H), 2.82 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 2.87 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.37 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 4.38 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 5.41-5.46 (m, 2H), 5.65-5.68 (m, 2H), 7.05 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H),

7.19 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.38-7.43 (m, 6H), 7.54-7.59 (m, 3H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 26.5 (-), 39.1 (-), 39.3 (-), 42.9 (+), 43.5 (+), 46.9 (+), 47.1 (+), 47.5 (+), 47.9 (+), 49.6 (+), 53.1 (+), 53.4 (+), 54.9 (+); 55.5 (+), 76.0 (+), 76.1 (+), 124.5 (+), 124.6 (+), 126.2 (+), 126.9 (+), 128.6 (+), 129.3 (+), 129.6 (+), 131.3 (+), 131.5 (+), 132.5 (+), 132.6 (+), 133.4 (+), 135.8, 135.8, 136.8, 136.8, 147.8, 148.9.

Αποσουλφονοποίηση του μίγματος των ινδανίων *endo*-**212α** και *endo*-**212α'**.

Σε διάλυμα του μίγματος των ινδανίων *endo*-**212α** και *endo*-**212α'** (92 mg, 0.26 mmol) σε μεθανόλη (10 mL) προστίθεται Na₂HPO₄ (0.36 g) και αμάλγαμα νατρίου (2.0 g) σε δόσεις. Το μίγμα της αντίδρασης αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 72 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε



μεθυλενοχλωρίδιο (80 mL) και πλένεται με άλμη (2 x 50 mL). Η οργανική φάση ξηραίνεται (MgSO₄) και ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Απομονώνεται το μίγμα των ινδανίων **213α** και **213α'** (49 mg, 87%) ως άχρωμο λάδι.

Για το μίγμα των ινδανίων **213α** και **213α'**.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.22-1.30 (m, 4H), 2.01 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 2.18 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H), 2.23 (d, *J* = 5.0 Hz, 1H), 2.29-2.46 (m, 6H), 2.50-2.67 (m, 4H), 3.08-3.19 (m, 4H), 3.22-

3.30 (m, 1H), 5.61-5.64 (m, 1H), 5.69-5.74 (m, 3H), 7.08-7.15 (m, 8H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 31.8 (-), 32.2 (-), 35.1 (-), 35.4 (-), 36.5 (+), 38.9 (-), 39.6 (-), 39.7 (+), 41.9 (+), 42.0 (+), 46.1 (+), 46.4 (+), 47.4 (+), 48.3 (+), 48.6 (+), 50.4 (+), 52.9 (+), 53.0 (+), 124.2 (+), 124.3 (+), 124.5 (+), 126.3 (+), 126.4 (+), 131.0 (+), 131.4 (+), 132.6 (+), 132.7 (+), 145.5, 145.6, 147.4.

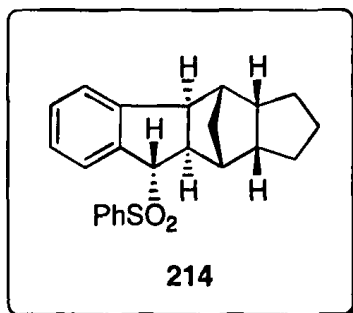
Υδρογόνωση του μίγματος των ινδανίων *endo*-212a και *endo*-212a'.

Σε διάλυμα του μίγματος των ινδανίων *endo*-212a και *endo*-212a' (110 mg, 0.30 mmol) σε οξικό αιθυλεστέρα (20 mL) προστέθηκε καταλυτική ποσότητα Pd/C (περίπου 20 mg). Η υδρογόνωση διεξάχθηκε σε ατμοσφαιρική πίεση καθώς το διάλυμα βρισκόταν υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 24 h. Ο καταλύτης απομακρύνθηκε με διήθηση μέσω silica-gel. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2) και απομονώνεται το ινδανικό παράγωγο 214 (96 mg, 88%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = 168-169 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3010 cm^{-1} , 2970, 1500, 1470, 1325, 1315, 1230, 1190, 1145, 1100, 855, 845, 780, 740.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 0.99 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 1.17-1.21 (m, 1H), 1.39-1.70 (m, 6H), 1.96 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 2.06 (d, J = 4.3 Hz, 1H), 2.32-2.46 (m, 2H), 2.81 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 2.98 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 4.30 (d, J = 2.6 Hz, 1H), 7.01 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 7.19-7.29 (m, 2H), 7.40-7.44 (m, 2H), 7.55-7.64 (m, 4H).



^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 26.6 (t), 26.8 (t), 28.5 (t), 37.3 (t), 42.1 (d), 45.2 (d), 45.6 (d), 47.3 (d), 48.0 (d), 48.3 (d),

76.4 (d), 124.1 (d), 126.3 (d), 126.7 (d), 128.6 (d), 129.2 (d), 129.5 (d), 133.4 (d), 135.9 (s), 137.1 (s), 148.7 (s).

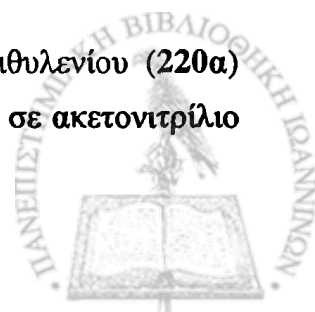
HRMS [CI (NH_3)] Υπολ. για $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$ NH_4^+ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 382.1841

Βρέθ. : 382.1841

9.6. Αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών με τριφαινυλοαιθυλένιο και τετραφαινυλοαιθυλένιο

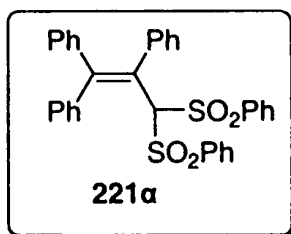
Αντίδραση του υλιδίου 162a με τριφαινυλοαιθυλένιο (220a).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162a (288 mg, 0.58 mmol), τριφαινυλοαιθυλενίου (220a) (400 mg, 1.56 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο



iv (161a) (40 mg, 23%), λευκή κρυσταλλική ένωση (110 mg, 35%) που ταυτοποιείται ως 1-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221a) και λευκή κρυσταλλική ένωση (73 mg, 23%) που ταυτοποιείται ως 1-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζόλιο (222a).

Για το 1-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221a).



M.p. = 206-207 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu} = 3070\text{ cm}^{-1}$, 2920, 1495, 1450, 1330, 1325, 1315, 1225, 1200, 1170, 1155, 1135, 1080, 1035, 1000.

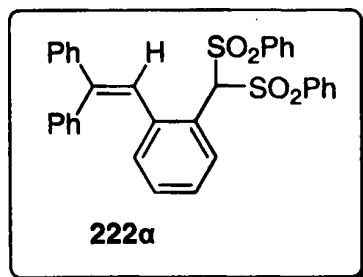
¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 6.39 (s, 1H), 6.93-7.10 (m, 8H), 5-7.52 (m, 10H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 88.7, 126.0, 127.5, 127.9, 128.4, 128.8, 129.3, 129.5, 130.8, 132.2, 134.4, 136.0, 139.9, 141.8, 141.9, 155.4.

Υπολ. για $C_{33}H_{26}O_4S_2$ (550.7) C 71.98% H 4.76% S 11.64%

Βρεθ. C 71.59% H 4.93% S 11.91%

Για το 1-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζόλιο (222a).



M.p. = 136-137 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3090 cm^{-1} , 2950, 1600, 1505, 1455, 1340, 1320, 1165, 1155, 1085, 1025, 1005, 855.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 5.33 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.97 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.12-7.14 (m, 4H), 7.26-7.34 (m, 7H), 7.42-

7.53 (m, 8H), 7.58-7.66 (m, 4H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 88.3 (d), 123.4 (s), 126.7 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.2 (d), 128.6 (d), 128.8 (d), 129.6 (d), 129.7 (d), 129.8 (d), 130.2 (d), 134.4 (d), 137.9 (s), 139.6 (s), 142.8 (s), 144.5 (s).

HRMS [E] Υπολ. για C₃₃H₂₆O₄S₂ [M⁺]: 550.1272

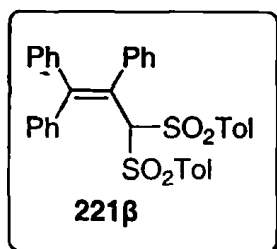
Βρέθ. : 550.1265

Αντίδραση του υλιδίου 162β με τριφαινυλοαιθυλένιο (220α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162β (380 mg, 0.72 mmol), τριφαινυλοαιθυλενίου (220α) (500 mg, 1.9 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 56 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας = 4-1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, βενζαλδεΐδη, τριφαινυλοαιθυλένιο (220α), λευκή κρυσταλλική ένωση (152 mg, 36%) που ταυτοποιείται ως 1-[δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221β) και μίγμα (1:1, 236 mg) του δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθανίου (161β) και 1-[δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζολίου (222β).

Για το 1-[δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221β).

M.p. = 225-226 °C (CHCl_3 – πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2910 cm^{-1} , 1595, 1490, 1445, 1335, 1315, 1300, 1290, 1205, 1185, 1150, 1130, 1075, 1035, 1015, 850, 815.

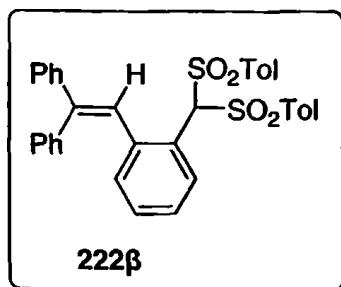
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.35 (s, 6H), 6.33 (s, 1H), 6.94-7.00 (m, 2H), 7.01-7.11 (m, 10H), 7.24 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 7.31-7.33 (m, 2H), 7.39-7.46 (m, 5H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.6 (q), 88.6 (d), 126.0 (s), 127.1 (d), 127.4 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 128.0 (d), 129.0 (d), 129.1 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 130.5 (d), 132.0 (d), 135.8 (s), 136.7 (s), 141.6 (s), 141.7 (s), 144.7 (s), 154.6 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ (578.7) C 72.64% H 5.22% S 11.08%

Βρεθ. C 72.56% H 5.47% S 10.92%

Για το 1-[δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζολίου (222β).



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.41 (s, 6H), 5.33 (s, 1H), 6.88 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 6.90 (s, 1H), 7.12-7.16 (m, 4H), 7.22 και 7.60 (AA'BB' σύστημα, 8H), 7.30-7.34 (m, 7H), 7.65-7.68 (m, 2H).

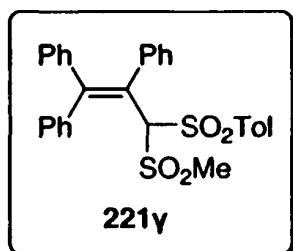
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.7 (q), 88.2 (d), 123.7 (s), 126.8 (d), 127.5 (d), 127.8 (d), 127.9 (d), 128.2 (d), 128.6 (d), 129.3 (d), 129.5 (d), 129.6 (d), 130.1 (d), 135.0 (s), 139.7 (s), 142.8 (s), 144.2 (s), 145.5 (s).



Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162γ με τριφαινυλοαιθυλένιο (220α).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162γ (450 mg, 1.0 mmol), τριφαινυλοαιθυλενίου (220α) (690 mg, 2.7 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 8.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας = 4-1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, βενζαλδεΐδη, τριφαινυλοαιθυλένιο (220α), (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (161γ) (42 mg, 17%), λευκή κρυσταλλική ένωση (195 mg, 39%) που ταυτοποιείται ως 1-[(μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221γ) και λευκή κρυσταλλική ένωση (141 mg, 28%) που ταυτοποιείται ως 1-[(μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζόλιο (222γ).

Για το 1-[(μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]τριφαινυλοαιθυλένιο (221γ).



M.p. = 212-213 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1520 cm^{-1} , 1465, 1350, 1335, 1180, 1160, 1135, 1095, 1040, 980, 825.

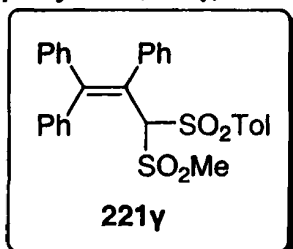
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.36 (s, 3H), 2.39 (d, J = 0.8 Hz, 3H), 5.98 (d, J = 0.8 Hz, 1H), 7.06 (s, 5H), 7.11-7.13 (m, 2H), 7.23-7.29 (m, 6H), 7.43-7.47 (m, 4H), 7.59 (d, J = 6.7 Hz, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.6 (q), 41.6 (q), 88.5 (d), 125.5 (s), 127.1 (d), 127.3 (d), 127.6 (d), 128.1 (d), 128.4 (d), 128.9 (d), 129.2 (d), 129.4 (d), 130.0 (d), 130.1 (d), 131.7 (d), 135.9 (s), 137.3 (s), 140.7 (s), 140.8 (s), 145.2 (s), 159.3 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$ [M^+] : 502.1272

Brέθ. : 502.1272

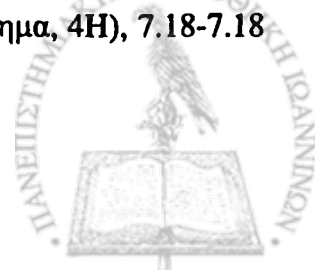
Για το 1-[(μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζόλιο (222γ).



M.p. = 147-148 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} , 3040, 2940, 1600, 1515, 1500, 1450, 1420, 1325, 1160, 1145, 1090, 1035, 1025, 975, 895, 855, 845, 820.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.43 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 5.19 (s, 1H), 6.92 (s, 1H), 6.96 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.10 και 7.50 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.18-7.18 (m, 2H), 7.23 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.29-7.35 (m, 8H).



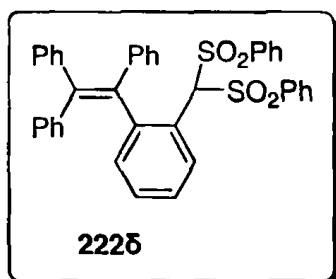
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.8 (q), 43.1 (q), 87.3 (d), 122.7 (s), 126.7 (d), 127.6 (d), 127.8 (d), 127.9 (d), 128.3 (d), 128.7 (d), 129.3 (d), 129.8 (d), 130.2 (d), 130.7 (d), 133.3 (s), 139.8 (s), 142.8 (s), 144.6 (s), 146.0 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{S}_2$ [M^+] : 502.1272

Βρέθ. : 502.1272

Αντίδραση του υλιδίου **162a** με τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (278 mg, 0.56 mmol), τετραφαινυλοαιθυλενίου (**220β**) (500 mg, 1.5 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 1.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, Πετρ. αιθέρας, CH_2Cl_2 –Πετρ. αιθέρας = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, βενζοφαινόνη, τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**), δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (81 mg, 49%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (110 mg, 31%) που ταυτοποιείται ως 1-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-τριφαινυλοβινυλοβενζόλιο (**222δ**).



M.p. = 252-253 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3040 cm^{-1} , 3040 cm^{-1} , 3000, 2980, 1480, 1435, 1320, 1315, 1305, 1190, 1160, 1150, 1125, 1070, 1020, 995, 865.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 5.34 (s, 1H), 6.87-7.03 (m, 9H), 7.08-7.19 (m, 10H), 7.41-7.49 (m, 4H), 7.60-7.73 (m, 6H).

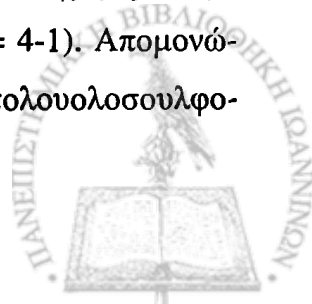
^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 88.3, 123.7, 127.0, 127.2, 128.0, 129.0, 130.1, 131.5, 131.6, 131.9, 134.8, 138.1, 139.9, 142.5, 143.3, 143.5, 143.6, 146.6.

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ [M^+] : 626.1585

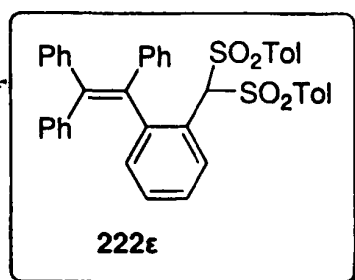
Βρέθ. : 626.1580

Αντίδραση του υλιδίου **162β** με τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162β** (400 mg, 0.76 mmol), τετραφαινυλοαιθυλενίου (**220β**) (680 mg, 2.05 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 10 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, Πετρ. αιθέρας, CH_2Cl_2 –Πετρ. αιθέρας = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, βενζοφαινόνη, τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**), δις(π-τολουόλοσουλφο-



νυλο)μεθάνιο (**161β**) (118 mg, 48%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (130 mg, 26%) που ταυτοποιείται ως 1-[δισ(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-τριφαινυλοβινυλοβενζόλιο (**222ε**).



M.p. = 267-268 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2945cm⁻¹, 1600, 1500, 1450, 1340, 1310, 1300, 1155, 1085, 1065, 1040, 870, 850, 840, 820.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 2.43 (s, 6H), 5.29 (s, 1H), 6.89-6.93 (m, 4H), 6.98-7.03 (m, 5H), 7.07-7.19 (m, 10H), 7.23

και 7.59 (AA'BB' σύστημα, 8H).

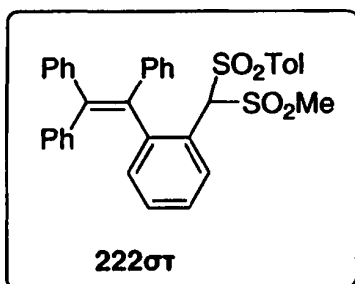
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 21.7 (q), 88.4 (d), 123.8 (s), 126.6 (d), 126.7 (d), 126.8 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 129.3 (d), 129.8 (d), 131.1 (d), 131.2 (d), 131.3 (d), 131.4 (d), 134.9 (s), 139.6 (s), 142.0 (s), 143.0 (s), 143.2 (s), 143.3 (s), 145.5 (s), 146.0 (s).

HRMS [*EI*] Υπολ. για C₄₁H₃₄O₄S₂ [M⁺] : 654.1898

Βρέθ. : 654.1896

Αντίδραση του υλιδίου **162γ** με τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162γ** (350 mg, 0.78 mmol), τετραφαινυλοαιθυλενίου (**220β**) (500 mg, 1.51 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε μεθυλενοχλωρίδιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 10 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, Πετρ. αιθέρας, CH₂Cl₂–Πετρ. αιθέρας = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, βενζοφαινόνη, τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**), (μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161γ**) (121 mg, 63%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (132 mg, 29%) που ταυτοποιείται ως 1-[(μεθυλοσουλφονυλο)(π-τολουολοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-τριφαινυλοβινυλοβενζόλιο (**222στ**).



M.p. = 281-282 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2920cm⁻¹, 1590, 1490, 1440, 1410, 1320, 1145, 1080, 1025, 1015, 970, 860, 815.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 2.43 (s, 3H), 3.30 (s, 3H), 5.21 (s, 1H), 6.96-7.04 (m, 8H), 7.06 και 7.46 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.09-7.17 (m, 9H), 7.21 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H),.

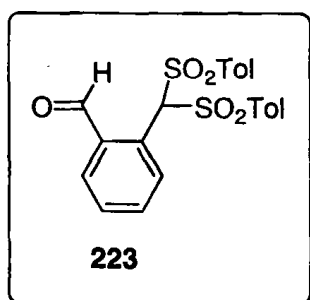
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.8 (q), 43.2 (q), 87.3 (d), 122.7 (s), 126.7 (d), 126.9 (d), 127.6 (d), 127.7 (d), 127.8 (d), 129.3 (d), 130.3 (d), 130.6 (d), 131.2 (d), 131.3 (d), 131.7 (d), 133.0 (s), 139.7 (s), 142.2 (s), 142.9 (s), 143.2 (s), 143.3 (s), 146.0 (s), 146.3 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{S}_2$ [M^+] : 578.1585

Βρέθ. : 578.1581

Οξονόλυση του μίγματος του δις(π-τολουλοσουλφονυλο)μεθανίου (161β) και του 1-[δις(π-τολουλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζολίου (222β).

Σε διάλυμα του μίγματος του δις(π-τολουλοσουλφονυλο)μεθανίου (161β) και του 1-[δις(π-τολουλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-(2,2-διφαινυλοβινυλο)βενζολίου (222β) (1:1, 236 mg) σε μεθυλενοχλωρίδιο (2 mL) και μεθανόλη (σταγόνες) που ψύχεται στους -78°C , αφέθηκε να περάσει αέριο όζον για 3 h. Το διάλυμα αφήνεται να έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, διμεθυλοσουλφίδιο (300 μL) προστίθεται και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 17 ώρες (μέχρι αρνητική αντίδραση υπεροξειδίων). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα, το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL), πλένεται με νερό (2 x 20 mL) και η οργανική φάση ξηραίνεται (MgSO_4). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται δις(π-τολουλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161β), βενζοφαινόνη (9 mg, 24%) και η κετόνη 223 (69 mg, 76%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.



M.p. = $82-83^\circ\text{C}$ (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2940 cm^{-1} , 1670, 1605, 1345, 1310, 1285, 1160, 1085, 1020, 945, 935, 875, 820.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.42 (s, 3H), 2.43 (s, 3H), 5.49 (s, 1H), 7.24-7.28 (m, 5H), 7.49 (t, J = 7.7 Hz, 1H), 7.60-7.68 (m, 5H), 7.75-7.79 (m, 1H), 10.01 (s, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.7 (q), 88.2 (d), 128.4 (d), 129.6 (d), 129.7 (d), 129.8 (d), 129.9 (d), 130.1 (d), 134.8 (s), 136.9 (s), 138.9 (s), 146.1 (s), 191.4 (d).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$ [M^+] : 428.0752

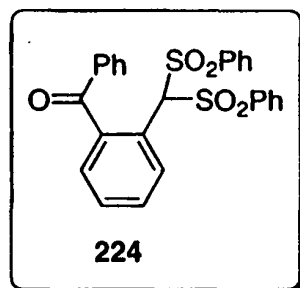
Βρέθ. : 428.0755



Οξονόλυση του προϊόντος παρεμβολής 1-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-τριφαινυλοβινυλοβενζόλιο (222δ).

Σε διάλυμα του 1-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-2-τριφαινυλοβινυλοβενζολίου (222δ) (30 mg, 48 μmol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (2 mL) και μεθανόλη (σταγόνες), που ψύχεται στους $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, αφέθηκε να περάσει αέριο όζον για 3 h. Το διάλυμα αφήνεται να έλθει σε θερμοκρασία δωματίου, διμεθυλοσουλφίδιο (300 μL) προστέθηκε και το μίγμα αναδεύτηκε σε θερμοκρασία δωματίου για 17 ώρες (μέχρι αρνητικής αντίδρασης υπεροξειδίου). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαλύεται σε μεθυλενοχλωρίδιο (30 mL), πλένεται με νερό (2 x 20 mL), και η οργανική φάση ξηραίνεται (MgSO_4). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (silica gel, CH_2Cl_2). Απομονώνονται βενζοφαινόνη (7 mg, 21%) και η κετόνη **224** (16 mg, 70%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

M.p. = $139\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2995 cm^{-1} , 1680, 1485, 1355, 1335, 1320, 1305, 1195, 1165, 1095, 1075, 965, 950, 895.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 5.53 (s, 1H), 7.45–7.53 (m, 7H), 7.58–7.74 (m, 7H), 7.75–7.83 (m, 5H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 88.1 (d), 128.8 (d), 129.3 (d),

130.0 (d), 130.4 (d), 133.3 (d), 135.2 (s), 137.2 (s), 138.0 (s), 139.4 (s), 196.4 (s).

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$ [M^+] : 476.0752

Βρέθ. : 476.0746

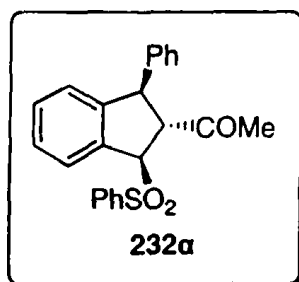
9.7. Αντιδράσεις του δισ(φαινυλοσουλφονυλο)ιωδο υλιδίου με χαλκόνες και φλαβόνες

Αντίδραση του I-υλιδίου **162a** με την *trans*-βενζυλιδενοακετόνη (**226a**).

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), *trans*-βενζυλιδενοακετόνης (**226a**) (350 mg, 2.40 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1–0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) για 108 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 –Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, *trans*-βενζυλιδενοακετόνη **226a**, βενζαλδεΐδη, δισ(φαινυλο-



σουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (190 mg, 64%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (67 mg, 18%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-ακετυλο-3-φαινυλοινδάνιο (**232a**).



M.p. = 115-116 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 2940 cm⁻¹, 1760, 1470, 1390, 1375, 1335, 1310, 1245, 1230, 1205, 1180, 1150, 1105, 1095, 1040, 1015, 830, 780, 745.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 1.98 (s, 3H), 3.76 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 4.25 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 5.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 7.4 Hz, 1H), 6.93-6.95 (m, 2H), 7.25- 7.33 (m, 5H), 7.50-7.53 (m, 2H), 7.64-7.69 (m, 2H), 7.82-7.84 (m, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 30.3 (q), 54.3 (d), 61.9 (d), 70.4 (d), 125.4 (d), 126.0 (d), 127.5 (d), 128.0 (d), 128.3 (d), 129.0 (d), 129.2 (d), 129.5 (d), 129.8 (d), 133.5 (s), 134.0 (d), 137.1 (s), 142.9 (s), 145.9 (s), 205.3 (s).

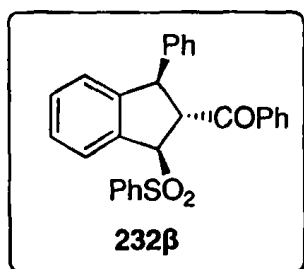
HRMS [CI (NH₃)] Υπολ. για C₂₃H₂₀O₃S NH₄⁺ [M+NH₄]⁺ : 394.1477

Βρέθ.

: 394.1481

Αντίδραση του I-υλιδίου **162a** με την χαλκόνη **226β**.

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (500 mg, 1.0 mmol), χαλκόνης **226β** (500 mg, 2.40 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 62 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-πετρ. αιθέρας 1:1, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, χαλκόνη **226β**, βενζαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (132 mg, 44%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (220 mg, 52%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-βενζοϋλο-3-φαινυλοινδάνιο (**232β**).



M.p. = 150-151 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm⁻¹, 3030, 2940, 2920, 1675, 1665, 1595, 1575, 1495, 1480, 1445, 1360, 1340, 1305, 1245, 1240, 1205, 1165, 1145, 1085, 1040, 1000, 980, 965, 885, 870, 785, 760.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 4.22 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 4.54-4.58 (m, 1H), 5.76 (d, *J* = 7.1 Hz, 1H), 6.83 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 6.85-6.88 (m, 2H), 7.17-7.25 (m, 5H), 7.28- 7.38 (m, 6H), 7.42-7.48 (m, 2H), 7.77-7.80 (m, 2H), 7.82 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H).



^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 56.4 (d), 57.1 (d), 71.5 (d), 125.5 (d), 126.1 (d), 127.5 (d), 128.1 (d), 128.2 (d), 128.6 (d), 128.8 (d), 129.0 (d), 129.1 (d), 129.8 (d), 133.4 (d), 133.8 (d), 133.9 (s), 135.5 (s), 137.3 (s), 142.4 (s), 146.1 (s), 198.4 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{S}$ (438.5) C 76.69% H 5.06% S 7.31%

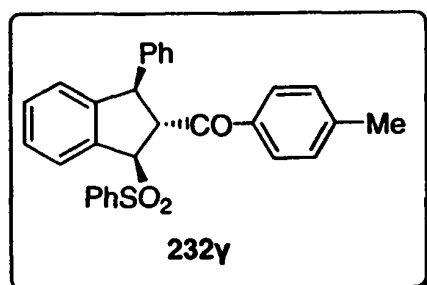
Βρέθ. C 76.22% H 5.40% S 7.21%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την 4'-μεθυλοχαλκόνη 226γ.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (187 mg, 0.37 mmol), 4'-μεθυλοχαλκόνης 226γ (200 mg, 0.90 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (5 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 18 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4'-μεθυλοχαλκόνη 226γ, βενζαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (43 mg, 38%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (92 mg, 54%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(4'-μεθυλοβενζοΐλο)-3-φαινυλινδάνιο (232γ).

M.p. = 127-129 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3130 cm^{-1} , 3100, 1710, 1640, 1505, 1470, 1435, 1325, 1265, 1200, 1165, 1100, 1015, 935, 905, 840, 775.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.21 (s, 3H), 4.10 (d, J = 7.7 Hz, 1H), 4.41-4.45 (m, 1H), 5.65 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.71 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 6.76 και 6.88 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.07-7.26 (m, 10H), 7.66-7.72 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.5 (q), 56.3 (d), 56.9 (d), 71.5 (d), 125.5 (d), 126.0 (d), 127.4 (d), 128.0 (d), 128.6 (d), 128.7 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 129.1 (d), 129.2 (d), 129.7 (d), 130.5 (d), 133.0 (s), 134.0 (s), 137.3 (s), 142.5 (s), 142.6 (s), 144.4 (s), 146.2 (s), 197.8 (s).

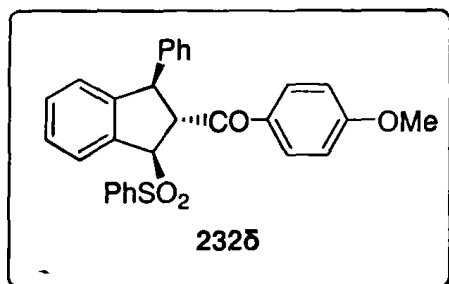
HRMS [$\text{CI}(\text{NH}_3)$] Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S NH}_4^+$ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 470.1790

Βρέθ. : 470.1787



Αντίδραση του I-υλιδίου 162a με την 4'-μεθοξυχαλκόνη 226δ.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162a (436 mg, 0.87 mmol), 4'-μεθοξυχαλκόνης 226δ (500 mg, 2.10 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 132 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4'-μεθοξυχαλκόνη 226δ, βενζαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161a) (98 mg, 38%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (201 mg, 49%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(4'-μεθοξυβενζοΐλο)-3-φαινυλοινδάνιο (232δ).



M.p. = 149-150 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1715 cm^{-1} , 1635, 1610, 1540, 1515, 1475, 1440, 1365, 1330, 1275, 1260, 1235, 1195, 1160, 1130, 1100, 1030, 1005, 890, 860, 845, 775.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 3.80 (s, 3H), 4.21 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 4.46-4.53 (m, 1H), 5.76 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 6.66 (d, J = 9.0 Hz, 2H), 6.81-6.91 (m, 3H), 7.16-7.51 (m, 10H), 7.76-7.84 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 55.3 (+), 56.3 (+), 56.6 (+), 71.4 (+), 113.6, 125.8 (+), 126.3 (+), 127.7 (+), 128.3 (+), 128.8, 129.0 (+), 129.1 (+), 129.3 (+), 129.5 (+), 130.0 (+), 131.6 (+), 134.1 (+), 134.4, 137.7, 143.0, 146.6, 164.4, 197.3.

HRMS [EI] Υπολ. για $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{O}_6\text{S}$ [M^+] : 468.1395

Βρέθ. : 468.1395

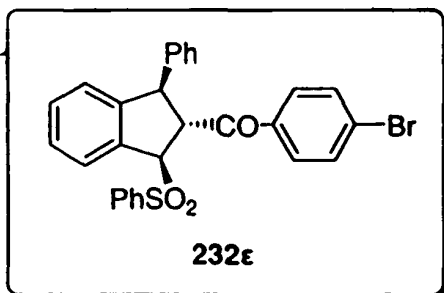
Αντίδραση του I-υλιδίου 162a με την 4'-βρωμοχαλκόνη 226ε.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162a (500 mg, 1.0 mmol), 4'-βρωμοχαλκόνης 226ε (690 mg, 2.40 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 22 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4'-βρωμοχαλκόνη 226ε, βενζαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161a) (110 mg, 37%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (228 mg, 44%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(4'-βρωμοβενζοΐλο)-3-φαινυλοινδάνιο (232ε).

M.p. = 174-175 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm^{-1} , 1585, 1485, 1450, 1395, 1310, 1285, 1240, 1145, 1090, 1070, 1005, 990, 885, 875, 815, 765.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 4.20 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 4.46-4.50 (m, 1H), 5.74 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.82 (d, J = 7.4 Hz, 1H), 6.85-6.87 (m, 2H), 7.16 (d, J = 8.6 Hz, 2H), 7.20-7.38 (m, 9H), 7.49 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.76-7.81 (m, 3H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 56.2 (d), 57.2 (d), 71.4 (d), 125.5 (d), 125.9 (d), 127.6 (d), 128.1 (d), 128.5 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 129.1 (d), 129.8 (s), 130.2 (d), 131.3 (d), 133.7 (s), 133.9 (d), 134.1 (s), 137.1 (s), 142.2 (s), 145.8 (s), 197.3 (s).

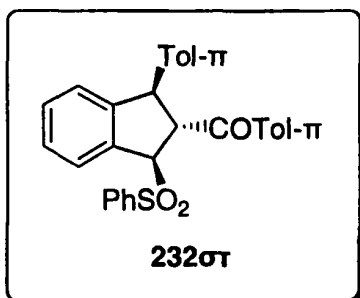
Υπολ. για $\text{C}_{28}\text{H}_{21}\text{BrO}_3\text{S}$ (517.4) C 64.99% H 4.09% S 6.20%

Βρεθ. C 64.65% H 4.33% S 6.19%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την 4,4'-διμεθυλοχαλκόνη 226στ.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), 4,4'-διμεθυλοχαλκόνη 226στ (566 mg, 2.40 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 72 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4,4'-διμεθυλοχαλκόνη 226στ, 4-μεθυλοβενζαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (92 mg, 31%), λευκή κρυσταλλική ένωση (131 mg, 28%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(4'-μεθυλοβενζοΐλο)-3-τολουολοϊνδάνιο (232στ) και το προϊόν διάσπασης 247 (154 mg, 36%) ως λευκή κρυσταλλική ένωση.

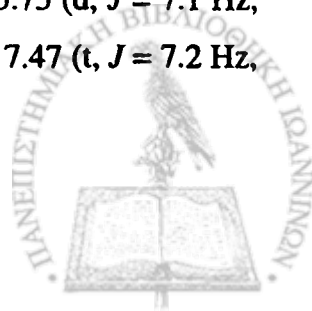
Για το *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(4'-μεθυλοβενζοΐλο)-3-π-τολουολοϊνδάνιο (232στ).



M.p. = 116-117 °C (CHCl_3 - Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1705 cm^{-1} , 1640, 1475, 1340, 1330, 1320, 1305, 1270, 1200, 1170, 1150, 1100, 845, 790, 770.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 2.32 (s, 3H), 2.33 (s, 3H), 4.17 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 4.49 (t, J = 7.1 Hz, 1H), 5.75 (d, J = 7.1 Hz, 1H), 6.74 (d, J = 7.9 Hz, 2H), 7.00 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.22-7.36 (m, 6H), 7.47 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.75-7.82 (m, 3H).

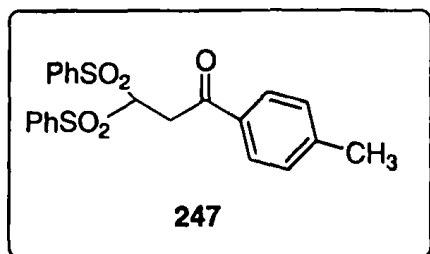


^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 20.7 (+), 21.3 (+), 55.9 (+), 56.8 (+), 71.5 (+), 125.6 (+), 126.3 (+), 128.2 (+), 128.9 (+), 129.2 (+), 129.3 (+), 129.4 (+), 129.5 (+), 129.7 (+), 130.0 (+), 133.4, 134.1 (+), 134.2, 137.4, 137.7, 140.0, 144.8, 146.9, 198.8.

HRMS [$\text{CI}(\text{NH}_3)$] Υπολ. για $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_3\text{S NH}_4^+$ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 484.1946

Βρέθ. : 484.1941

Για το προϊόν διάσπασης **247**:



M.p. = 173-174 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm^{-1} , 1610, 1450, 1410, 1360, 1335, 1325, 1295, 1235, 1215, 1195, 1185, 1155, 1140, 1080, 975, 815, 765.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.42 (s, 3H), 3.89 (d, J = 5.7 Hz, 2H), 5.69 (t, J = 5.7 Hz, 1H), 7.28 και 7.82 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.49-7.53 (m, 4H), 7.63-7.68 (m, 2H), 7.88-7.91 (m, 4H).

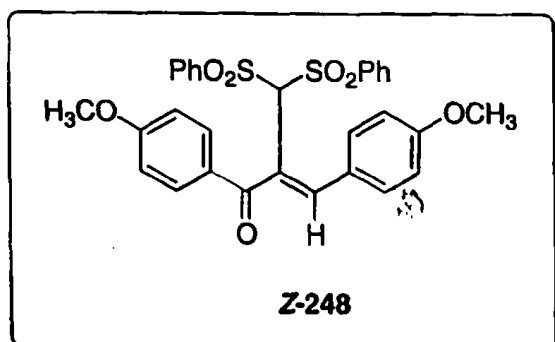
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 21.7 (q), 33.8 (t), 78.7 (d), 128.4 (d), 129.2 (d), 129.3 (d), 129.5 (d), 132.7 (s), 134.5 (d), 138.1 (s), 145.1 (s), 192.2 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{S}_2$ (517.4) C 61.66% H 4.70% S 14.96%

Βρέθ. C 61.71% H 4.88% S 14.85%

Αντίδραση του I-υλιδίου **162a** με την 4,4'-διμεθοξυλοχαλκόνη **226ζ**.

Αιώρημα του I-υλιδίου **162a** (400 mg, 0.8 mmol), 4,4'-διμεθοξυλοχαλκόνη **226ζ** (500 mg, 1.87 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 84 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 –Πετρ. αιθέρας 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4,4'-διμεθοξυλοχαλκόνη **226στ**, ανισαλδεΐδη, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161a**) (127 mg, 53%), λευκή κρυσταλλική ένωση (152 mg, 34%) που ταυτοποιείται ως α-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-4,4'-διμεθοξυλοχαλκόνη (**Z-248**).



Μ.p. = 179-181 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1625 cm^{-1} , 1595, 1530, 1465, 1350,

1330, 1275, 1185, 1175, 1160, 1090, 1040, 770.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 3.70 (s, 3H), 3.72 (s, 3H), 5.74 (s, 1H), 6.58 και 6.87 (AA'BB' σύστημα, 4H), 6.62 και 7.95 (AA'BB' σύστημα, 4H), 7.50-7.72 (m, 8H), 7.94 (s, 2H), 8.08 (s, 1H).

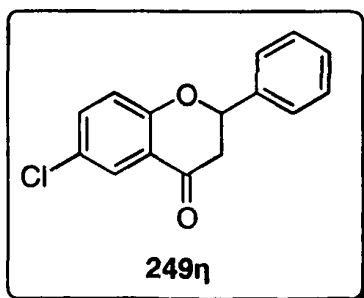
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 55.1, 55.2, 83.5, 113.6, 113.8, 121.3, 127.3, 128.6, 129.3, 130.1, 132.1, 132.7, 134.9, 138.9, 144.9, 161.9, 163.9, 195.4.

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την 2'-υδροξύ-4'-χλωροχαλκόνη 226η.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (321 mg, 0.64 mmol), 2'-υδροξύ-4'-χλωροχαλκόνης 226η (400 mg, 1.55 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (5:1) ακετονιτριλίου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 16 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 —Πετρ. αιθέρας = 1:1, CH_2Cl_2). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 2'-υδροξύ-4'-χλωροχαλκόνη 226η, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (110 mg, 58%), λευκή κρυσταλλική ένωση (107 mg, 59%) που ταυτοποιείται ως 6-χλωροφλαβανόνη 249η και λευκή κρυσταλλική ένωση (68 mg, 22%) που ταυτοποιείται ως *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(2'-υδροξύ-5'-χλωροβενζοϋλο)-3-φαινυλοινδάνιο (232η).

Για την 6-χλωροφλαβανόνη 249η.

M.p. = 98-99 °C (CHCl_3 – πετρ. αιθέρας) (βιβλ.¹²⁴ 97 °C)



IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1715 cm^{-1} , 1630, 1600, 1495, 1450, 1420, 1405, 1375, 1340, 1295, 1240, 1230, 1200, 1150, 1080, 1000, 930, 915, 880, 840, 780, 775.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 2.91 (dd, J = 3.0, 17.0 Hz, 1H), 3.08 (dd, J = 13.2 Hz, 17.0 Hz, 1H), 5.47 (dd, J = 3.0, 13.2

Hz, 1H), 7.02 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.38-7.49 (m, 6H), 7.89 (d, J = 2.6 Hz, 1H).

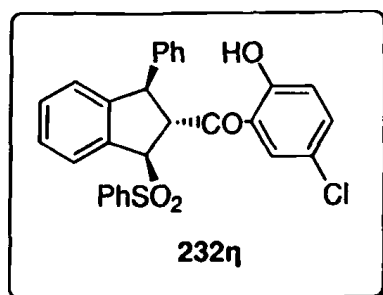
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 44.2 (t), 79.8 (d), 119.8 (d), 121.7 (s), 126.1 (d), 126.3 (d), 127.1 (s), 128.8 (d), 128.9 (d), 135.9 (d), 138.2 (s), 159.9 (s), 190.7 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_2$ (258.7) C 69.64% H 4.29%

Βρεθ. C 69.50% H 4.61%



Για το *trans,trans*-1-φαινυλοσουλφονυλο-2-(2'-υδροξυ-5'-χλωροβενζοΐλο)-3-φαινυλοινδάνιο (232η).



M.p. = 176-177 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3130 cm⁻¹, 3090, 1665, 1495, 1430, 1420, 1345, 1335, 1320, 1305, 1260, 1250, 1235, 1195, 1175, 1100, 1040, 995, 930, 910, 850, 770.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 4.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H),

4.40 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H), 5.75 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 6.48 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 6.79-6.92 (m, 4H), 7.27-7.55 (m, 9H), 7.78 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.88 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H).

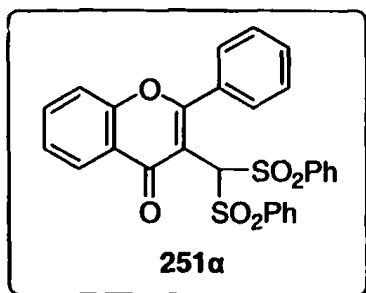
¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 56.6 (+), 57.4 (+), 71.0 (+), 119.2, 119.9 (+), 123.8, 125.9 (+), 126.3 (+), 128.5 (+), 128.7 (+), 128.8 (+), 129.5 (+), 130.3 (+), 130.4 (+), 134.0, 134.4 (+), 137.2 (+), 137.3, 141.8, 145.8, 161.9, 203.6.

Υπολ. για C₂₈H₂₁ClO₄S (489) C 68.78% H 4.33% S 6.56%

Βρεθ. C 68.91% H 4.48% S 6.18%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με την φλαβόνη 233α.

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (343 mg, 0.69 mmol), φλαβόνης 233α (400 mg, 1.8 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 40 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, φλαβόνη 233α, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (82 mg, 40%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (153 mg, 42%) που ταυτοποιείται ως 3-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]φλαβόνη (251α).



M.p. = 214-215 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹, 1640, 1580, 1480, 1465, 1400, 1365, 1355, 1325, 1245, 1230, 1200, 1180, 1160, 1130, 1090, 920, 760.

¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) : δ = 5.61 (s, 1H), 7.38-7.76 (m,

14H), 7.87-7.91 (m, 4H), 8.00 (dd, *J* = 1.4, 8.0 Hz, 1H).

¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) : δ = 87.7 (+), 112.2, 118.1 (+), 123.4, 126.2 (+), 126.6 (+), 129.0 (+), 129.4 (+), 130.0 (+), 131.5, 131.7 (+), 134.6 (+), 134.8 (+), 140.4, 156.0, 169.4, 175.0.

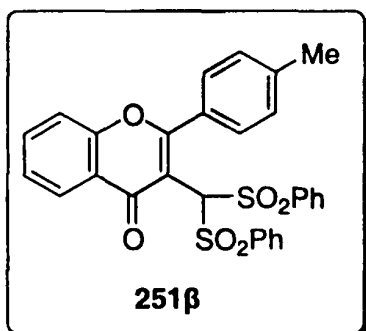


Υπολ. για $C_{28}H_{20}O_6S_2$ (516.6) C 65.10% H 3.90% S 12.41%

Βρεθ. C 65.06% H 4.25% S 11.91%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 4'-μεθυλοφλαβόνη 233β.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (260 mg, 0.5 mmol), 4'-μεθυλοφλαβόνης 233β (295 mg, 1.25 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $Rh_2(OAc)_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4'-μεθυλοφλαβόνη 233β, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (47 mg, 30%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (183 mg, 66%) που ταυτοποιείται ως 3-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-4'-μεθυλοφλαβόνη 251β.



M.p. = 233-234 °C ($CHCl_3$ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3070 cm^{-1} , 2920, 1645, 1615, 1595, 1585, 1565, 1505, 1465, 1445, 1385, 1345, 1335, 1320, 1310, 1230, 1190, 1155, 1135, 1110, 1075, 1025, 910, 855, 825, 785, 760.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) : δ = 2.42 (s, 3H), 5.66 (s, 1H), 7.28 (d, J = 7.8 Hz, 2H), 7.37-7.49 (m, 8H), 7.61 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 7.66- 7.70 (m, 1H), 7.88-7.91 (m, 4H), 7.88 (dd, J = 1.4, 7.9 Hz, 1H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$) : δ = 21.5 (q), 87.8 (d), 117.8 (d), 123.0 (s), 125.8 (d), 126.2 (d), 128.3 (d), 128.5 (d), 128.6 (d), 129.6 (d), 129.7 (d), 134.1 (d), 134.3 (d), 140.0 (s), 141.9 (s), 155.4 (s), 169.1 (s), 174.3 (s).

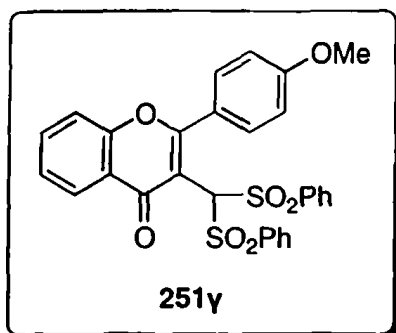
Υπολ. για $C_{29}H_{22}O_6S_2$ (530.6) C 65.65% H 4.18% S 12.08%

Βρεθ. C 65.31% H 4.30% S 11.93%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 4'-μεθοξυφλαβόνη 233γ.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (395 mg, 0.8 mmol), 4'-μεθοξυφλαβόνης 233γ (500 mg, 2.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $Rh_2(OAc)_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 4'-μεθοξυφλαβόνη 233γ, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (86 mg, 37%) και λευκή

κρυσταλλική ένωση (237 mg, 55%) που ταυτοποιείται ως 3-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-4'-μεθοξυφλαβόνη (251γ).



M.p. = 254-255 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1680 cm⁻¹, 1635, 1625, 1600, 1580, 1525, 1485, 1465, 1440, 1400, 1350, 1325, 1275, 1240, 1230, 1190, 1170, 1155, 1120, 1090, 1030, 1005, 930, 850, 770.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 3.87 (s, 3H), 5.70 (s, 1H), 6.97 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 7.37-7.46 (m, 6H), 7.55 (d, J = 8.7

Hz, 2H), 7.62 (t, J = 7.4 Hz, 2H), 7.66- 7.70 (m, 1H), 7.90 (d, J = 7.3 Hz, 4H), 7.98 (dd, J = 1.5, 8.0 Hz, 1H).

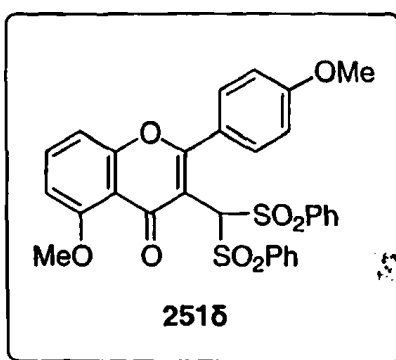
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 55.5 (q), 88.0 (d), 111.6 (s), 114.4 (d), 117.7 (d), 123.0 (s), 123.3 (s), 125.7 (d), 126.2 (d), 128.6 (d), 129.7 (d), 130.4 (d), 134.1 (d), 134.2 (d), 140.1 (s), 155.4 (s), 161.9 (s), 168.9 (s), 174.4 (s).

Υπολ. για C₂₉H₂₂O₇S₂ (546.6) C 63.72% H 4.06% S 11.73%

Βρεθ. C 63.39% H 4.01% S 11.97%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 5,4'-διμεθοξυφλαβόνη 233δ.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (373 mg, 0.75 mmol), 5,4'-διμεθοξυφλαβόνης 233δ (550 mg, 1.95 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε μίγμα (1:1) ακετονιτρίλιου και μεθυλενοχλωριδίου (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 12 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 5,4'-διμεθοξυφλαβόνη 233δ, δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (62 mg, 28%) και υποκίτρινη κρυσταλλική ένωση (274 mg, 64%) που ταυτοποιείται ως 3-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-5,4'-διμεθοξυφλαβόνη (251δ).



M.p. = 93-94 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1685 cm⁻¹, 1640, 1630, 1600, 1540, 1495, 1465, 1405, 1365, 1340, 1300, 1270, 1250, 1190, 1175, 1160, 1140, 1090, 1025, 950, 855, 810, 805, 765.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 3.85 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 5.61 (s, 1H), 6.78 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 6.95 (d, J = 8.6 Hz,

3H), 7.42 (t, J = 7.7 Hz, 4H), 7.51-7.61 (m, 5H), 7.89 (d, J = 7.6 Hz, 4H).



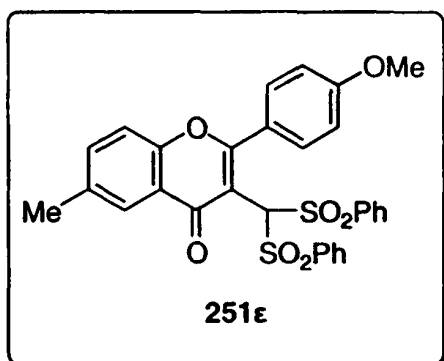
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 55.3 (q), 56.2 (q), 87.8 (d), 107.1 (d), 109.4 (d), 113.7 (s), 114.4 (d), 123.3 (s), 128.6 (d), 129.7 (d), 130.3 (d), 133.9 (d), 134.3 (d), 140.4 (s), 157.4 (s), 159.9 (s), 161.8 (s), 166.8 (s), 173.5 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_8\text{S}_2$ (576.6) C 62.49% H 4.20% S 11.12%

Βρεθ. C 62.71% H 4.15% S 11.53%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 6-μεθυλο-4'-μεθοξυφλαβόνη 233ε.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (360 mg, 0.72 mmol), 6-μεθυλο-4'-μεθοξυφλαβόνης 233ε (500 mg, 1.88 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε μίγμα (1:3) ακετονιτρίλιου και μεθυλενοχλωριδίου (20 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 12 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμηστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 -EtOAc = 20:1, 10:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 6-μεθυλο-4'-μεθοξυφλαβόνη 233ε, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (45 mg, 21%) και κίτρινη κρυσταλλική ένωση (222 mg, 55%) που ταυτοποιείται ως 3-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-6-μεθυλο-4'-μεθοξυφλαβόνη (251ε)



M.p. = 255-256 °C (CHCl_3 – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1690 cm^{-1} , 1650, 1640, 1605, 1590, 1530, 1510, 1470, 1390, 1355, 1325, 1305, 1275, 1260, 1240, 1225, 1195, 1175, 1160, 1120, 1090, 1030, 1010, 855, 830, 820, 770.

^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) : δ = 2.43 (s, 3H), 3.87 (s, 3H), 5.70 (s, 1H), 6.97 (d, J = 8.8 Hz, 1H), 7.33 (d, J = 8.5 Hz, 3H), 7.41-7.66 (m, 9H), 7.77-7.78 (m, 1H), 7.87-7.91 (m, 4H).

^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) : δ = 20.6, 55.4, 88.2, 111.6, 114.6, 117.8, 123.0, 123.7, 125.8, 128.9, 130.1, 130.8, 134.5, 135.9, 136.2, 140.5, 154.3, 162.3, 169.3, 175.2.

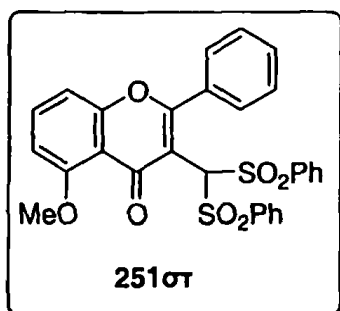
Υπολ. για $\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_7\text{S}_2$ (560.6) C 64.27% H 4.31% S 11.44%

Βρεθ. C 63.82% H 4.51% S 11.19%

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 5-μεθοξυφλαβόνη 233στ.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (220 mg, 0.44 mmol), 5-μεθοξυφλαβόνης 233στ (290 mg, 1.15 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) $\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 48 h. Ο διαλύτης

απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-EtOAc = 10:1, 4:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 5-μεθοξυφλαβόνη 233στ, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (36 mg, 27%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (132 mg, 55%) που ταυτοποιείται ως 3-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-5-μεθοξυφλαβόνη (251στ).



M.p. = 232-233 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 1695 cm⁻¹, 1650, 1635, 1605, 1500, 1485, 1470, 1455, 1405, 1370, 1355, 1345, 1330, 1300, 1285, 1250, 1215, 1175, 1160, 1140, 1105, 1090, 945, 815, 805, 775, 765.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 3.85 (s, 3H), 5.53 (s, 1H), 6.80 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.40-7.61 (m, 12H),

7.87 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H).

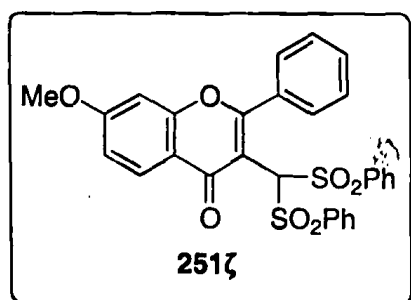
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 56.2 (q), 87.5 (d), 107.2 (d), 109.4 (d), 113.1 (s), 113.8 (s), 128.6 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 129.6 (d), 131.1 (d), 131.2 (d), 133.9 (d), 134.4 (d), 140.4 (s), 157.4 (s), 160.0 (s), 166.8 (s), 173.4 (s).

Υπολ. για C₂₉H₂₂O₇S₂ (546.6) C 63.72% H 4.06% S 11.73%

Βρεθ. C 63.62% H 3.99% S 12.03%

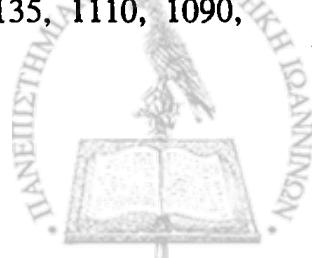
Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με την 7-μεθοξυφλαβόνη 233ζ.

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (395 mg, 0.8 mmol), 7-μεθοξυφλαβόνης 233ζ (500 mg, 2.0 mmol) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ σε ακετονιτρίλιο (10 mL) αναδεύεται σε θερμοκρασία δωματίου (περίπου 20 °C) για 24 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂-EtOAc = 20:1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, 7-μεθοξυφλαβόνη 233ζ, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (51 mg, 22%) και λευκή κρυσταλλική ένωση (256 mg, 59%) που ταυτοποιείται ως 3-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-7-μεθοξυφλαβόνη 251ζ.



M.p. = 251-252 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3140 cm⁻¹, 3000, 1685, 1655, 1635, 1595, 1530, 1520, 1470, 1460, 1410, 1380, 1370, 1355, 1300, 1280, 1255, 1215, 1200, 1175, 1165, 1135, 1110, 1090, 1025, 990, 970, 960, 920, 880, 800, 760.



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 3.89 (s, 3H), 5.58 (s, 1H), 6.84 (d, J = 2.3 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 2.3, 8.9 Hz, 1H), 7.42-7.56 (m, 7H), 7.59-7.63 (m, 4H), 7.88-7.90 (m, 5H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) : δ = 55.9 (q), 87.8 (d), 100.2 (d), 112.0 (s), 115.1 (d), 117.0 (s), 127.7 (d), 128.6 (d), 128.7 (d), 129.0 (d), 129.8 (d), 131.3 (d), 134.1 (d), 140.2 (s), 157.3 (s),

164.6 (s), 168.4 (s), 173.6 (s).

Υπολ. για $\text{C}_{29}\text{H}_{22}\text{O}_7\text{S}_2$ (546.6) C 63.72% H 4.06% S 11.73%

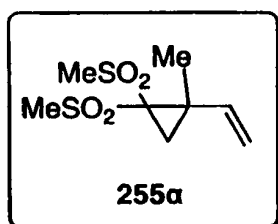
Βρεθ. C 63.92% H 3.96% S 12.01%

9.8. Αντιδράσεις των δις(σουλφονυλο)ωδο υλιδίων με διένια και N-υποκατεστημένα πυρρόλια.

Αντίδραση του I-υλιδίου 162δ με το 2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο (254α).

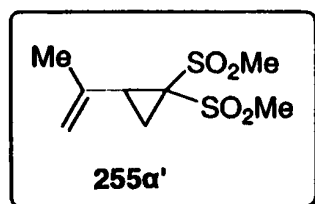
Αιώρημα του I-υλιδίου 162δ (500 mg, 1.3 mmol), και του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (254α) (500 mg, 7.3 mmol) σε ακετονιτρίλιο (10 mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 1 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc : 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(μεθυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161δ) (140 mg, 61%), και το μίγμα (1:1) των κυκλοπροπανίων 255α και 255α' (120 mg, 38%) ως καφέ λάδι.

Για το κυκλοπροπάνιο 255α.



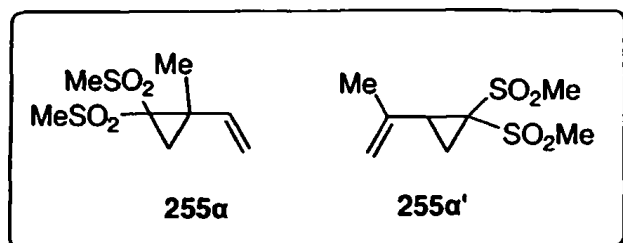
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) : δ = 1.79 (s, 3H), 2.04 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 2.26 (d, J = 6.4 Hz, 1H), 3.16 (s, 3H), 3.20 (s, 3H), 5.35 (d, J = 10.7 Hz, 1H), 5.38 (d, J = 17.2 Hz, 1H), 6.18 (dd, J = 10.7, 17.3 Hz, 1H).

Για το κυκλοπροπάνιο 255α'.



^1H NMR (400MHz, CDCl_3) : δ = 1.81-1.83 (m, 1H), 1.86 (t, J = 0.8 Hz, 3H), 2.22 (dd, J = 6.1, 9.1 Hz, 1H), 3.01-3.06 (m, 1H), 3.13 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 5.01-5.02 (m, 1H), 5.17-5.18 (m, 1H).

Για το μίγμα (1:1) των κυκλοπροπανίων **255α** και **255α'**:

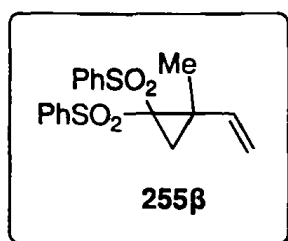


^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) : δ = 16.1 (t), 18.3 (q), 22.9 (q), 25.5 (t), 32.4 (+), 37.5 (s), 41.1 (q), 42.0 (q), 42.6 (q), 44.6 (q), 60.9 (s), 66.3 (s), 118.2 (t), 119.6 (t), 134.5 (s), 138.3 (d).

Αντίδραση του Ι-υλιδίου **162α** με το 2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο (**254α**).

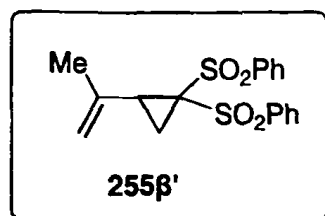
Αιώρημα του Ι-υλιδίου **162α** (1.0 g, 2.0 mmol), και του 2-μεθυλο-1,3-βουταδιενίου (**254α**) (1.5 g, 22 mmol) σε ακετονιτρίλιο (10 mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 1.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (**161α**) (100 mg, 18%), και το μίγμα (3.7:1) των κυκλοπροπανίων **255β** και **255β'** (350 mg, 48%) ως καφέ λάδι.

Για το κυκλοπροπάνιο **255β**.



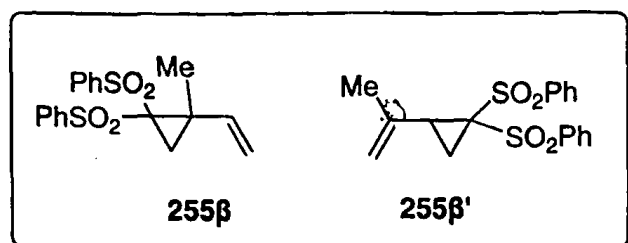
^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 1.49 (s, 3H), 2.52 (AB σύστημα, J = 6.4, 35.7 Hz, 2H), 5.07-5.14 (m, 3H), 7.43-7.65 (m, 6H), 7.93-8.05 (m, 4H).

Για το κυκλοπροπάνιο **255β'**.



^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 1.27 (d, J = 5.6 Hz, 1H), 1.39 (s, 3H), 2.18 (dd, J = 5.6, 10.0 Hz, 2H), 2.98 (t, J = 10.0 Hz, 1H), 6.00 (AB σύστημα, J = 10.5, 17.4 Hz, 2H), 7.43-7.65 (m, 6H), 7.93-8.05 (m, 4H).

Για το μίγμα (1:3.7) των κυκλοπροπανίων **255β** και **255β'**:

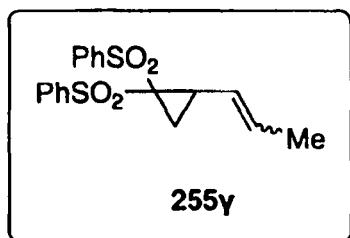


^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 19.1, 19.7, 22.7, 28.5, 35.6, 38.1, 64.0, 68.8, 116.6, 118.6, 128.5, 128.6, 128.7, 129.6, 133.5, 133.9, 134.1, 137.2, 141.7, 142.3.



Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με το πιπερυλένιο 254β.

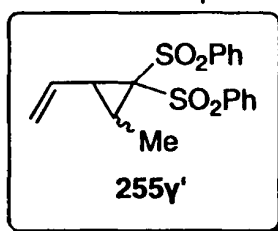
Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), και του πιπερυλενίου 254β (1 mL) σε ακετονιτρίλιο (10 mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 1.6 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc : 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (100 mg, 18%), και το μίγμα (1:3) των κυκλοπροπανίων 255γ και 255γ' (340 mg, 47%) ως καφέ λάδι.



Για το κυκλοπροπάνιο 255γ.

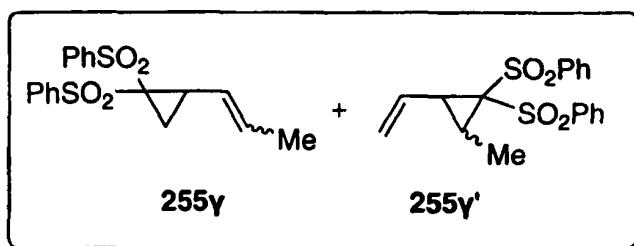
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 1.49 (d, *J* = 6.9 Hz, 3H), 2.01-2.07 (m, 2H), 2.25-2.31 (m, 1H), 5.43-5.57 (m, 1H), 5.69-5.75 (m, 1H) 7.46-7.67 (m, 6H), 7.90-8.03 (m, 4H).

Για το κυκλοπροπάνιο 255γ'.



¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 1.67 (major, d, *J* = 6.4 Hz, 3H), 2.25-2.31 (m, 1H), 3.17-3.48 (m, 1H), 5.43-5.57 (m, 2H), 5.69-5.75 (m, 1H) 7.46-7.67 (m, 6H), 7.90-8.03 (m, 4H).

Για το μίγμα (1:3) των κυκλοπροπανίων 255γ και 255γ'.

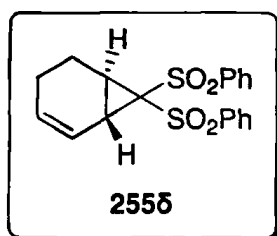


¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 13.1, 18.1, 20.2, 21.0, 27.2, 31.9, 63.3, 64.0, 122.7, 123.3, 128.7, 129.1, 129.4, 129.5, 132.6, 133.4, 133.9, 134.1, 139.2, 139.3.

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με το 1,3-κυκλοεξαδιένιο (254γ).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), και του 1,3-κυκλοεξαδιενίου (254γ) (1 mL) σε ακετονιτρίλιο (10 mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 1.5 h. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (200 mg, 34%) και κίτρινη κρυσταλλική ένωση (350 mg, 47%) που ταυτοποιείται ως 7,7-δις(φαινυλοσουλφονυλο)δικυκλο[4.1.0]επτένιο-2 (255δ).





M.p. = 148-149 °C (CHCl₃ – Πετρ. αιθέρας)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3040 cm⁻¹, 3010, 2900, 1570, 1460, 1430, 1320, 1310, 1235, 1140, 1090, 1065, 935, 870, 830, 815, 750, 720.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) : δ = 2.08-2.18 (m, 2H), 2.23-2.30 (m, 1H), 2.57-2.64 (m, 1H), 2.69-2.73 (m, 1H), 2.91-2.94 (m, 1H), 5.49-5.52 (m, 1H), 6.09-6.12 (m, 1H), 7.50-7.54 (m, 2H), 7.55-7.59 (m, 2H), 7.61-7.64 (m, 1H), 7.66-7.69 (m, 1H), 7.99-8.01 (m, 2H), 8.04-8.06 (m, 2H).

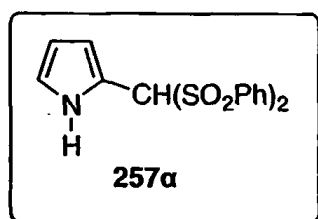
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 13.8 (t), 20.6 (t), 24.7 (d), 27.2 (d), 68.8 (s), 115.5 (d), 128.3 (d), 128.7 (d), 129.1 (d), 129.4 (d), 133.7 (d), 133.8 (d), 134.2 (d), 139.9 (s), 141.6 (s).

Υπολ. για C₁₉H₁₈O₄S₂ (374.5) C 60.94% H 4.84% S 17.12%

Βρεθ. C 60.85% H 4.95% S 16.78%

Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με πυρρόλιο (256α).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (500 mg, 1.0 mmol), πυρρολίου (256α) (1 mL) και καταλυτική ποσότητα (0.1-0.2 mol%) Rh₂(OAc)₄ θερμαίνεται στους 80 °C για 5 min. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (151 mg, 51%) και βιολετί στερεό (119 mg, 33%) που ταυτοποιείται ως 2-[δισ(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]πυρρόλιο (257α).



M.p. = 154-155 °C (EtOH)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3440 cm⁻¹, 3100, 2980, 1460, 1345, 1330, 1290, 1175, 1130, 1095, 1080, 1040, 1000, 845, 790, 780, 765, 740.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ = 5.50 (s, 1H), 5.77-5.78 (m, 1H), 5.99 (dd, *J* = 2.7, 6.2 Hz, 1H), 6.91 (dd, *J* = 2.7, 4.1 Hz, 1H), 7.43-7.47 (m, 4H), 7.59-7.63 (m, 2H), 7.70 (dd, *J* = 1.3, 8.5 Hz, 4H), 9.27 (s, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) : δ = 82.0 (d), 109.3 (d), 113.3 (s), 115.9 (d), 122.0 (d), 128.9 (d), 129.0 (d), 134.5 (d), 138.1 (s).

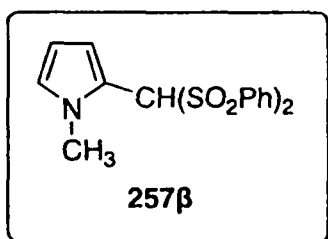
Υπολ. για C₁₇H₁₅NO₄S₂ (361.4) C 56.49% H 4.18% N 3.88% S 17.74%

Βρεθ. C 56.26% H 4.24% N 3.91% S 17.44%



Αντίδραση του I-υλιδίου 162α με N-μεθυλοπυρρόλιο (256β).

Αιώρημα του I-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), N-μεθυλοπυρρόλιου (256β) (2 mL) σε ακετονιτρίλιο (10mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 1.4 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH₂Cl₂, CH₂Cl₂-EtOAc : 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (80 mg, 13%) και καφέ στερεό (400 mg, 53%) που ταυτοποιείται ως 2-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-N-μεθυλοπυρρόλιο (257β).



M.p. = 144-148 °C (EtOH)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3050 cm⁻¹, 2970, 2900, 1580, 1475, 1445, 1370, 1320, 1240, 1150, 1080, 1040, 1000, 835, 780, 750.

¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 3.09 (s, 3H), 5.57 (s, 1H), 6.00-6.03 (m, 1H), 6.34-6.36 (m, 1H), 6.48-6.49 (m, 1H), 7.39-7.53 (m, 4H), 7.56-7.66 (m, 2H), 7.69-7.79 (m, 4H).

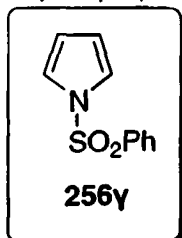
¹³C NMR (63 MHz, CDCl₃) : δ = 33.3, 80.6, 108.2, 114.9, 125.6, 128.6, 129.3, 130.3, 134.7, 137.6.

HRMS [C] (NH₃) Υπολ. για C₁₈H₁₇NO₄S₂ NH₄⁺ [M+NH₄]⁺ : 393.0943

Βρέθ. : 393.0940

Παρασκευή του N-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιου (256γ).

Σε διάλυμα υδροξειδίου του νατρίου (17.3 g, 0.43 mol), καλά λειοτριμένο, σε μεθυλενοχλωρίδιο (100 mL) προστίθεται διάλυμα του πυρρόλιου (9.7 g, 0.14 mol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (20 mL). Το διάλυμα ψύχεται στους 0 °C και προστίθεται, στάγδην, διάλυμα φαινυλοσουλφονυλοχλωριδίου (30.5 g, 0.17 mol) σε μεθυλενοχλωρίδιο (20 mL). Το μίγμα της αντίδρασης αφήνεται υπό ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου για 16 h. Νερό (300 mL) προστίθεται και εκχυλίζεται με μεθυλενοχλωρίδιο (3 x 40 mL). Η οργανική φάση πλένεται με νερό (50 mL) και ξηραίνεται (Na₂SO₄). Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και απομονώνονται λευκοί κρύσταλλοι (14.2 g, 48%) που ταυτοποιούνται ως N-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιο (256γ).



M.p. = 85-87 °C (MeOH) (βιβλ.¹¹⁹ 87-88 °C)

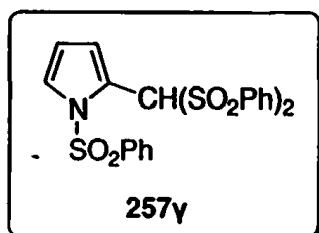
¹H NMR (250 MHz, CDCl₃) : δ = 6.30 (s, 2H), 7.18 (s, 2H), 7.46-7.52 (m, 2H), 7.56-7.62 (m, 1H), 7.86 (d, J = 7.7 Hz, 2H).



^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 113.7, 120.7, 126.7, 129.3, 133.8, 138.9.

Αντίδραση του Ι-υλιδίου 162α με Ν-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιο (256γ).

Αιώρημα του Ι-υλιδίου 162α (1.0 g, 2.0 mmol), Ν-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιου (256γ) (1.65 g, 8.0 mmol) σε ακετονιτρίλιο (10mL) ακτινοβολείται (400W, medium pressure, Hg lamp) για 6 ώρες. Ο διαλύτης απομακρύνεται στον περιστροφικό εξατμιστήρα και το υπόλειμμα διαχωρίζεται με χρωματογραφία στήλης (flash silica gel, CH_2Cl_2 , CH_2Cl_2 -EtOAc = 4-1). Απομονώνονται ιωδοβενζόλιο, Ν-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιο (256γ), δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθάνιο (161α) (50 mg, 8%) και λευκοί κρύσταλλοι (800 mg, 79%) που ταυτοποιούνται ως 2-[δις(φαινυλοσουλφονυλο)μεθυλο]-Ν-φαινυλοσουλφονυλοπυρρόλιο (257γ).



M.p. = 140-141 °C (EtOH)

IR [KBr]: $\tilde{\nu}$ = 3120 cm^{-1} , 3100, 3060, 2930, 1580, 1445, 1370, 1340, 1325, 1310, 1290, 1195, 1185, 1170, 1145, 1100, 1080, 1060, 1010, 1000, 840, 800, 780.

^1H NMR (250 MHz, CDCl_3) : δ = 6.33 (t, J = 3.3 Hz, 1H), 6.93 (d, J = 1.5 Hz, 1H), 6.95 (s, 1H), 7.13 (dd, J = 3.3, 1.5 Hz, 1H), 7.46-7.54 (m, 6H), 7.58-7.70 (m, 3H), 7.77-7.83 (m, 6H).

^{13}C NMR (63 MHz, CDCl_3) : δ = 78.7, 112.9, 118.2, 120.9, 126.0, 126.9, 128.9, 129.4, 129.6, 134.4, 134.6, 137.8, 138.4.

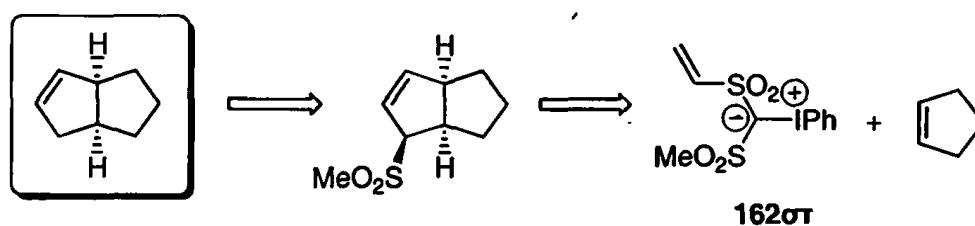
HRMS [$\text{CI}(\text{NH}_3)$] **Υπολ. για** $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_6\text{S}_3\text{NH}_4^+$ [$\text{M}+\text{NH}_4$] $^+$: 519.0718

Βρέθ. : 519.0721

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

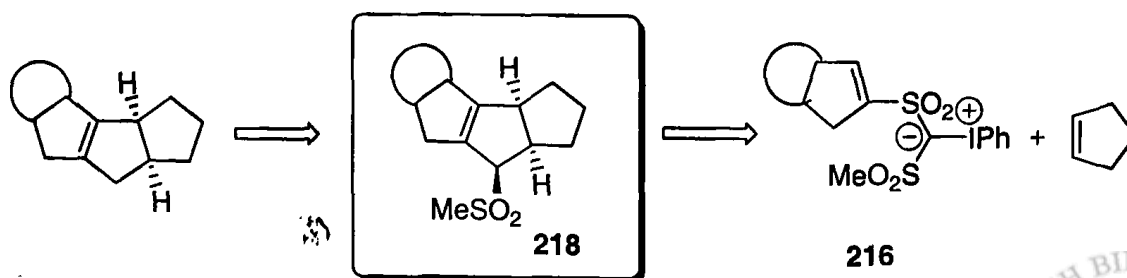
Από όσα αναπτύχθηκαν σε αυτή τη διατριβή φαίνεται ότι οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων των β-δισουλφονών **162** παρουσιάζουν ενδιαφέρον τόσο μηχανιστικά όσο και συνθετικά.

Σαν μελλοντική συνέχεια της διατριβής αυτής θα μπορούσε να είναι η δημιουργία του (βινυλοσουλφονυλο)(μεθυλοσουλφονυλο)ιωδο υλιδίου **162στ** η αντίδραση του οποίου με κυκλοπεντένιο ακολουθούμενη από απομάκρυνση της μεθυλοσουλφονικής ομάδας, θα μπορούσε να οδηγήσει διαστερεοεκλεκτικά, σε ένα πενταλένιο σε δύο απλά στάδια (Σχήμα 117).



Σχήμα 117

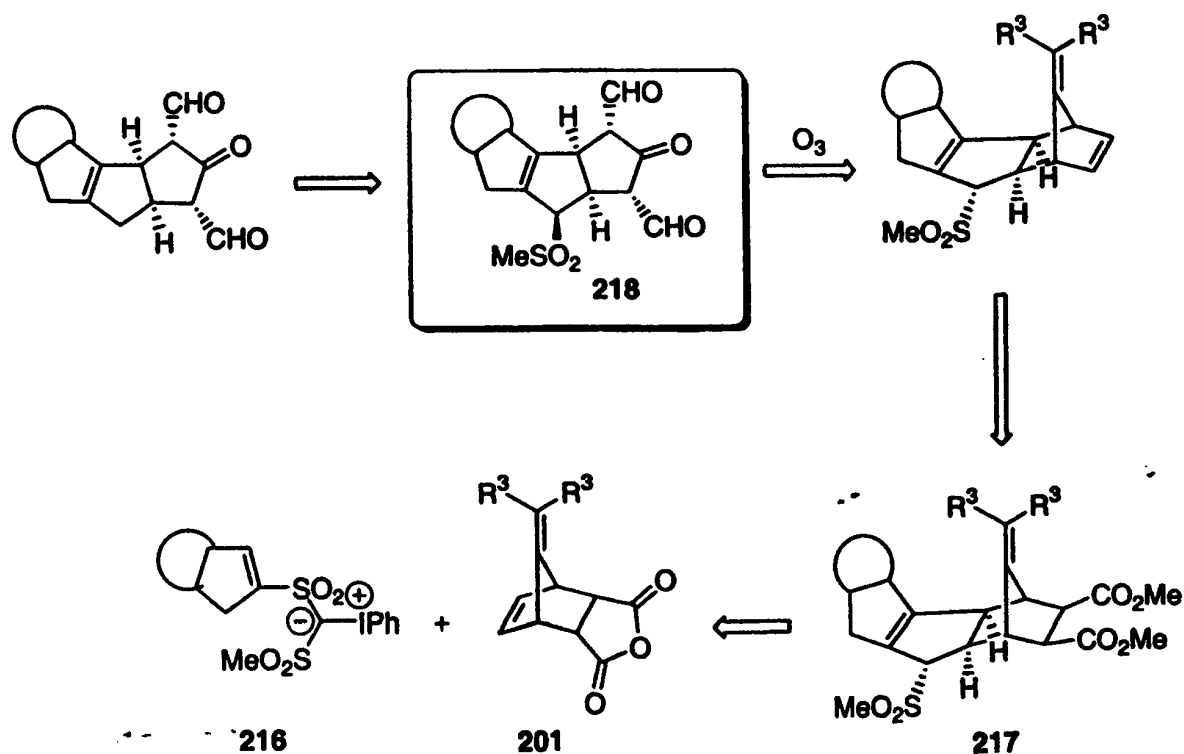
Αν αυτή η αντίδραση είναι επιτυχής, τότε η δημιουργία ενός υλιδίου της μορφής **216**, θα δώσει τη δυνατότητα διαστερεοεκλεκτικής σύνθεσης ενώσεων με πολλούς συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους, σε δύο απλά βήματα. Για παράδειγμα, η αντίδραση ενός τέτοιου υλιδίου με το κυκλοπεντένιο θα οδηγούσε στο τρικινανικό παράγωγο **218**, με ελεγχόμενα τρία ασύμμετρα άτομα άνθρακα (Σχήμα 143). Δεδομένου ότι η σουλφονυλο ομάδα μπορεί εύκολα να απομακρυνθεί ή να αντικατασταθεί τότε η αντίδραση αυτή θα αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για τη σύνθεση συμπυκνωμένων κυκλοπεντανικών δακτύλιων.



Σχήμα 118



Επίσης, η αντίδραση ενός τέτοιου υλιδίου με έναν νορβονυλενικό ανυδρίτη, π.χ. ο **201γ**, θα οδηγούσε στην ένωση **217**, απ' όπου με απομάκρυνση της φαινυλοσουλφονικής ομάδας και οζονόλυση θα μπορούσε να δημιουργηθεί ένα τρικινανικό παράγωγο **218α**, με ελεγχόμενα πέντε ασύμμετρα άτομα άνθρακα και με χρήσιμους συνθετικά υποκαταστάτες όπως είναι η σουλφονυλο ομάδα, η κετο ομάδα και η φορμυλο ομάδα (Σχήμα 118).



Σχήμα 118

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα ιωδο υλίδια των β-δισουλφονών **162** αποτελούν μια τάξη ενώσεων του υπερσθενούς ιωδίου με μηχανιστικό και συνθετικό ενδιαφέρον. Παρά το γεγονός ότι τα ιωδο υλίδια έχουν χαρακτηριστεί γενικά ως πηγές καρβενίων (ή καρβеноειδών) τα αποτελέσματα της διατριβής αυτής δείχνουν ότι κάτι τέτοιο πιθανά δεν ισχύει.

Οι αντιδράσεις των υλιδίων **162α-γ** με τα άκυκλα *cis*- και *trans*-αλκένια **188** οδήγησαν *regio*- και διαστεροεκλεκτικά στα ινδανικά παράγωγα **189** με τους τρεις υποκαταστάστες του ινδανικού δακτύλιου να βρίσκονται με *trans,trans* στερεοχημεία.

Ανάλογα, η αντίδραση των υλιδίων **162α,β** με τα κυκλικά αλκένια **197** είχε ως αποτέλεσμα τη δημιουργία των ινδανικών παραγώγων **198** με τους τρεις υποκαταστάστες του ινδανικού δακτύλιου να βρίσκονται σε *cis,cis* στερεοχημεία. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η αντίδραση του υλιδίου **162α** με το κυκλοπεντένιο (**197α**), όπου έπειτα από την απομάκρυνση της φαινυλοσουλφονυλο ομάδας δημιουργείται το ινδάνιο **199**, μια ένωση που περιέχει δύο συμπυκνωμένους κυκλοπεντανικούς δακτύλιους.

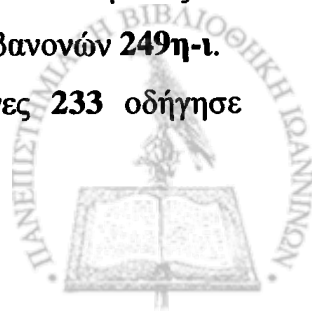
Όμοια, οι αντιδράσεις των υλιδίων **162α-γ** με το νορβονυλένιο **186**, τους νορβονυνενικούς ανυδρίτες **201** και τις δικυκλικές ουραζόλες **208** οδήγησαν διαστεροεκλεκτικά στα *trans,cis*-ινδανικά παράγωγα **187**, **202** και **210**.

Η δημιουργία των προϊόντων αυτών μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ενός μηχανισμού όπου αρχικά λαμβάνει χώρα η ηλεκτρονιόφιλη προσβολή του υλιδίου στο διπλό δεσμό του υποστρώματος. Στη συνέχεια πυρηνόφιλη προσβολή από το δις(σουλφονυλο)καρβαγιονικό κέντρο στην ο-θέση της αρυλοσουλφονυλο ομάδας των υλιδίων **162α-γ** ακολουθούμενη από κυκλοποίηση με ταυτόχρονη απόσπαση ιωδοβενζολίου και διοξειδίου του θείου οδηγεί στα αντίστοιχα ινδανικά παράγωγα.

Οι αντιδράσεις των ιωδο υλιδίων **162α-γ** με τριφαινυλοαιθυλένιο (**220α**) και τετραφαινυλοαιθυλένιο (**220β**) οδήγησαν στα αντίστοιχα προϊόντα παρεμβολής **221** και **222**.

Οι αντιδράσεις του υλιδίου **162α** με τις χαλκόνες **226α-στ** οδήγησαν στα ινδανικά παράγωγα **232α-στ**. Η αντίδραση του με την 4,4'-διμεθυλοχαλκόνη **226στ** εκτός από το ινδανικό παράγωγο **232στ** οδήγησε και στο προϊόν διάσπασης **247**. Ενδιαφέρον παρουσίασε η αντίδραση του υλιδίου **162α** με τη 4,4'-διμεθοξυχαλκόνη **226ζ** στην οποία το βασικό προϊόν ήταν το προϊόν παρεμβολής **Z-248**. Τέλος, η αντίδραση του υλιδίου **162α** με τις 2'-υδροξυχαλκόνες **226η-ι** είχε ως αποτέλεσμα κυρίως τη δημιουργία των φλαβονών **249η-ι**.

Αντίθετα, η αντίδραση του ιωδο υλιδίου **162α** με τις φλαβόνες **233** οδήγησε αποκλειστικά στα προϊόντα παρεμβολής **251** στη θέση-3 της φλαβόνης.



Τέλος, η φωτοχημική ή η θερμική $[Rh_2(OAc)_4]$ -καταλυόμενη αντίδραση των ιωδο υλιδίων 162α,δ με τα 1,3-διένια 254α-γ οδήγησε στα κυκλοπροπάνια 255, ενώ η αντίδραση του ιωδο υλιδίου 162α με τα N-υποκατεστημένα πυρρόλια 256α-γ οδήγησε στα προϊόντα παρεμβολής 257α-γ στη θέση-2 του πυρρολίου.



SUMMARY

Iodonium ylides of β -disulfones **162**, consist a class of hypervalent iodine compounds with interesting reactivity. Despite the fact that iodonium ylides have been considered as precursors of carbenes (or carbenoids), the results presented herein show that probably a different mechanistic pathway occurs.

The reaction of iodonium ylides **162 α - γ** with *cis*- and *trans*-alkenes **188** afforded *regio*- and stereoselectively the *trans,trans*-configured trisubstituted indane derivatives **189**.

Similar products were formed from the reaction of the iodonium ylides **162 α , β** with the cyclic alkenes **197**, which gave exclusively the *cis,cis*-configured indane derivatives **198**. Quite interesting is the reaction of bis(phenylsulfonyl)iodonium ylide **162 α** with the cyclopentene (**197 α**), which, after the reductive desulfonation led to the indane (diquinane) **199**.

Under similar conditions, the reaction of iodonium ylides **162 α - γ** with norbornene **186**, norbornene anhydrides **201** and bicyclic urazoles **208** afforded stereoselectively the functionalized indane derivatives **187**, **202** and **210**.

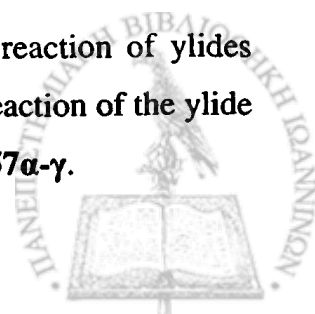
A speculative mechanism to account these results involves an initial electrophilic attack of the iodonium ylide to the double bond of the substrate. Nucleophilic attack of the bis(sulfonyl)-centered carbanion followed by cyclization and elimination of iodobenzene and sulfur dioxide results to the trisubstituted indane derivatives.

In contrast, the reaction of the iodonium ylides **162 α - γ** with triphenylethylene (**220 α**) and tetraphenylethylene (**220 β**) gave the insertion products to the alkenyl **221** and to the phenyl **222** C-H bonds of the substrate.

The reactions of bis(phenylsulfonyl)iodonium ylide **162 α** with the chalcones **226 α - σ** resulted to the trisubstituted indane derivatives **232 α - σ** . The reaction of this ylide with the 4,4'-dimethylchalcone **226 σ** afforded the cleavage product **247** along with the indane **232 σ** . Quite interesting was the reaction of ylide **162 α** with the 4,4'-dimethoxychalcone **226 ζ** in which the major product was the insertion product **Z-248**, while the reaction with the 2'-hydroxychalcones **226 η - ι** afforded the flavanones **249 η - ι** .

When the ylide **162 α** reacted with the flavones **233** the insertion products **251** were formed exclusively.

Finally, the photochemical or the thermal [$\text{Rh}_2(\text{OAc})_4$ -catalyzed] reaction of ylides **162 α , δ** with the 1,3-dienes **254 α - γ** gave the cyclopropanes **255**, while the reaction of the ylide **162 α** with the N-substituted pyrroles **256 α - γ** led to the insertion products **257 α - γ** .



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Barton, D. H. R. *Chem. Ber.* **1973**, *9*, 149.
2. Martin, J. C. *Science* **1983**, *221*, 509.
3. α) Willgerodt, C. J. *Prakt. Chem.* **1886**, *33*, 154. β) Willgerodt, C. *Die Organischen Verbindungen mit Mehrwertigem Job*, F. Enke, Stuttgart, 1914.
4. α) Varvoglis, A. *Chem. Soc. Rev.* **1981**, *10*, 377. β) Varvoglis, A. *Synthesis* **1984**, 709.
γ) Varvoglis, A. *The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine*, VCH Publishers, Inc.: New York, **1992**.
5. α) Moriarty, R. M. Prakash, O. *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 244. β) Moriarty, R. M.; Vaid, R. K. *Synthesis* **1990**, 431. γ) Stang, P. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 274. δ) Prakash, O.; Saini, N.; Sharma, P. K. *Synlett* **1994**, 221. ε) Prakash, O.; Saini, N.; Sharma, P. K. *Heterocycles* **1994**, *38*, 409. στ) Stang, P. J. In *the Chemistry of Triple-Bonded Fuctional Groups, Supplement C2*; Patai, S. Ed.; John Wiley and Sons, Ltd.; Chichester, **1994**; Vol 2, Chapter 20, pp 1164-1182. ζ) Stang, P. J. In *Modern Acetylene Chemistry*; Stang, P. J.; Diederich, F. Eds.; VCH Publishers: Weinheim **1995**; Chapter 3, pp 67-98. η) Koser, G. F. In *The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides, Suppl. D2*; Patai, S.; Rapport, Z. Eds.; Wiley-Interscience: Chichester, **1995**; Chapter 21, pp. 1173-1274. θ) Varvoglis, A. *Chimica Chronica* **1995**, *24*, 3. ι) Stand, P. J.; Zhdankin, V. V. *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1123. κ) Varvoglis, A. *Hypervalent Iodine in Organic Synthesis*. Academic Press: London **1997**. λ) Varvoglis, A. *Tetrahedron* **1997**, *53*, 1179. μ) Varvoglis, A.; Spyroudis, S. *Synlett* **1998**, 221. ν) Zhdankin, V. V.; Stang, P. J. *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2523.
6. Moriarty, R. M.; Hu, H.; Gupta, S. C. *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 1283.
7. Kita, Y.; Okuno, T.; Egi, M.; Iio, K.; Takeda, Y.; Akai, S. *Synlett* **1994**, 1039.
8. Okuyama, T.; Takino, T.; Sueda, T. Ochiai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3360.
9. Koser, G. F. *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York, **1983**.
10. Wittig, G.; Geissler, G. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44.
11. α) Johnson, A. W.; Kaska, W. C.; Starzewski, K. A.; Dixon, D. *Ylides and Imines of Phosphorous*; Wiley: New York, 1993; p 587. β) Walker, B. J. *Organophosphorus Chem.* **1994**, *25*, 218.
12. Abiko, T. *Idemitsu Giho* **1993**, *36*, 644.



13. α) Padwa, A. Hornbuckle, S. F. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263. β) Ye, T.; McKervey, M. A. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091.
14. Rudler, H. R.; Audokin, M.; Chelain, E.; Denise, B.; Goumont, R.; Massout, A.; Parlier, A.; Pacreau, A.; Rudler, M.; Vefsah, R.; Alvarez, C.; Delgado-Reyers, F. *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 503.
15. Terao, V.; Aono, M.; Achiwa, K. *Heterocycles* **1988**, *27*, 981.
16. Litvinov, V. P. *Zh. Org. Khim.* **1993**, *29*, 2070.
17. Zecchi, G. *Synthesis* **1991**, 181.
18. Porter, A. E. *Adv. Heterocycl. Chem.* **1989**, *45*, 151.
19. Tominaga, Y.; Hojo, M.; Hosomi, A. *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi* **1992**, *45*, 231.
20. Padwa, A. *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)* **1993**, *40*, 97.
21. Lloyd, D.; Gosney, I. In *The Chemistry of Organic Arsenic, Antimony and Bismuth Compounds*; Patai, S.; Ed.; Wiley: Chichester (UK), 1994, p.657.
22. Huang, Y.-Z. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 182.
23. Krief, A. In *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*; Patai, S.; Ed.; Wiley: Chichester (UK), 1987, p. 675.
24. Naddaka, V. I.; Sedekov, I. D.; Maksimenko, A. A.; Minkin, V. I. *Sulfur Rep.* **1988**, *8*, 61.
25. Yang, R.-Y.; Dai, L.-X. *Youji Huaxue* **1994**, *14*, 113.
26. Gudrinietse, E.; Neilands, O.; Vanag, G. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1957**, *27*, 2777.
27. Schank, K.; Lick, C. *Synthesis* **1983**, 392.
28. α) Hayasi, Y.; Okada, T.; Kawanisi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2506. β) Renenyi, A. G.; Koser, G. F.; Walter, Jr., R. F.; Kruper, Jr., W. J.; Shankar, R. B.; Zelinko, A.P. *U. S. Patent* **5**, 106, 407; *Chem. Abstr.* **1992**, *117*, 247132f.
29. Lick, C. *Διδακτορική Διατριβή* Saarbrücken, 1983.
30. Moriarty, R. M.; Bailey, III, B. R. ; Prakash, O.; Prakash, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1375.
31. Arduengo, III, A. J.; Kline, M.; Galabrese, J. C.; Daninsin, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9704.
32. Yang, R.-Y.; Dai, Chen, C.-G. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 1487.
33. Friedrich, K.; Amann, W.; Fritz, H. *Chem Ber.* **1978**, *111*, 2099.



34. Page, S. W.; Mazzola, E. P.; Mighell, A. D.; Himes, V. L.; Hubbard, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5858.
35. α) Neiland, O.; Vanag, G. *Akad. SSSR* **1961**, *141*, 872. β) Moriarty, R. M.; Ku, Y. Y.; Sultana, M.; Tuncay, A. *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3071.
36. Spyroudis, S.; Varvoglis, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1984**, 135.
37. Zefirov, N. S.; Kozhushkow, S. I.; Zhdankin, V. V. *Zh. Org. Chem.* **1988**, *24*, 1560; *Chem. Abstr.* **1989**, *110*, 192323s.
38. Maletina, I. I.; Mironova, A. A.; Orda, V. V.; Yagupolski, L. M. *Synthesis* **1983**, 456.
39. α) Adamsone, B.; Prikute, D. E.; Neilands, O. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1968**, *4*, 1755. β) Martin-Schultz, K. G. F. *Διδακτορική Διατριβή*, University of Akron 1984.
40. α) Ochiai, M.; Kitagawa, Y.; Yamamoto, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1191. β) Ochiai, M.; Kitagawa, Y. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5569. γ) Ochiai, M.; Kitagawa, Y. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3181. δ) Ochiai, M.; Nishi, Y.; Nishitani, J.; Chen, D. -W.; Hashimoto, S.; Tsuchimoto, Y. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2000**, 1157. ε) Ochiai, M.; Nishitani, J.; Nishi, Y. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 4407.
41. α) Oxley, P.; Partridge, M. W.; Short, W. F. *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110. β) Huffman, K. R.; Shaffner, F. C. *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 1816. γ) Alcock, N. W.; Bozopoulos, A. P.; Hatzigrigoriou, E.; Varcoglis, A. *Acta Cryst.* **1980**, *C46*, 1300.
42. α) Neilands, O.; Vanag, G.; Gudrinietse, E. *J. Gen. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1958**, *28*, 1256. β) Neilands, O.; Vanag, G. *Proc. Akad. Sci. USSR (Engl. Transl.)* **1960**, *130*, 19. γ) Karele, B.; Neilands, O. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1968**, *4*, 627. δ) Neilands, O.; Karele, B. *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1971**, *7*, 1674.
43. α) Kappe, T.; Korbuly, G.; Stadlbauer, W. *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 3857. β) Laschober, R.; Kappe, T. *Synthesis* **1990**, 387. γ) Stadlbauer, W.; Laschober, R.; Kappe, T. *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 531.
44. Wong, E. *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **1970**, *28*, 1.
45. Hatzigrigoriou, E.; Spyroudis, S.; Varvoglis, A. *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 167.
46. Papoutsis, I.; Spyroudis, S.; Varvoglis, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8449.
47. Hadjiarapoglou, L.; Schank, K. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6673.
48. Spyroudis, S.; Tarantili, P. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4885.
49. Spyroudis, S.; Tarantili, P. *Tetrahedron* **1994**, *50*, 11541.



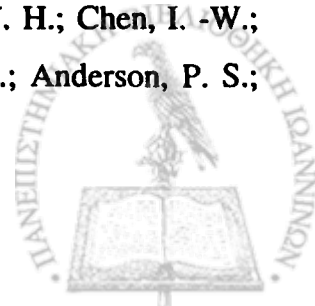
50. α) Gaesar, J. C.; Griffiths, D. V.; Teddy, J. C. Willets, S. E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1984**, 1627. β) Griffiths, D. V.; Teddy, J. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 871. γ) Jonson, A. W. *Ylides and Imides of Phosphorous*, J. Wiley & Sons; New York: 1993.
51. Müller, P.; Fernandez, D. *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 947.
52. Kume, M.; Kubota, T.; Iso, Y. *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 8043.
53. Moriarty, R. M.; May, E. J.; Prakash, O. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4333.
54. Moriarty, R. M.; May, E. J.; Guo, L.; Prakash, O. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 4333.
55. Kume, M.; Ooka, H.; Ishitobi, H. *Tetrahedron* **1997**, 53, 1635.
56. Vaid, R. K.; Hopkins, T. E. *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 6981.
57. α) Moriarty, R. M.; Prakash, O.; Vaid, R. K.; Zhao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6443. β) Moriarty, R. M.; Prakash, O.; Vaid, R. K.; Zhao, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1297. γ) Moriarty, R. M.; Kim, J.; Guo, L. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4129.
58. α) Müller, P.; Fernandez, D.; Nury, P.; Rossier, J.-C. *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 321. β) Müller, P.; Bolèa, C. *Synlett* **2000**, 826. γ) Camacho, M. B.; Clark, A. E.; Liebrecht, T. A.; DeLuca, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5210. δ) Müller, P.; Bolèa, C. *Molecules* **2001**, 6, 258. ε) Müller, P.; Bolèa, C. *Helv. Chim. Acta* **2001**, 84, 1093.
59. α) Doyle, M. P.; Mckerverey, M. A.; Ye, T. "Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds", Wiley, New York, 1997. β) Doyle, M. P.; Forbes, D. C. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 911. γ) Doyle, M. P.; Protopova, M. N. *Tetrahedron* **1998**, 54, 7919.
60. Kondo, K.; Umemoto, T.; Takahatake, Y.; Tunemoto, D. *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1, 113.
61. Taber, D. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3513.
62. Moriarty, R. M.; May, E. J.; Guo, L.; Prakash, O. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 765.
63. α) Jones, M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 3188. β) Wright, W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3227.
64. Müller, P.; Bolèa, C. *Helv. Chim. Acta* **2002**, 85, 483.
65. α) Taber, D. F.; Petty, E. M.; Raman, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 196. β) Wee, A. G.; Yu, Q. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 587.
66. α) Hadjirapoglou, L. *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 4449. β) Asouti, A.; Hadjirapoglou,



- L. P. *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9073. γ) Alexiou, I.; Gogonas, E. P.; Hadjiarapoglou, L. P. *Synlett* **1999**, 1925. δ) Gogonas, E. P.; Hadjiarapoglou, L. P. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9299. ε) Lee, Y. R.; Cho, B. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2002**, *23*, 779.
67. Georgakopoulou, G.; Kalogiros, C.; Hadjiarapoglou, L. P. *Synlett* **2001**, 1843.
68. Zefirov, N. S.; Zhdankin, V. V.; Koz'min, A. S.; Semerikov, V. N.; Agaev, A. T.; Magerramov, A. M. *Izv. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim.* **1987**, 2873; *Chem. Abstr.* **1988**, *109*, 92679.
69. Batsila, C.; Kostakis, G.; Hadjiarapoglou, L. P. *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5997.
70. α) Gallos, J. K.; Koftis, T. V.; Koumpis, A. E. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1994**, 611. β) Gallos, J. K.; Koftis, T. V.; Massen, Z. S.; Dellios, C. C.; Mourtzinis, I. T.; Coutouli-Argyropoulou, E.; Koumpis, A. E. *Tetrahedron*, **2002**, *58*, 8043.
71. α) Legters, J.; Thijs, L.; Zwanenburg, B. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 16. β) Evans, D. A. Faul, M. M. Bilodeau, M. T.; Anderson, B. A.; Barnes, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328. γ) Müller, P.; Baud, C.; Jacquier, V. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1543. δ) Suzuki, H.; Ikegami, T. *J. Chem. Research (S)* **1996**, *24*. ε) Müller, P.; Baud, C.; Naegeli, I. *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, *11*, 567. στ) Dauban, P.; Dodd, R. H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 5304.
72. α) Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1400. β) Breslow, R.; Gellman, S. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 6728.
73. α) Mansuy, D.; Mahy, J.-P.; Dureault, A.; Bedi, G.; Battioni, P. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1161. β) Mahy, J.-P.; Bedi, G.; Battioni, P.; Mansuy, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans II* **1988**, 1517. γ) Mahy, J.-P.; Bedi, G.; Battioni, P.; Mansuy, D. *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1927.
74. α) Evans, D. A. Faul, M. M. Bilodeau, M. T. *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6774. β) Evans, D. A. Faul, M. M. Bilodeau, M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742.
75. Kalogiannis, S.; Spyroudis, S. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5041.
76. Spyroudis, S. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3453.
77. α) Wasserman, H. H.; Baldino, C. M.; Coats, S. J. *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 8231. β) Hadjiarapoglou, L.; Adam, W. *αδημοσίευτα αποτελέσματα*.
78. α) Saito, T.; Gon, S.; Kikuchi, H.; Motoki, S. *J. Chem. Res. (S)* **1984**, *2*. β) Hadjiarapoglou, L.; Spyroudis, S.; Varvoglis, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7178. γ) Λάζαρος Χατζηαράπογλου *Διδακτορική Διατριβή*, Θεσσαλονίκη, **1987**. δ)



- Hadjiarapoglou, L.; Varvoglis, A.; Alcock, N. A.; Pike, G. A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1988**, 2839. ε) Hadjiarapoglou, L.; Varvoglis, A. *J. Chem. Res. (S)* **1988**, 306. στ) Hadjiarapoglou, L.; Varvoglis, A. *Synthesis* **1988**, 913. ζ) Hadjiarapoglou, L.; Varvoglis, A. *J. Heter. Chem.* **1988**, 25, 1599. η) Hadjiarapoglou, L.; Varvoglis, A. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1989**, 379. θ) Saito, T.; Ayawaka, H.; Sumizawa, N.; Shizuta, T.; Motoki, S.; Kobayashi, K. *J. Chem. Soc. Perkin Trans I* **1991**, 1405. ι) Saito, T.; Kikuchi, H.; Kondo, A. *Synthesis* **1995**, 87.
79. Sander, W.; Strehl, A.; Winkler, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3771.
80. α) Horner, L.; Oedinger, H. *Chem. Ber.* **1958**, 91, 437. β) Dieckmann, J. *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2272. γ) Gosney, I.; Lloyd, D. *Tetrahedron* **1973**, 29, 1697. δ) Lloyd, D.; Millar, R. *Tetrahedron* **1980**, 36, 2675.
81. α) Devon, T. K.; Scott, A. I. "Handbook of Naturally Occurring Compounds"; Academic Press: New York, **1972**. β) Mehta, G. *J. Sci. Ind. Res. (India)* **1978**, 37, 256. γ) Paquette, L. A. *Topics in Current Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1979**, 79, 43. δ) Paquette, L. A. *Top. Cur. Chem.* **1984**, 119, 1. ε) Ramaiah, M. *Synthesis* **1984**, 529. στ) Paquette, L. A.; Doherty, A. M. *Polyquinane Chemistry* Springer-Verlag, Berlin, **1987**. ζ) Hudlicky, T.; Rulin, F.; Lovelace, T. C.; Reed, J. W. In *Studies in Natural Products Chemistry*; Vol. 3; Part B, Ed. Atta-ur Rahman, Elsevier, Oxford, **1989**, pp 3. η) Negri, J. T.; Morwick, T.; Doyon, J.; Wilson, P. D.; Hickey, E. R.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12189. θ) Singh, V.; Prathap, S. *Tetrahedron* **1996**, 45, 14287. ι) Mehta, G.; Singh, V. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 881.
82. α) Kohler, E. P.; Tiechler, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, 37, 217. β) Ogura, K.; Yahata, N.; Watanabe, J.; Takahashi, K.; Iida, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3543.
83. Για πρόσφατα παραδείγματα που αφορούν τη σύνθεση ινδανίων, βλέπε: α) Kim, S.; Kitano, Y.; Tada, M.; Chiba, K. *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7079. β) Kündig, E. P.; Ratni, H.; Crousse, B.; Bernardinelli, G. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 1852. γ) Cordi, A. A.; Berque-Bestel, I.; Persigand, T.; Lacoste, J.-M.; Newman-Tancredi, A.; Audinot, V.; Millan, M. J. *J. Med. Chem.* **2001**, 44, 787. δ) Ferraz, H. M. C.; Silva, Jr. L. F.; Vieira, T. O. *Tetrahedron* **2001**, 57, 1709.
84. Dorsey, B. D.; Levin, R. B.; McDaniel, S. L.; Vacca, J. P.; Guare, J. P.; Darke, P. L.; Zugay, J. A.; Emini, E. A.; Schleif, W. A.; Quintero, J. C.; Lin, J. H.; Chen, I. -W.; Holloway, M. K.; Fitzgerald, P. M. D.; Axel, M. G.; Ostovic, D.; Anderson, P. S.;



- Huff, J. R.; *J. Med. Chem.* **1994**, *37*, 3443.
85. α) Sugimoto, H.; *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2031. β) Abe, T.; Haga, T.; Negi, S.; Morita, Y.; Takayanagi, K.; Hamamura, K. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2701.
 86. α) Seifert, M.; Kuck, D. *Tetrahedron* **1996**, *41*, 13167. β) Kuck, D.; Schuster, A.; Gestmann, D.; Posther, F.; Pritzkow, H. *Chem. Eur. J.* **1996**, *58*. γ) Bitterwolf, T. E.; Ceccon, A.; Gambaro, A.; Ganis, P.; Kuck, D. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1997**, 735. δ) Kuck, D.; Krause, R. A.; Gestmann, D.; Posther, F.; Schuster, A. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 5247. ε) Tellenbroeker, J.; Kuck, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 919. στ) Bredenkoetter, B.; Barth, D.; Kuck, D. *Chem. Commun.* **1999**, 847. ζ) Tellenbroeker, J.; Kuck, D. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 1483. η) Bredenkoetter, B.; Floerke, U.; Kuck, D. *Chem. Eur. J.* **2001**, 3387.
 87. Farnia, G.; Sandonà, G.; Marcuzzi, F.; Melloni, G. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1988**, 247-254.
 88. α) Wittig, G.; Rieber, M. *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, 562, 187-205. β) Beringer, F.; Chang, L. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 4055.
 89. α) Padwa, A.; Gruber, R. *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1781. β) Trost, B. M.; Schinsi, W. L.; Chen, F.; Mantz, I. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 676.
 90. Covarrubias-Zúñiga, A.; Cantú, F.; Maldonado, L. A. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2918.
 91. Füstner, A.; Langemann, K. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8746.
 92. Kinney, W. A.; Coghlan, M. J.; Paquette, L. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7352.
 93. Simpkins, N.S. *In Sulphones in Organic Synthesis*; Pergamon Press: Exeter, 1993.
 94. Craig, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4889.
 95. Alder, K.; Rühman, R. *Liebigs Ann.* **1949**, 566, 1.
 96. α) Cimasurti, C. M.; Wolinsky, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 113. β) Dauben, W. G.; Schallhorn, C. H.; Whalen, D. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 1446.
 97. Lautens, M.; Mancuso, J. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2105.
 98. Mallakpour, S. E.; Zolfigol, M. A. *Indian J. Chem. Sec. B* **1995**, *34*, 302.
 99. Cookson, R. C.; Gupte, S. S.; Stevens, I. D. R.; Watts, C. T. *Org. Syntheses Col. Vol.* **6**, 936.
 100. Adam, W. De Lucchi, O.; Erden, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4806.
 101. Adam, W.; Librera, C. P. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 576.
 102. Harborne, J. B. *Introduction to Ecological Biochemistry*, 4th edn., Academic Press,



1993, p. 318.

103. Brouillard, R.; Dangles, O. In *The Flavonoids: Advances in Research since 1986*, Harborne, J.B. (ed.), Chapman & Hall, London, 1993, p. 565.
104. Smith, C. J. *New Phytol.* **1996**, *132*, 1.
105. Beggs, C. J.; Wellman, E. In *Photomorphogenesis in Plants*, 2nd ed., Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, 1994, p.733.
106. α) Nadkarni, D. R.; Wheeler, T. S. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1320. β) Ashihara, Y.; Nagata, Y.; Kurosawa, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1977**, *50*, 3298. γ) Kurosawa, K.; Ashihara, Y. *Bull Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 1175. δ) Evans, D. L.; Minster, D. K.; Jordis, U.; Hecht, S. M.; Mazur, A. L.; Meyers, A. I.; *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 497. ε) Donnelly, J. A.; Keegan, J. R.; Quigley, K. *Tetrahedron* **1980**, *36*, 1671. στ) Singh, O. V.; Kapoor, R. P.; *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1459.
107. α) W. Adam, D. Golsch, L. Hadjirapoglou, T. Patonay, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1041. β) W. Adam, D. Golsch, L. Hadjirapoglou, T. Patonay, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7292.
108. Swern, D. *Chem Rev.* **1949**, *49*, 1.
109. House, H. O. *Modern Synthetic Reactions*, 2nd edn., W. W. A. Benjamin, Menlo Park, California, 1972, p. 306.
110. Berti, G. *Top. Stereochem.* **1973**, *7*, 166.
111. α) Adam, W.; Hadjirapoglou, L.; Nestler, B. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 331. β) Adam, W.; Hadjirapoglou, L.; Smerz, A. *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 227. γ) Adam, W.; Bialas, J.; Hadjirapoglou, L.; Patonay, T. *Synthesis* **1992**, 49.
112. Caplin, G. A.; Ollis, W. D.; Sutherland, I. O. *Chem. Commun.* **1967**, 575.
113. Kohler, E. P.; Chadwell, H. M. In *Organic Syntheses*; Ed.; John Wiley & Sons: New York,; Collect. Vol. I, p. 78.
114. Wheeler, T. S. In *Organic Syntheses*; Rabjohn, N., Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1963; Collect. Vol. IV, p. 478.
115. α) Noyce, D. S.; Jorgenson, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2420. β) Norris, P.; Shechter, H. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7290.
116. de Meijere, A.; Kozhushkov, S. I.; Hadjirapoglou, L. P. *Top. Curr. Chem.* **2000**, *207*, 149.



117. Adam, W.; Hadjiarapoglou, L.; Lévai, A. *Synthesis* **1992**, 435.
118. α) Zhu, S.-Z.; Chen, Q.-Y; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1990**, 1459-1460. β) Wu, G.; Zheng, P. -J.; Zhu, S. -Z.; Chen, Q. -Y. *Acta Cryst.* **1991**, C47, 1227-1230.
119. Zelikin, A.; Shastri, V. R.; Langer, R. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3379.
120. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. In *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann Ltd 1988, Great Britain.
121. Whitmore, F. C.; Hamilton, F. H. *Org. Syn. Col. Vol.* 1, 492.
122. Inoue, Y.; Tsuneishi, H.; Hakushi, T.; Tai, A. In *Photochemical Key Steps in Organic Synthesis, An Experimental Course Book*, Mattay, J., Griesbeck, A., Eds.; VCH: Weinheim, 1994; pp 207.
123. α) Nelson, G. L.; Kuo, C. -L. *Synthesis* **1975**, 105. β) Bakke, J. M.; Lundquist, M. *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 860.
124. Venkati, M.; Krupadanam, G. D. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2589.

