

УДК 547.812

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ
НУКЛЕОФИЛАМИ*Звездина Э. А., Жданова М. П., Дорофеенко Г. Н.*

Рассмотрены новые данные о реакциях солей пирилия с N-содержащими нуклеофилами, протекающих как с сохранением пирилиевого цикла, так и с рециклизацией. Показаны широкие возможности использования пирилиевых солей в синтезе многочисленных функциональных соединений алифатического и ароматического рядов и различных N- и O-содержащих 3-, 5-, 6- и 7-членных гетероциклов, в том числе конденсированных.

Библиография — 184 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	817
II. Взаимодействие солей пирилия с аммиаком и простейшими аминами	818
III. Реакция с соединениями, содержащими группы S=N, C=N и N ₃	834
IV. Взаимодействие с функционально-замещенными аминами	830
V. Реакции с полифункциональными аминами, содержащими группу N—C—N	842

I. ВВЕДЕНИЕ

Наблюдающееся в последние годы бурное развитие химии пирилиевых солей связано не только с огромным теоретическим интересом к реакциям карбоксониевого катиона, но и с возможностью применения их для синтеза многочисленных алифатических, ароматических и гетероциклических соединений, получение которых другими путями подчас невозможно. В этом плане особенно интересны новые процессы рециклизации солей пирилия под действием N-содержащих нуклеофилов, приводящие к соединениям, среди которых найдены эффективные биологически активные вещества, красители, ингибиторы коррозии металлов, эмульгаторы и т. д. [1, 2].

Соли пирилия, несущие положительный заряд в гетероцикле, исключительно реакционноспособны по отношению к нуклеофильным реагентам. Наличие сектета π-электронов обусловливает ароматичность пирилиевого катиона. Однако электроотрицательный гетероатом кислорода способствует неравномерному распределению электронной плотности в цикле. Поэтому на атомах углерода в положениях 2, 4 и 6 сосредоточен больший положительный заряд, тогда как на атомах C(3) и C(5) положительный заряд весьма незначителен, либо они заряжены отрицательно [3, 4].

Первой стадией реакции солей пирилия с нуклеофилами является присоединение реагента к C(2) или реже к C(4). Атака положения 2 пирилиевого цикла сопровождается раскрытием кольца и рециклизацией (S_NANRORC-механизм). Строение продукта превращения зависит от природы нуклеофила, заместителей в пирилиевом кольце и от условий процесса.

Реакции солей пирилия с аммиаком, карбонатом и ацетатом аммония, а также с некоторыми аминами частично рассмотрены в обзора [5—8], охватывающих литературу до 1972 г. В обзоре [9], рассматривающем рециклизации различных гетероциклов, также приводится несколько примеров упомянутых выше реакций.

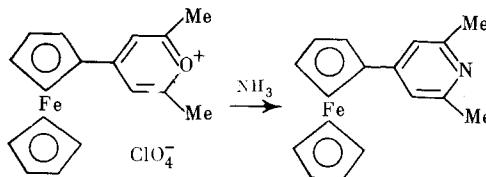
В настоящем обзоре предпринята попытка обобщить накопившийся за последние годы (до 1980 г. включительно) обширный экспериментальный материал по реакциям солей пирилия с разнообразными азотсодержащими нуклеофилами. Некоторое внимание уделено также ра-

ботам, опубликованным до 1972 г., но не нашедшим отражения в цитированных выше обзорах.

Кроме превращений моноциклических пирилиевых структур в настоящей работе рассмотрено также поведение их бензо- и гетероциклических аналогов, что, на наш взгляд, дает возможность полнее оценить проблему реакционной способности гетероароматических катионов с N-нуклеофилами в целом.

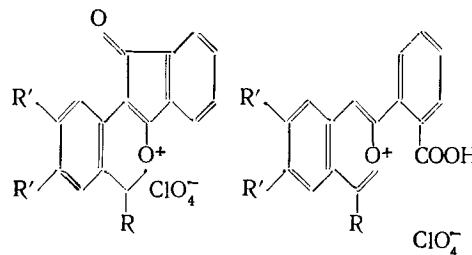
II. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ПИРИЛИЯ С АММИАКОМ И ПРОСТЕЙШИМИ АМИНАМИ

В последние годы взаимодействием солей пирилия с аммиаком синтезированы новые труднодоступные соединения пиридинового ряда [10—23], например:

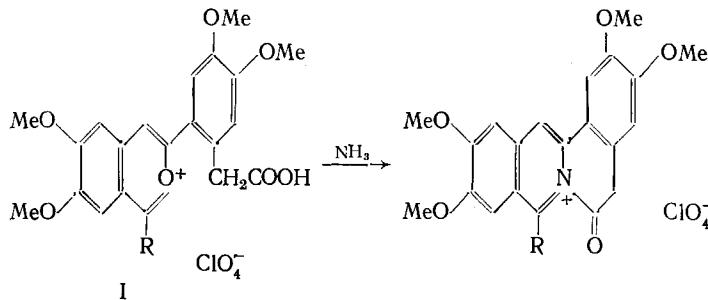


Соли 2-бензопирилия, а также соли пирилия, конденсированные с N-, O-, S- и Se-содержащими гетероциклическими, в реакции с аммиаком образуют соответственно изохинолиновые основания или пиридины, конденсированные с гетероциклическими. Этим способом получены ранее неизвестные или труднодоступные изохинолины [24, 25], пиридины с конденсированными циклоалкеновыми ядрами [26—32], со стероидами [33] и дистероидопиридины [34], индоло [2, 3-с]-[35] и бензофуро [3, 2-с] пиридины [36, 37], тионафено [2, 3-с]пиридин [38], сelenофено [3, 2-с]-[39, 40] и сelenофено [2, 3-с] пиридины [41, 42], пиридо[2,3-д]пиrimидины [43].

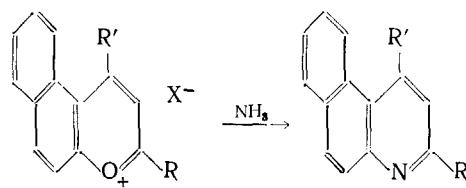
1-Алкил(арил)-3,4-диарил-2-бензопирилиевые соли переводятся аммиаком в изохинолины легче [44], чем 1-алкил(арил)-3-арилзамещенные [45]. В еще более мягких условиях происходит обмен атома кислорода в цикле на азот в 3-арилзамещенных солях 2-бензопирилия, не имеющих заместителя в положении 1 [46], и в солях с электроноакцепторной карбонильной группой [30]:



При взаимодействии солей (I) с аммиаком наряду с заменой гетероатома кислорода на азот происходит образование нового кольца [47]:

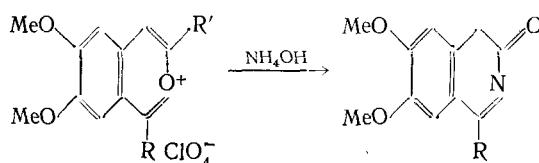


Соли 1-бензопирилия и ксантилия не удается превратить в хинолины и акридины при действии аммиака [48]. Однако нафто[*b*]пирилиевые соли в реакции с аммиаком были превращены в производные бензхинолина с удовлетворительными выходами [49]:



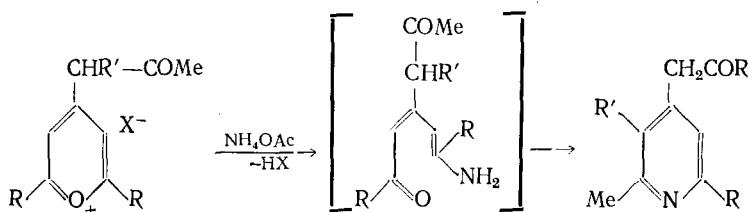
Реакции солей 5,6,7,8-тетрагидрохромилия и симметричного октагидроксантилия с аммиаком, приводящие к 5,6,7,8-тетрагидрохинолинам и октагидроакридинам, протекают в мягких условиях [27].

При реакции солей 2-бензопирилия, содержащих группу 3-OCH₃, с водным аммиаком происходит гидролиз промежуточного эфира и последующая циклизация в 3-оксо-4Н-изохинолин [50]:

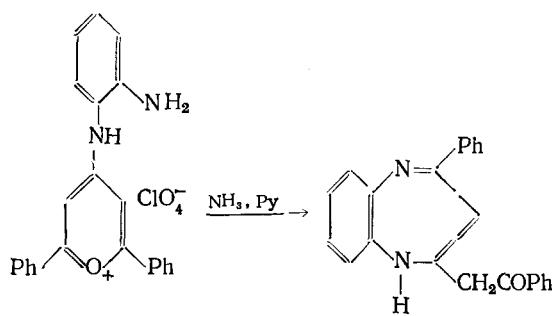


Изохинолоны с высокими выходами образуются также в реакциях 1-алкил-3-фенацилокси-[51] и 1-алкил-3-ациламино-2-бензопирилиевых солей [52] с аммиаком. Аналогично соли 1-алкил-3-метокси-5,6,7,8-тетрагидро-2-бензопирилия с аммиаком превращаются в 1-алкил-5,6,7,8-тетрагидрохинолоны [53]. Соли пирилия со свободным положением 4 реагируют с аммиаком с образованием 2,6-дизамещенных пиридинов [54]. 2-Этоксивинилпирилиевые соли с аммиаком рециклируются в пиридины [55]. Одновременно происходит гидролиз этоксивинильной группы до β-оксивинильной.

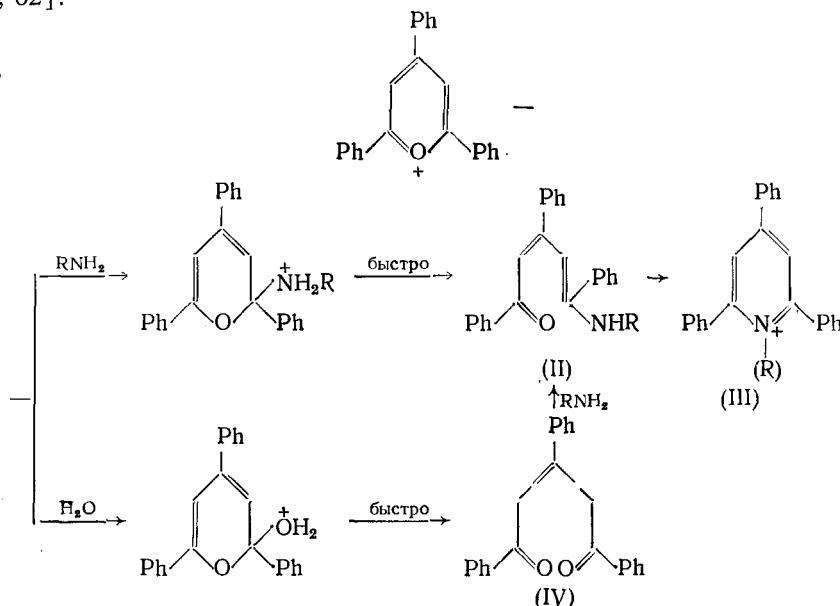
Представляет интерес превращение 4-ацетонилпирилиевых солей в пиридин с участием кетогруппы заместителя во внутримолекулярной циклизации промежуточного енамина [56]:



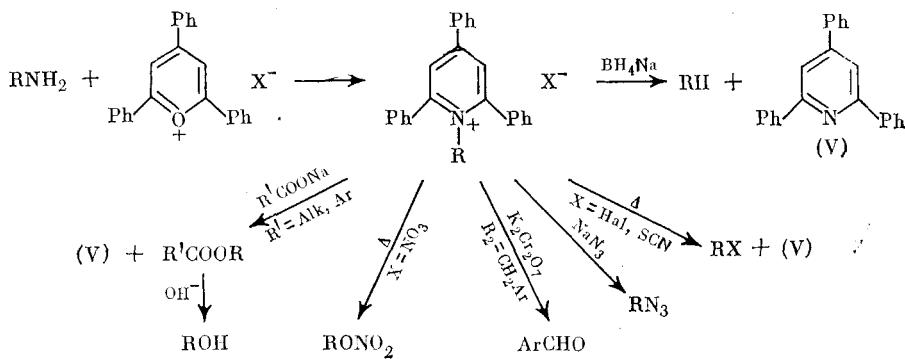
Наличие электронодонорной аминогруппы в солях 4-*n*-аминофенилпирилия несколько уменьшает электрофильность пирилиевого цикла; однако реакции этих солей с аммиаком протекают легче, приводя к пиридинам [57]. Взаимодействие N-замещенных аминопирилиевых солей с аммиаком осуществляется в более жестких условиях [58, 19]. В винилогах аминопирилиевых солей вследствие еще большей делокализации положительного заряда не происходит замещения гетероциклического атома кислорода на азот [55]. Перхлорат 4-(*o*-аминоанилино)-2,6-дифенилпирилия остается неизменным при кипячении с ацетатом аммония в уксусной кислоте, однако реакция с аммиаком в пиридине приводит к превращению его в замещенный 1Н-бензодиазепин-1,5 [59]:



Реакция арилзамещенных солей пирилия с первичными алифатическими аминами осуществляется в мягких условиях и с высокими выходами солей N-алкилпиридиния [60, 61]. Недавно проведены кинетические исследования этой реакции методами ЯМР ^{13}C и УФ-спектроскопии показано, что лимитирующей является стадия замыкания пиридиневого цикла (II) \rightarrow (III), которая может быть катализирована кислотами [60, 62]:



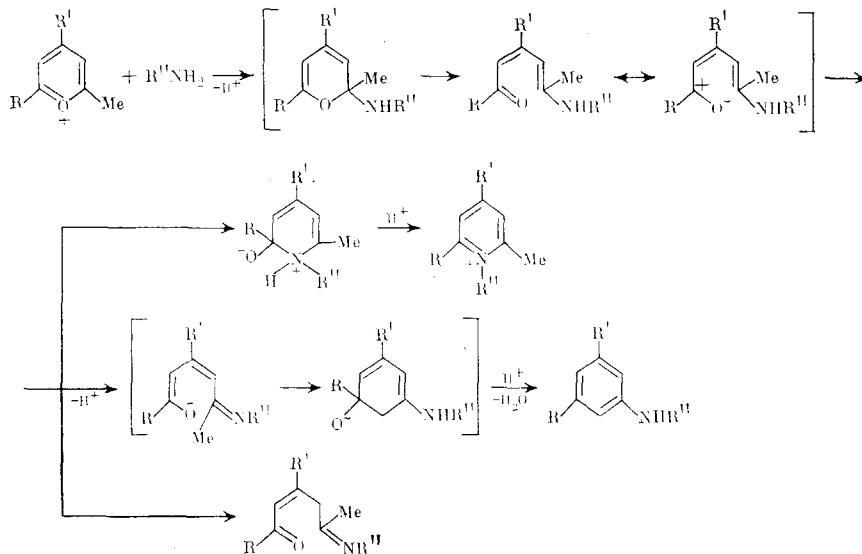
Показано также, что наряду с основной реакцией происходит образование дикетона (IV) под действием следов воды. Дикетон (IV) реагирует с амином, приводя к пиридиниевой соли (III), возможно, через аминокетон (II) [60, 62].



Соли (III), подвергнутые мягкому пиролизу или воздействию нуклеофильных реагентов, легко отщепляют 2,4,6-трифенилпиридин (V), что позволяет использовать реакцию первичных аминов с солями пирилия

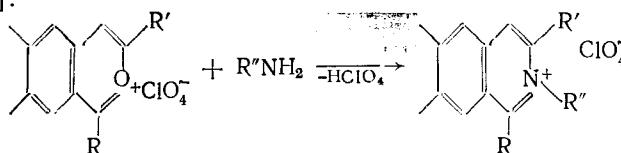
как промежуточную ступень для превращения аминов в углеводороды, эфиры, спирты, алкилгалогениды, тиоцианаты, альдегиды, азиды и другие производные [60].

В реакции 2-метилзамещенных солей пирилия с алифатическими аминами наряду с превращением в соли пиридиния возможно образование замещенных ксилидинов [63]:

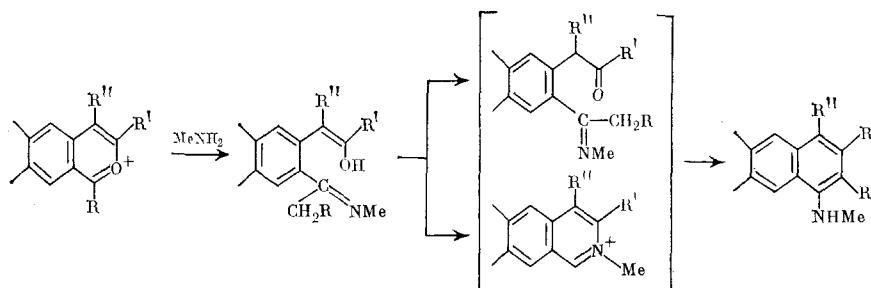


Соотношение солей пиридиния и ксилидинов зависит от природы амина. В случае высших алифатических аминов и бензиламинов преимущественно образуются соли пиридиния. Циклогексиламин с солями 2,4,6-триметилпирилия дает ксилидин, амины с C_2 — C_5 -алифатическими радикалами образуют ксилидины с выходами 30—40%. Взаимодействие с трет-бутиламином останавливается на стадии образования N-бутилкетодиенамина — это третий возможный путь реакции [63].

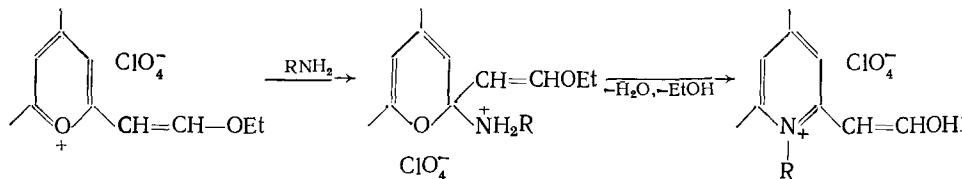
Соли 2-бензопирилия в реакции с первичными аминами образуют соли изохинолиния. Нуклеофильная атака амином направляется на наиболее электронодефицитный атом C(1) с образованием бензо-1Н-пирана, который затем через енамин рециклируется в изохинолиниевую соль [64, 65].



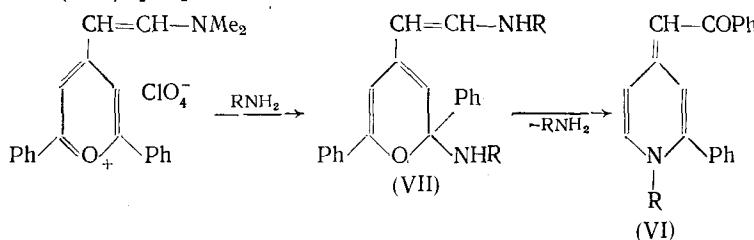
Исключение составляют 1-алкил-3-арилзамещенные соли 2-бензопирилия, которые при действии избытка метиламина образуют α -нафтиламины [66, 67]. В этом случае либо реализуется другой возможный вариант циклизации промежуточного енамина, либо образующаяся изохинолиниевая соль под действием избытка амина рециклируется по Косту — Сагитуллину [68]:



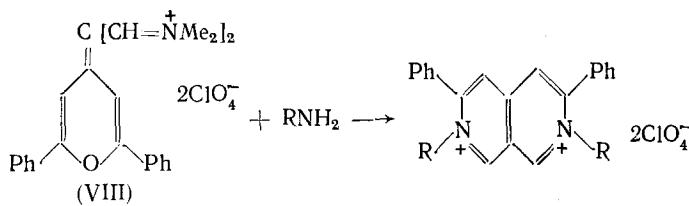
Соль 2,6-диметил-4-метоксирилия в реакции с метиламином образует 4-метокси- или 4-метиламинопиридиниевую соль в зависимости от соотношения реагентов [69]. Соли 2-бензопирилия с группой 3-OCH₃ образуют в реакции со спиртовым раствором метиламина четвертичные соли N-метилизохинолиния [50]. Этоксивинилпирилиевые соли реагируют с алифатическими аминами по схеме [55]:



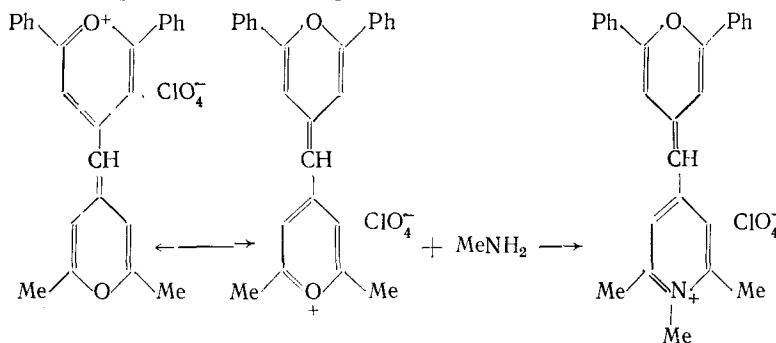
Перхлорат 4-диметиламиновинил-2,6-дифенилпирилия с первичными алифатическими аминами взаимодействует с образованием пиридинов-(VI), что является результатом рециклизации промежуточного аминовинилпирана (VII) [70]:



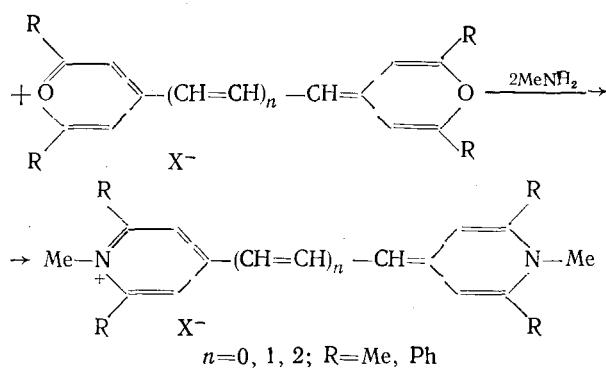
Бис-Иминиевая соль (VIII) в аналогичной реакции приводит к дикватеризованным копиринам [70]:



В пирилоцианинах положительный заряд рассредоточен по всему мезомерному катиону, что уменьшает их электрофильность. Тем не менее уже в спирте реакция с метиламином приводит к пиридопирилоцианину, причем в несимметричном цианине (IX) в первую очередь замещается кислород в диметилпирилиевом цикле [71]:



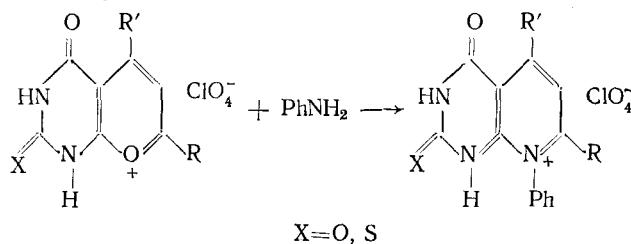
Замещение второго атома кислорода на азот в метаноле не идет [72, 73]. В аprotонном растворителе — диметилформамиде (ДМФА) можно получить симметричные тетраметил(фенил)пиридомоно-, три- и пентаметинцианины [71]:



Изопропилзамещенные цианины в ДМФА обменивают только один гетероатом кислорода на метиламиногруппу, а трет-бутильный цианин вообще не взаимодействует с метиламином [74].

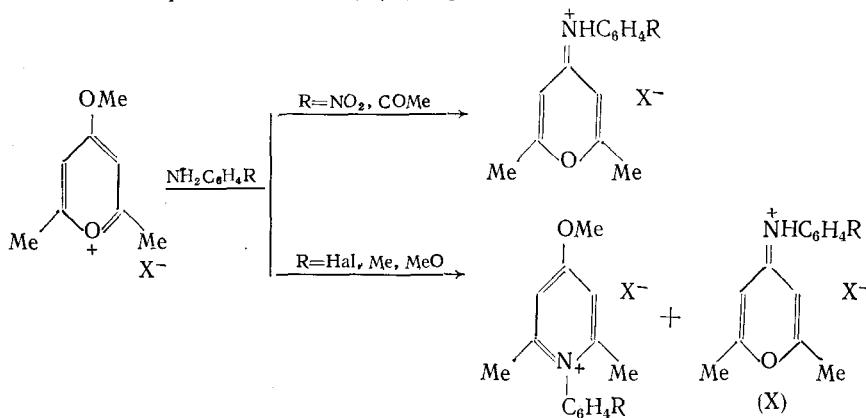
Превращение солей пирилия и 2-бензопирилия под действием ароматических аминов, приводящее к соответствующим солям N-арилпиридиния и изохинолиния, хорошо изучено [64, 65]. Как и с аммиаком, соли хромилия и ксантилия не превращаются с анилинами в производные хинолиния и акридиния. Нуклеофильная атака соли ксантилия направляется в положение 9, приводя к аминоарилзамещенным ксантенам [48].

Соли нафто[1, 2-в]- и нафто[2,1-в]пирилия удалось ввести в реакцию с *n*-аминофенолом, в результате чего получены бензохинолиниевые соли [49]. Конденсированные системы пирилия[2,3-д]пirimидинов в отличие от 1-бензопирилиевых солей в реакции с анилином образуют N-фенилпиридиниевую соль [43]:



Соли 5,6,7,8-тетрагидрохромилия и симметричного октагидроксантилия при действии на них первичными аминами дают соли 5,6,7,8-тетрагидрохинолиния и симметричного октагидроакридиния [75, 76].

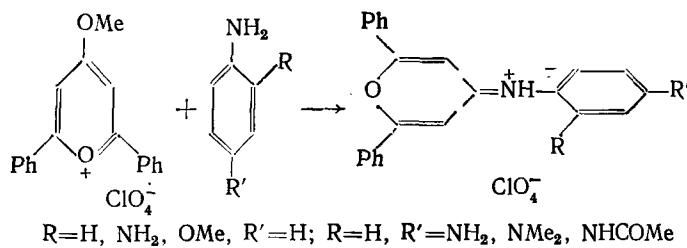
В реакции соли 2,6-диметил-4-метоксицирilia с эквимолярным количеством *n*-замещенных анилинов наряду с 4-метоксициридиниевой образуется иминопирановая соль (X) [77]:



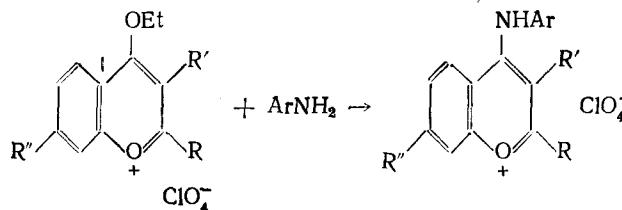
Анилины с электроноакцепторными заместителями образуют только продукт атаки положения 4 пирилиевого цикла, т. е. иминиевую соль

(X). Более основные амины с электронодонорными заместителями преимущественно атакуют положение 2 пирилиевого катиона, образуя тем больше алcoxипиридиниевой соли, чем выше электронодонорный эффект заместителя [77].

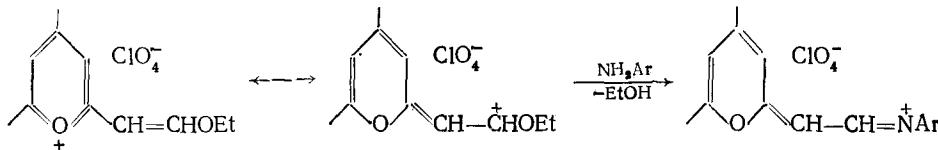
Следует отметить, что перхлорат 2,6-дифенил-4-метоксипирилия в реакции с анилинами превращается исключительно в соли пираниминия [59]:



Аналогично протекает превращение солей 4-этоксихромилия с первичными аминами [78, 79]:



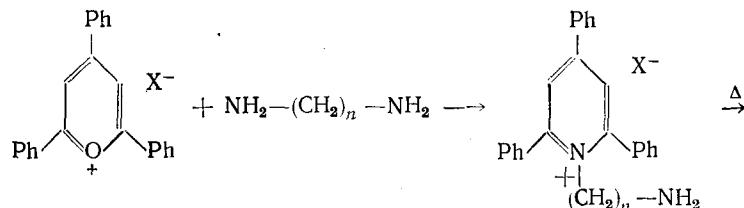
Соли этоксивинилпирилия с ароматическими аминами реагируют с сохранением пиранового цикла [55]:

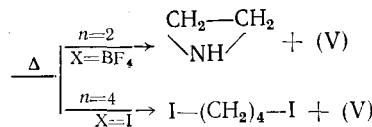


n-Аминофенилпирилиевые соли реагируют с анилином только при кипячении в ДМФА [57].

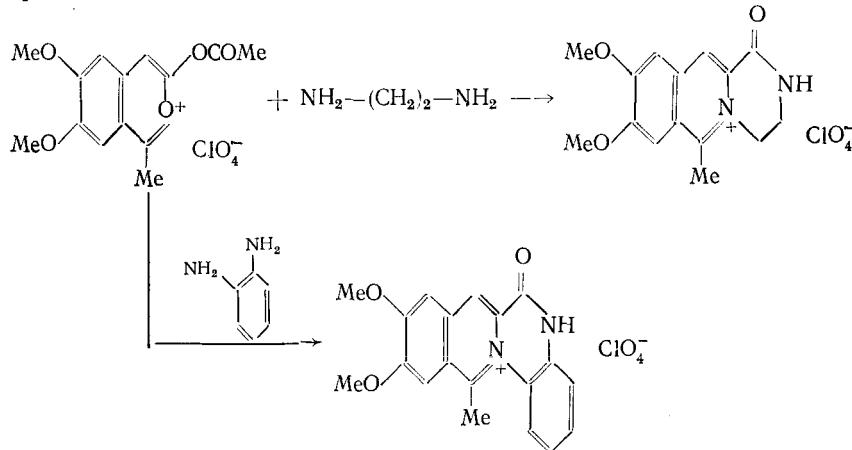
Соли пирилия и 2-бензопирилия в реакции с алифатическими, ароматическими диаминами при молярном соотношении реагентов 2:1 образуют *бис*-пиридиниевые соли [65, 80–82]. При взаимодействии перхлоратов пирилия с эквимолярным количеством арилендиамина образуются соли N-аминоарилпиридиния [83, 84], которые в реакции с перхлоратами пирилия образуют *m*- или *n*-арилен-*бис*-пиридиниевые соли [84], причем таким путем можно получить соединения с различно замещенными пиридиневыми циклами. *o*-Фенилендиамин реагирует с солями пирилия лишь по одной аминогруппе, по-видимому, из-за пространственных затруднений. Вероятно, по этой же причине N-(*o*-аминоарил)пиридиниевые соли не образуют *бис*-пиридиниевых производных [84].

Реакции эквимолярных количеств солей 2,4,6-трифенилпирилия и алифатических диаминов приводят к солям N-аминоалкил-2,4,6-трифенилпиридиния, которые предложено использовать для препаративного получения азидридина [85] и дииодбутана [86] путем их пиролитического разложения:



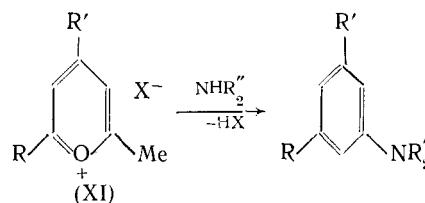


Интересно, что 2-бензопирилиевые соли с 3-карбометоксигруппой вступают в реакцию с некоторыми диаминами по двум реакционным центрам [87]:



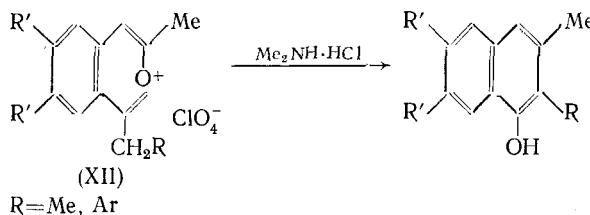
Эти же соли пирилия с *n*-фенилendiамином или 1,8-диаминонафталином превращаются в N-аминоарилзамещенные четвертичные соли изохинолиния [87].

Соли пирилия с 2-метильной или метиленовой группой (XI) при взаимодействии со вторичными аминами в мягких условиях превращаются в N-замещенные анилины [88—90]:



Существенную роль при этом играет основность амина. Так, реакция с высокоосновными dialkylaminами протекает бурно без нагревания [88, 89]. Менее основный индолин с солью (XI), $X=\text{ClO}_4^-$, $R=R'=-4\text{-MeOC}_6\text{H}_4$ соответствующего N-арилиндолина не образует [89].

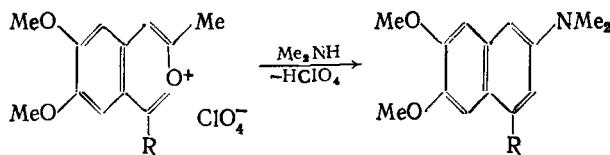
1-Метил-2-бензопирилиевые соли с циклическими и алифатическими вторичными аминами дают dialkylamines нафталинового ряда [65]. Недавно найдено аномальное превращение 1-этил(бензил)замещенных солей 2-бензопирилия (XII) с диметиламином, протекающее в этаноле, с образованием α -нафтоллов [91]:



Такая же реакция осуществляется при действии на перхлорат (XII) щелочью [92], т. е. соль диметиламина оказывает катализическое дей-

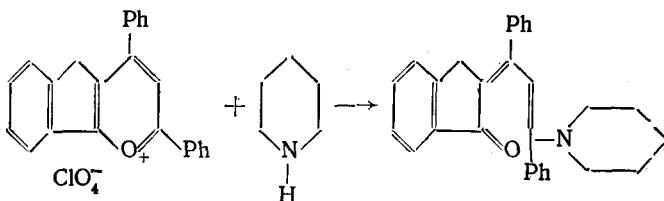
ствие на рециклизацию 2-бензопирилиевого катиона с участием воды, присутствующей в спирте.

Перхлораты (XII) R=H, Me, с газообразным диметиламином рециклируются в третичные β -нафтиламины, что может быть объяснено только первоначальной атакой нуклеофилом по C(3) [93]:

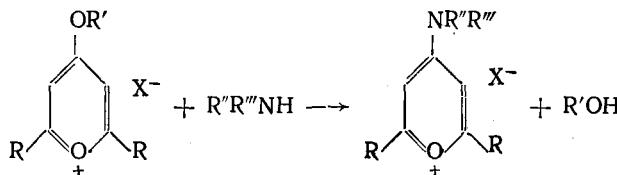


Аналогично взаимодействуют с диметиламином соли тиено- и сelenофено [2,3-с] пирилия [94].

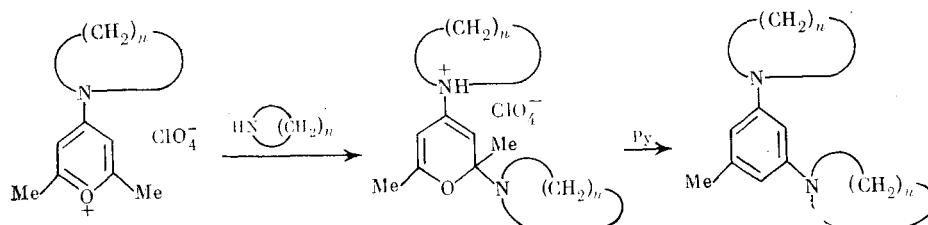
Арилпирилиевые соли, не содержащие алкильной группы в положении 2, действием двух эквивалентов вторичного алифатического амина количественно переводятся в диалкиламинокетоны [32, 62], например:



Соли 2- или 4-алкоксилииля со вторичными алифатическими и гетероциклическими аминами реагируют с сохранением пирилиевого цикла [69, 88, 58, 95, 96]:

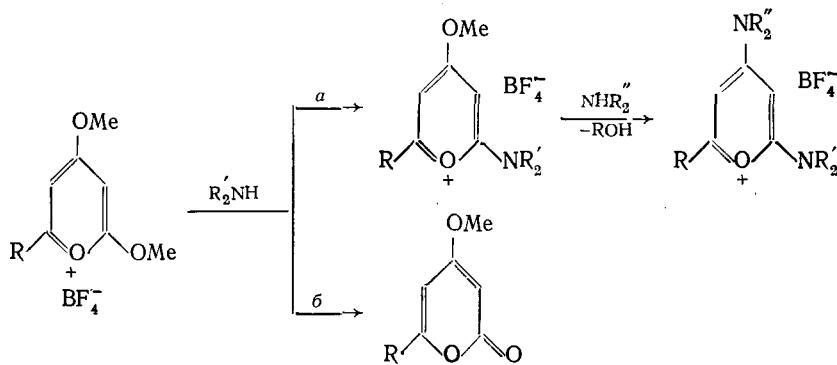


Избыток амина, а также повышение температуры реакции способствуют образованию продукта присоединения двух молей вторичного амина, который при нагревании в пиридине путем рециклизации превращается в производное *m*-диаминобензола [58]:



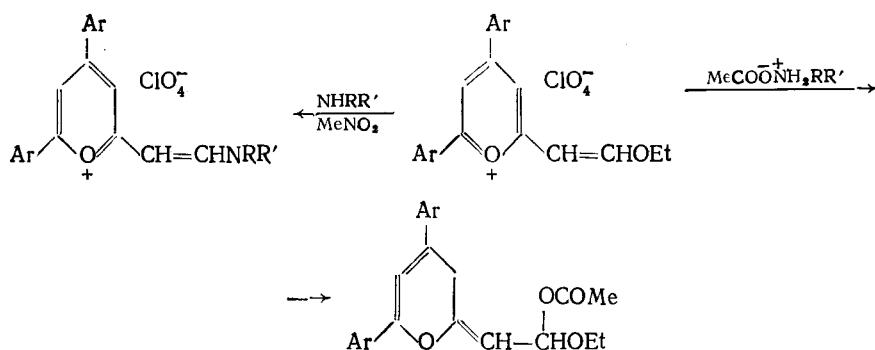
В случае 2-фенилзамещенных солей пирилия подобные *bis*-аддукты не образуются.

Реакция солей 2,4-диметоксилииля со вторичными аминами проходит двумя путями: в основном происходит нуклеофильное замещение при атоме C(2) (путь *a*) и в меньшей степени — метилирование амина, т. е. атака и разрыв связи O—CH₃ с образованием четвертичной соли амина и α -пирона (путь *b*) [97]:

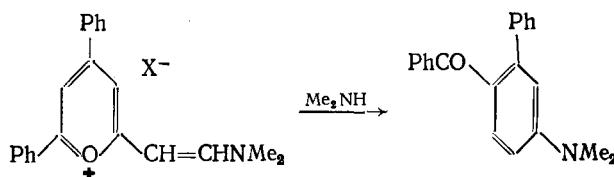


С избытком вторичного амина происходит превращение 4-этокси-2-аминопирилиевой соли в 2,4-диаминопирилиевую [98].

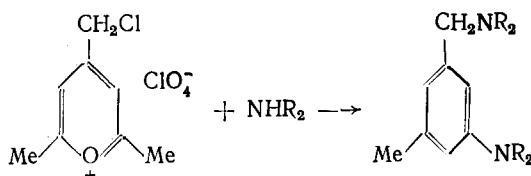
2-Этоксивинилпирилиевые соли в реакции со вторичными аминами образуют либо аминовинилпирилиевые соли, либо ацетальцилами в зависимости от применяемого растворителя [55]:



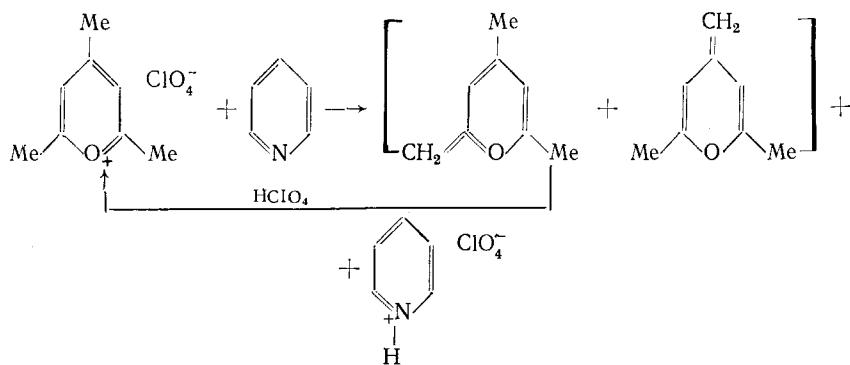
При взаимодействии аминовинилпирилиевых солей со вторичными аминами может происходить замещение одной аминогруппы на другую [70]. Перхлорат 2-диметиламиновинил-4,6-дифенилпирилия с диметиламином превращается в бензоилзамещенный анилин [99]:



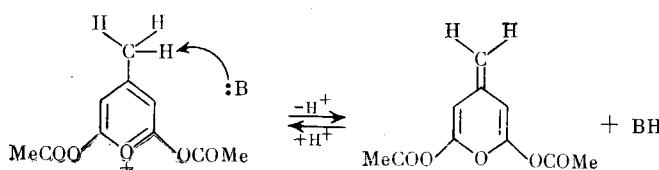
4-Галоген-2,6-дифенилпирилиевые соли легко замещают галоген при взаимодействии со вторичными циклическими и алициклическими аминами, образуя различные перхлораты 4-диалкиламинопирилия [100]. Перхлорат 4-хлорметил-2,6-диметилпирилия реагирует со вторичными аминами и по положению 2 пирилиевого цикла, и по заместителю в метильной группе, образуя ароматические диамины [101]:



Реакция перхлората 2,4,6-триметилпирилия (ТМПП) с триэтиламином, пиридином, бензимидазолами, имидазолами, хинолином и пиразолами протекает с депротонированием метильной группы пирилиевого кationa [102—104]:



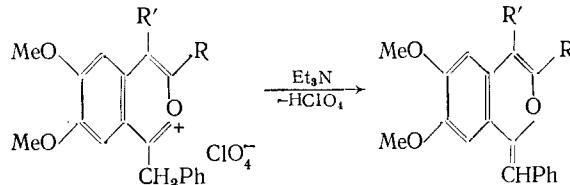
Путем изучения ИК-спектров перхлоратов пиридиния, образующихся в реакции с селективно 2- или 4-действиированными ТМПП, показано, что протон отщепляется как от 2-CH_3 , так и от 4-CH_3 -групп [102]. Образующиеся метиленпираны, являясь чрезвычайно реакционноспособными соединениями, претерпевают дальнейшие превращения в гексамер метиленпиранов, строение которого установить не удалось [103]. Сравнительно устойчивые метиленпираны могут быть получены только при наличии эффективных электроноакцепторных заместителей в пирановом цикле. Так, в реакции соли 4-метил-2,6-дикарбометоксирилия с пиридином выделен и спектрально охарактеризован метиленпиран [105]:



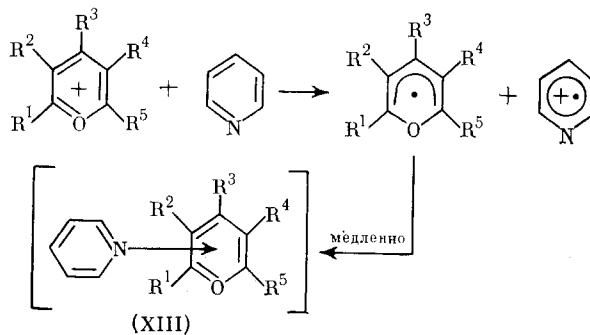
Интересно, что аналогично пиридину действует на эту соль анилин.

Димеризация перхлората 4-метилфлавилия в пиридине, как полагают авторы [106, 107], тоже происходит через промежуточное образование метиленпирана.

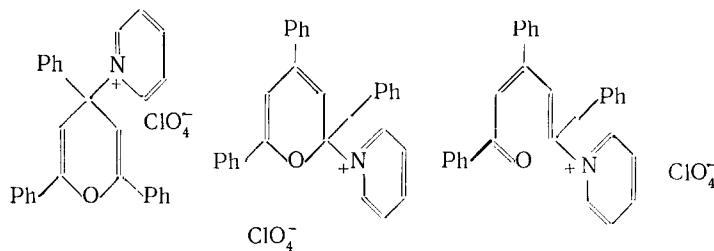
1-Бензил-2-бензопирилиевые соли при обработке триэтиламином в безводной среде образуют устойчивые бензилиденизохромены [108]:



Полиарилзамещенные соли пирилия при растворении в безводном пиридине генерируют пириниевые радикалы [109], спектры ЭПР которых идентичны спектрам радикалов, образующихся при восстановлении соответствующих солей пирилия цинком [110, 111]:

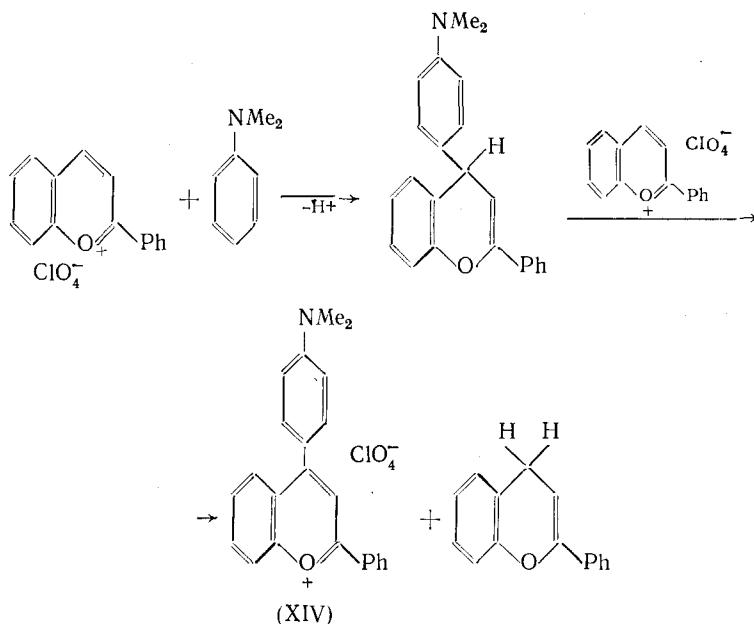


Пиранильные радикалы медленно образуют донорно-акцепторные комплексы с пиридином (XIII). Установлено, что в пиридиновом растворе перхлората 2,4,6-трифенилпирилия (ТФПП) кроме комплекса (XIII), где $R^1=R^3=R^5=Ph$; $R^2=R^4=H$, присутствует небольшое количество продуктов присоединения пиридина по положениям 4 или 2 пирилиевого цикла и нециклический валентный изомер последнего [112]:



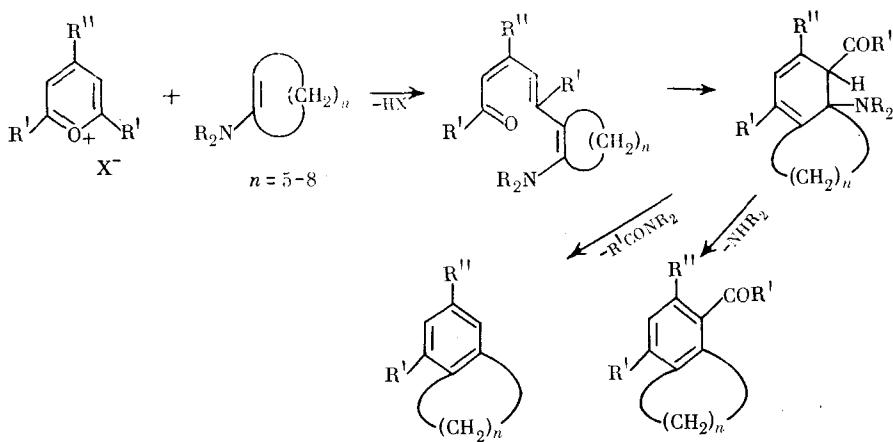
Показано, что ТФПП образует комплексы с переносом заряда также с трифениламином и его производными [113].

Соли пирилия и 1-бензопирилия со свободным положением 2 или 4 реагируют с арилзамещенными третичными аминами и электронодонорными гетероциклическими соединениями с образованием аминоарил- или гетарилпирилиевых солей [114—116, 15], например (XIV):

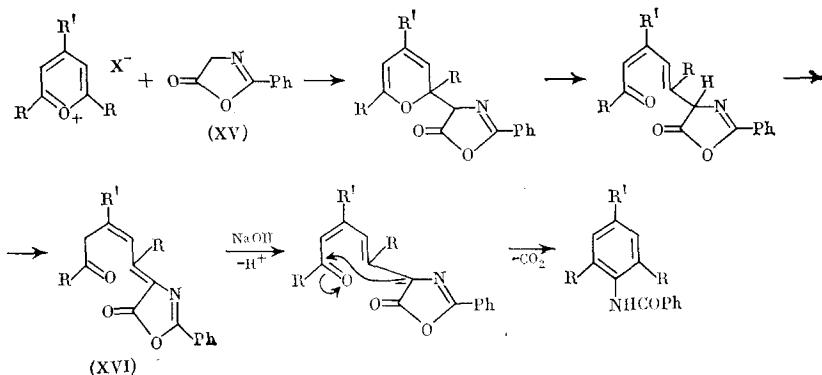


Соли гетарилпирилия образуются также при взаимодействии 2- и 4-метокси-, метилмеркапто- и хлорпирилиевых солей с N-содержащими гетероциклами [100, 116—121].

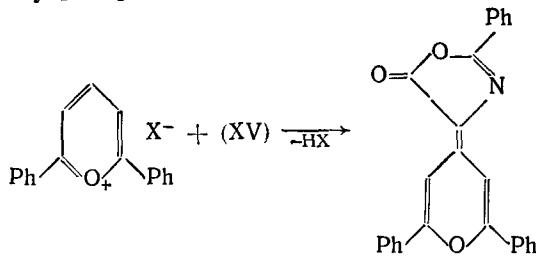
В реакции солей пирилия с енаминами, содержащими третичный атом азота (NR_2 —пирролидинил или морфилинил), роль отщепляющейся в процессе превращения аминогруппы состоит в увеличении нуклеофильности двойной связи [122]:



Взаимодействие азалактона (XV) с 2,4,6-тризамещенными солями пирилия происходит путем нуклеофильной атаки положения 2 пирилиевого цикла, приводящей к образованию оксазолинонов (XVI). Последние после краткой обработки водной щелочью превращаются в N-бензойланилины [123]:



Взаимодействие (XV) с солями 2,6-дифенилпирилия приводит к пирилиденоксазолину [123]:

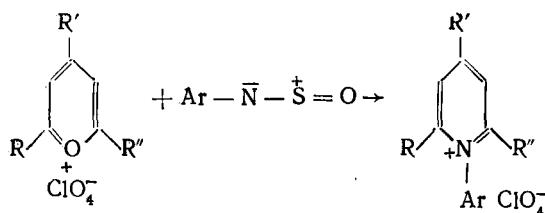


Аналогично получены пирилидентиазолиноны [124].

Таким образом, N-содержащие неароматические гетероциклы реагируют с солями пирилия по наиболее нуклеофильным углеродным атомам.

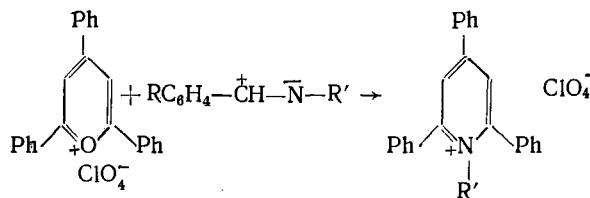
III. РЕАКЦИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППЫ S=N-, C=N- И N₃-ГРУППЫ

Реакция солей пирилия с тиониланилинами в ДМФА приводит к N-арилзамещенным солям пиридиния [125]. Авторы полагают, что она начинается с присоединения тиониланилина к атому C(2) пирилиевого цикла с последующим раскрытием пиранового кольца, внутримолекулярным 1,2-циклоприсоединением и элиминированием молекулы SO₂:

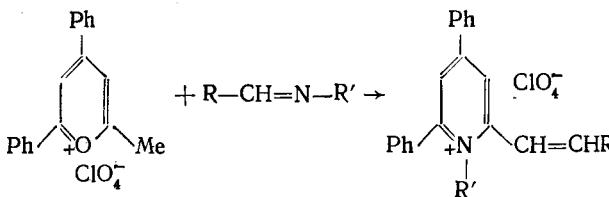


Поскольку реакция проводилась в условиях, исключающих гидролиз тиониланилинов, альтернативная схема превращения — гидролиз тиониланилина и реакция анилина с солью пирилия — исключается.

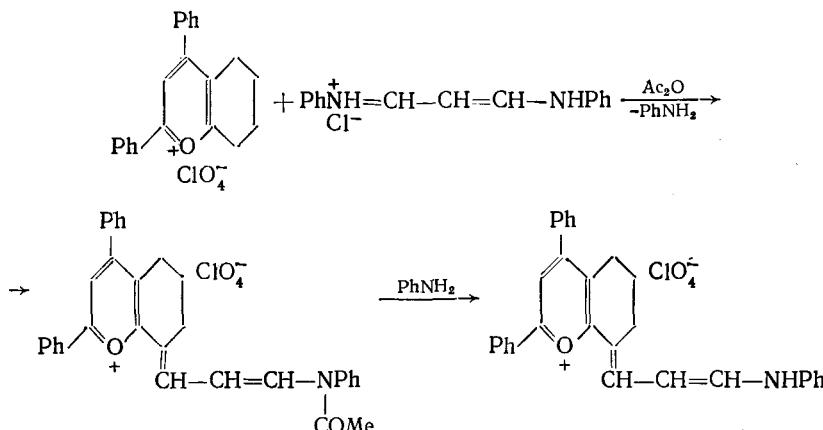
Взаимодействие ТФПП с азометинами в ДМФА, приводящее к солям пиридиния [126, 127], протекает, вероятно, по сходному механизму:



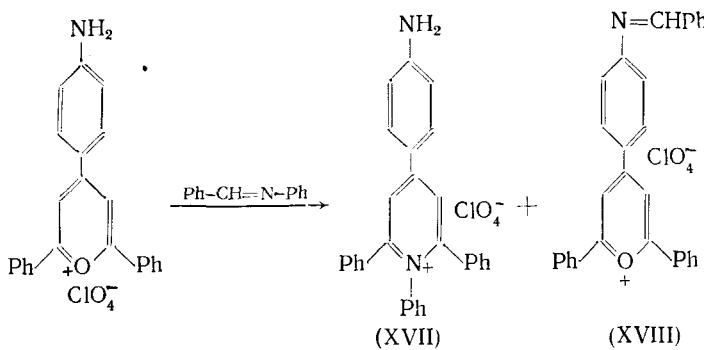
Соль пирилия с 2-метильным заместителем образует перхлорат α -стирилпиридиния [127]:



По метиленовой группе в положении 2 пирилиевого катиона осуществляется реакция с дианилидом малонового диальдегида [128]:



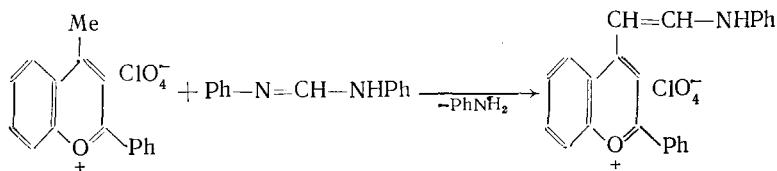
Перхлорат 4-(*n*-аминофенил)пирилия с бензальанилином дает две соли — (XVII) и (XVIII) [57]. Взаимодействие предпочтительно проходит по положению 2 исходного перхлората, приводя к соли пиридиния (XVII), а выделяющийся бензальдегид образует азометин (XVIII) с исходной солью [57]:



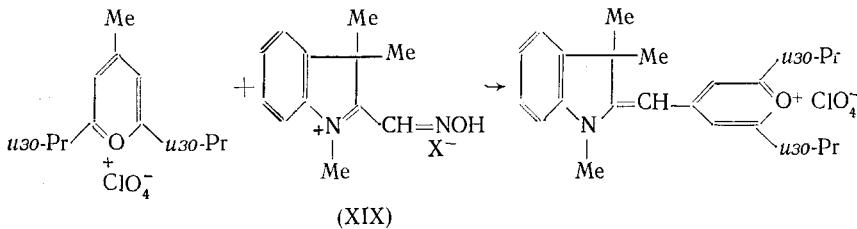
Отдельно показано, что соединение (XVII) в тех же условиях с бензальдегидом не взаимодействует.

В реакции замещенных 2-бензопирилиевых солей с монобензилиден-*o*-(или *n*)-фенилendiаминами превращение предпочтительно проходит по группе $-\text{CH}=\text{N}-$, а не по аминогруппе [84].

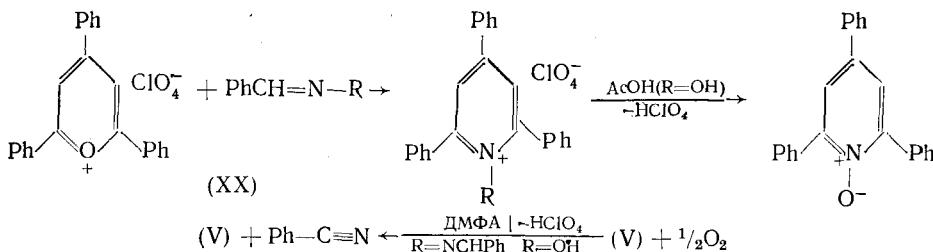
Реакция перхлората 4-метилфлавилия с дифенилформамидином приводит к аминовинилпирилиевой соли [129]:



Превращение перхлората 4-метил-2,6-диизопропилпирилия с альдоксимом (XIX) также проходит по метильной группе [72]:

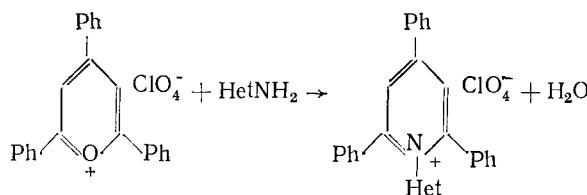


Изучены реакции ТФПП с бензальдоксимом (XX), $\text{R}=\text{OH}$, бензальфенилгидразином (XX), $\text{R}=-\text{NHPh}$, и бензальазином (XX), $\text{R}=-\text{N}=\text{CHPh}$. В уксусной кислоте с бензальдоксимом получена N -окись 2,4,6-трифенилпиридинина, а с бензальфенилгидразином — N -анилинопиридиниевая соль [127]:



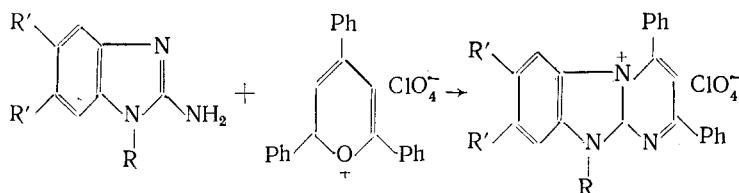
Образующиеся соли пиридиния в кипящем ДМФА отщепляют пиридин (V). Реакцию с бензальазином можно рассматривать как метод получения бензонитрила.

В последние годы найдено, что взаимодействие ТФПП с гетероциклическими аминами ведет к получению солей N-гетарилпиридиния [103, 130] (Het — гетарил):



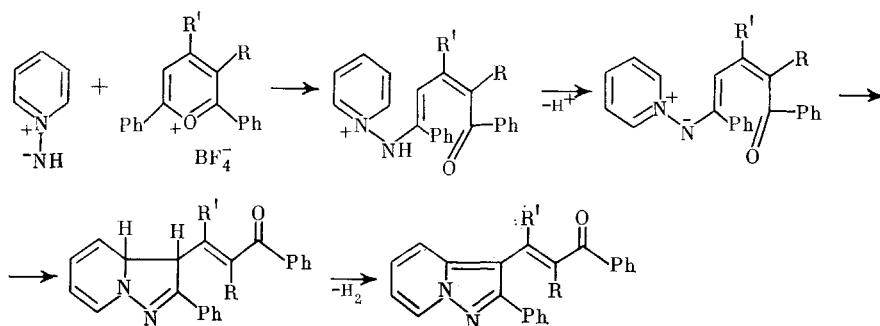
Аналогичные гетарилпиридиниевые соли получены из перхлората 2,6-дифенил-4-*n*-аминофенилпирилия [131] и ТМПП [132, 133, 80, 60]. Однако в случае ТМПП по этому пути реагируют лишь амины, константа основности которых в ацетонитриле $pK_a \geq 5$ [103]. Наличие пиридинового атома азота в гетероцикле способствует отщеплению протона от метильной группы соли пирилия, что ведет, как было отмечено, к образованию гексамера [103]. По этому пути взаимодействуют гетероциклические амины, в которых, благодаря существенному вкладу заряженной резонансной формы с положительным зарядом азота аминогруппы, основность последней существенно понижена.

Конденсацией N-аминогетероциклов с 2,4,6-замещенными солями пирилия получены N—N-связанные соли гетарилпиридиния [134]. В реакции ТФПП с 1-алкил-2-аминобензимидазолами принимают участие оба нуклеофильных центра молекулы аминогетероцикла (аминогруппа и пиридиновый атом азота), что приводит к получению солей пириимида [1,2-а]ベンзимидазолия [135, 136]:

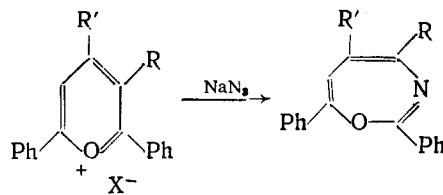


ТФПП образует также конденсированную систему пириимида [1,2-а]нафтимидазолия с 3-бензил-2-аминонафт [1,2-д]имидазолом [136, 131]. Однако взаимодействие указанного перхлората с азометинами этих гетероциклических аминов протекает подобно реакциям бензальанилинов, что ведет к образованию N-гетарилпиридиниевых солей [127]. Таким образом, найдено, что если гетероциклический амин не образует четвертичной пиридиниевой соли с ТФПП, она может быть получена из азометина указанного амина.

Для взаимодействия арилзамещенных солей пирилия с N-пиридинийимином характерно нестандартное течение реакции, когда во внутримолекулярной 1,5-биполярной циклизации участвует положение 2 пиридиниевого реагента. В результате образуются производные пиразоло [1,5-а]пиридина [137]:



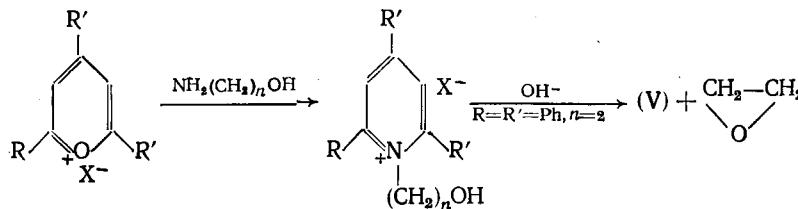
Под действием азода натрия происходит рециклизация моноциклических солей пирилия в 1,3-оксазепины [138]:



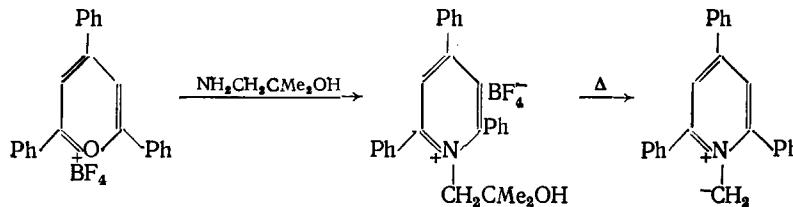
Аналогично протекает реакция перхлоратов 1-бензопирилия с азидом натрия, приводящая к образованию бензо[f]-1,3-оксазепинов [139].

IV. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫМИ АМИНАМИ

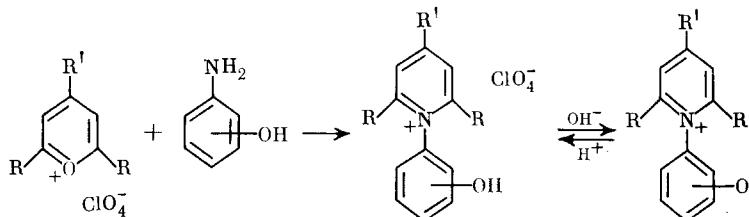
Взаимодействие солей пирилия с алифатическими аминоспиртами получены N-оксиалкилпиридиневые соли [85, 140, 141]; изучены их некоторые превращения [85, 140]:



При этом найден оригинальный способ получения 2,4,6-трифенилпиридиний — метилида [85]:

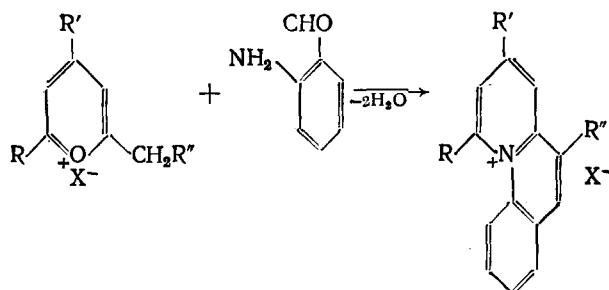


Соли пирилия легко взаимодействуют с *n*-, *m*- и *o*-аминофенолами и с нитрозамещенными в *m*-положении к группе NH₂ аминофенолами, образуя 1-оксиарилпиридиневые производные, депротонирующиеся при действии щелочей в O⁻—N⁺-пиридиневые бетаины [142, 143]:



Перхлорат симметричного октагидроксантилия в реакцию с *o*-, *m*- и *n*-аминофенолами и этианоламином легко превращается в N-замещенные соли октагидроакридиния [76].

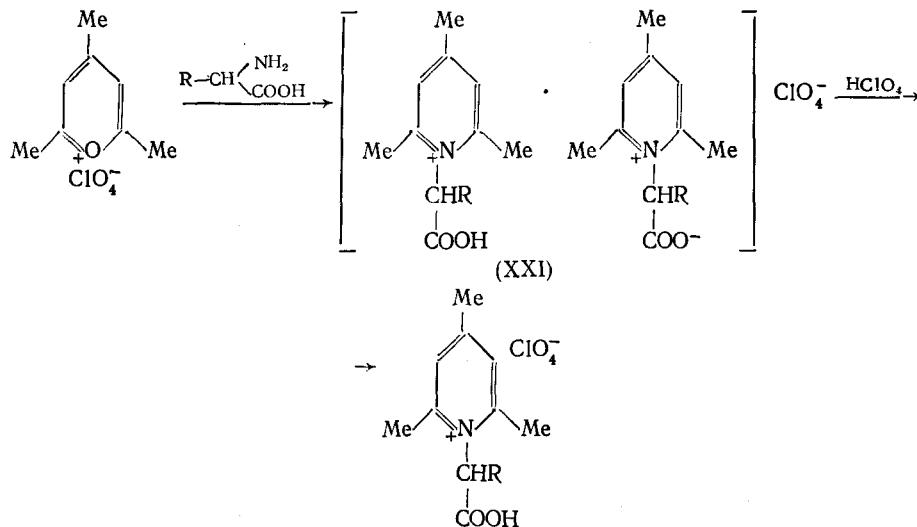
В реакции 2-метил(или метилен)замещенных солей пирилия с *o*-аминобензальдегидом удалось использовать обе функции реагента и простым одностадийным синтезом получить производные конденсированной гетероциклической системы бензо [c] хинолизиния [144]:



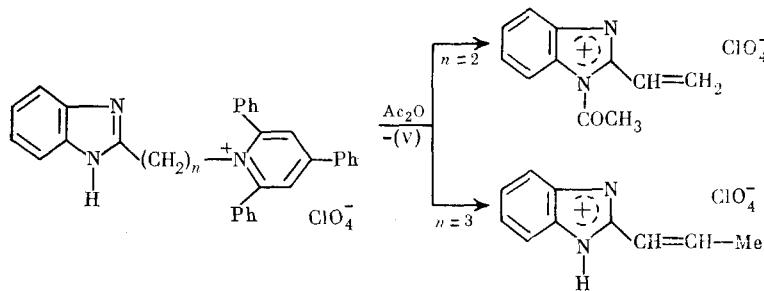
Реакция солей пирилия с ароматическими аминокислотами протекает с образованием N-карбоксифенилпиридиниевых производных [145, 130], которые депротонируются с помощью ионообменных смол, образуя устойчивые соединения цвиттер-ионной структуры [130].

Этиловые эфиры глицина, фенилаланина и глицилглицина легко реагируют с ТМПП, ТФПП и перхлоратами 5,6,7,8-тетрагидробензопирилия и *сим-октагидроксантилия* с образованием N-карбалкоксизамещенных четвертичных солей пиридиния, тетрагидрохинолиния и октагидроакридиния [146, 147].

Конденсация ТМПП с α -аминокислотами и пептидами протекает в более жестких условиях, чем с их эфирами, образуя димерные продукты (XXI). Последние при обработке HClO_4 превращаются в пиридиниевые соли [145, 148]:



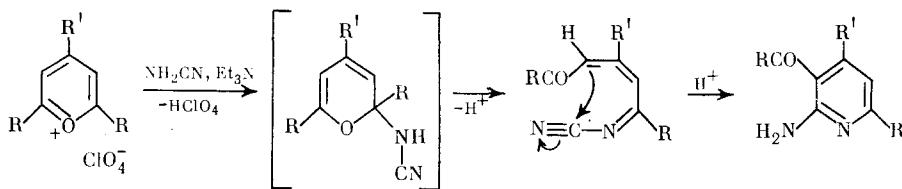
Показано, что ТФПП с α -аминокислотами продуктов конденсации не образует [81]. Взаимодействие ТМПП и ТФПП с β -аланином и γ -аминомасляной кислотой осуществляется легко, приводя к соответствующим перхлоратам пиридиникарбоновых кислот. Последние при реакции с *o*-фенилендиамином переведены в соли N-бензимидазолилалкилпиридиния, которые при кипячении в уксусном ангидриде подвергаются термическому распаду [81].



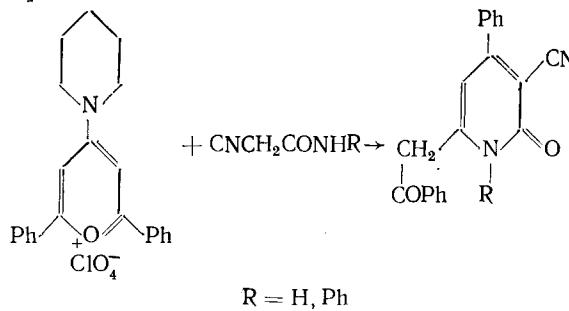
Эти реакции можно рассматривать как простой способ получения 2-алкенилбензимидазолов.

Диаминомонокарбоновые кислоты (лизин и орнитин) взаимодействуют с ТМПП и ТФПП по ϵ - или δ -аминогруппе, образуя аминокислоты с пиридиниевым заместителем [149]. Напротив, с аминодикарбоновыми кислотами (аспарагиновой и глутаминовой) соли пирилия не вступают в реакцию. Перечисленные выше исследования показали принципиальную возможность реакции солей пирилия со свободными аминогруппами белков; полагают, что на этом основано мутагенное действие ТМПП [150, 151]. Эта же соль пирилия использовалась как селективный реагент для химической модификации α -химотрипсина [152].

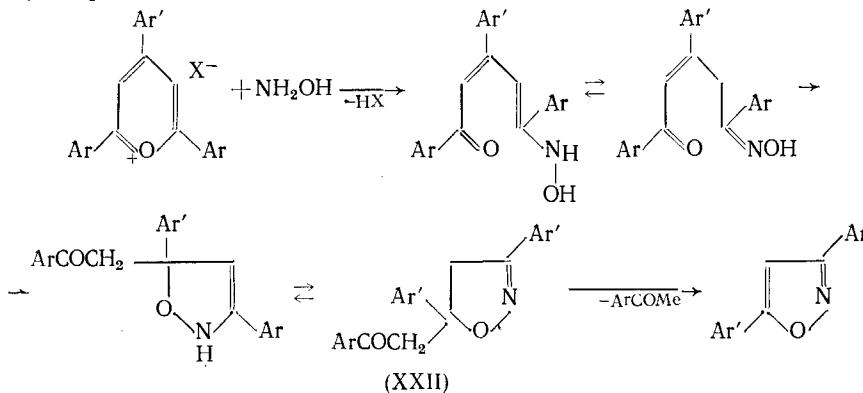
2,4,6-Триарилпирилиевые соли гладко взаимодействуют с цианамидом в присутствии триэтиламина, образуя 2-амино-3-ароилпиридины [153]. Реакция с цианамидом относится к редкому в химии пирилиевых солей типу превращений, когда реагент выступает сначала в роли нуклеофила, а затем в роли электрофила:



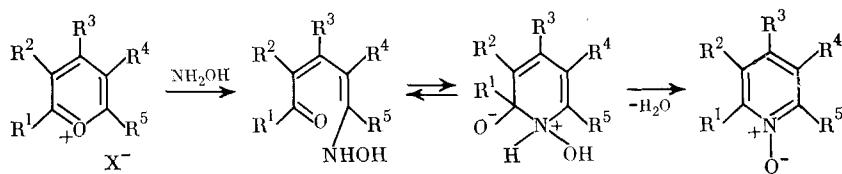
С цианацетамидом и цианацетанилидом в присутствии основания реакция протекает без участия цианогруппы в образовании пиридинового цикла [58]:



Соли триарилпирилия с гидроксиламином в нейтральной или основной средах образуют фенацилпроизводные изоксазолинов (XXII), распадающиеся при нагревании на ацетофенон и 3,5-дифенилизоксазолы [154, 155]:



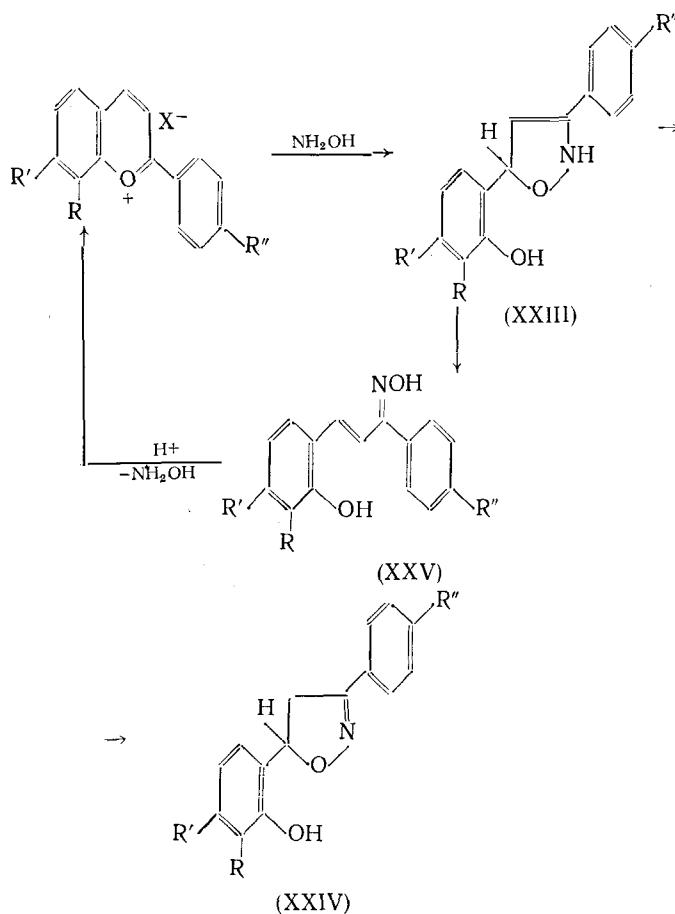
В кислой среде арилпирилиевые соли и гидроксиламин превращаются в N-окиси арилзамещенных пиридинов [156]:



Наряду с N-окисями 2,4,6-триарилзамещенные соли пирилия образуют в этих условиях изоксазолины (XXII) и их оксими. При наличии еще хотя бы одного заместителя в положении 3 или 5 пирилиевого цикла реакция приводит исключительно к N-окисям пиридина. Образование N-окиси 2,4,6-триметилпиридина в реакции ТМПП с гидроксиламином происходит как в кислой, так и в основной средах.

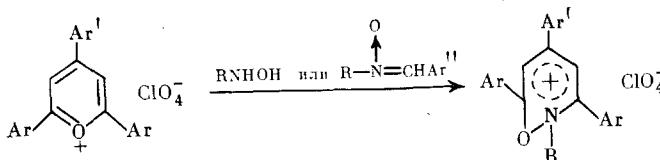
При реакции солей гетарилпирилия с гидроксиламином получены изоксазолы [15, 16, 157], а из перхлората 1,3-диметил-2-бензопирилия — N-окись изохинолина [65].

Реакция флавилиевых солей с гидроксиламином ведет к *o*-оксифенилзамещенным изоксазолинам (XXIII), которые можно подвергнуть термической перегруппировке в изоксазолины (XXIV) или превратить в кислых средах в оксими (XXV), рециклизующиеся в исходную соль флавилия путем отщепления молекулы гидроксиламина [158].



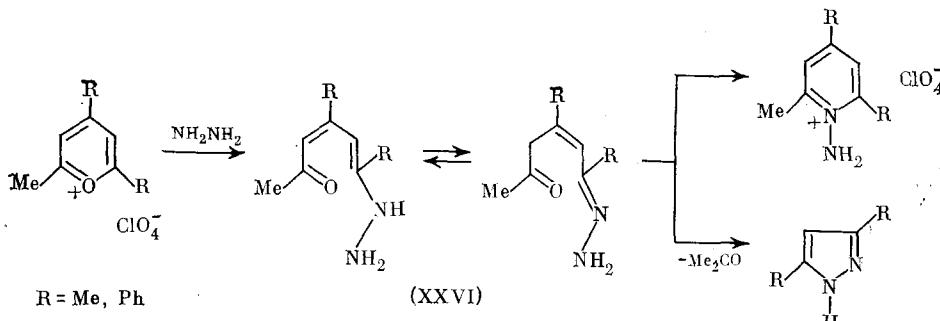
Перхлорат 4-этоксифлавилия с гидроксиламином образует оксим флавона [79].

Реакция замещенных арилгидроксиламинов с 2,4,6-триарилпирилиевыми солями в ДМФА сопровождается расширением цикла, что приводит к синтезу нового семичленного катиона с восемью π -электрононами — 1,2-оксазепиния [159]:



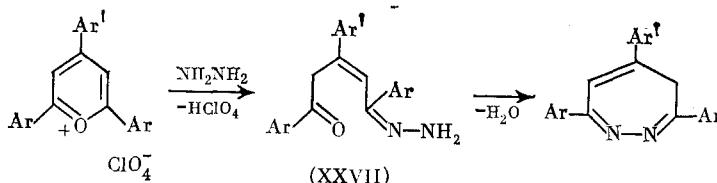
Те же катионы получены при взаимодействии 2,4,6-триарилпирилиевых солей с альдонитронами [159].

При наличии 2-алкильного заместителя перхлораты пирилия в реакции с гидразином (соотношение реагентов 1:1) образуют N-аминопиридиневые соли [160]:



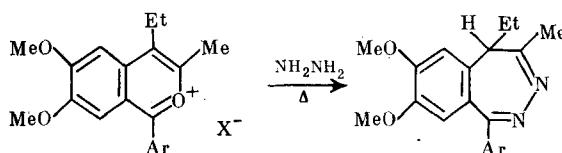
Аналогично получены соли 1-аминооктагидроакридиния [161], 1-амино-2,6-диметил-4-(бензтиазолил-2)пиридиния [16] и 12-амино-11,13-диметил [9] (2,6)пиридиниофания [22]. Промежуточный гидразон (XXVI) может в мягких условиях под действием избытка гидразина отщеплять молекулу ацетона, циклизуясь в производное пиразола [161].

Реакция солей арилпирилия с гидразином сопровождается расширением цикла с образованием 4Н-1,2-диазепинов [154, 162—164, 57]:



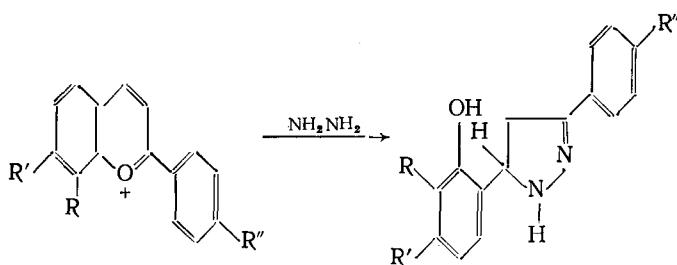
Удалось выделить промежуточный моногидразон (XXVII), внутримолекулярная конденсация которого приводит к 1,2-диазепину [165]. Получены также 1,2-диазепины с трет-бутильными [166] и метильными [58] заместителями в положениях 3,7.

1-Арилзамещенные соли 2-бензопирилия с гидразином превращаются в 5Н-2,3-бензодиазепины [167]:

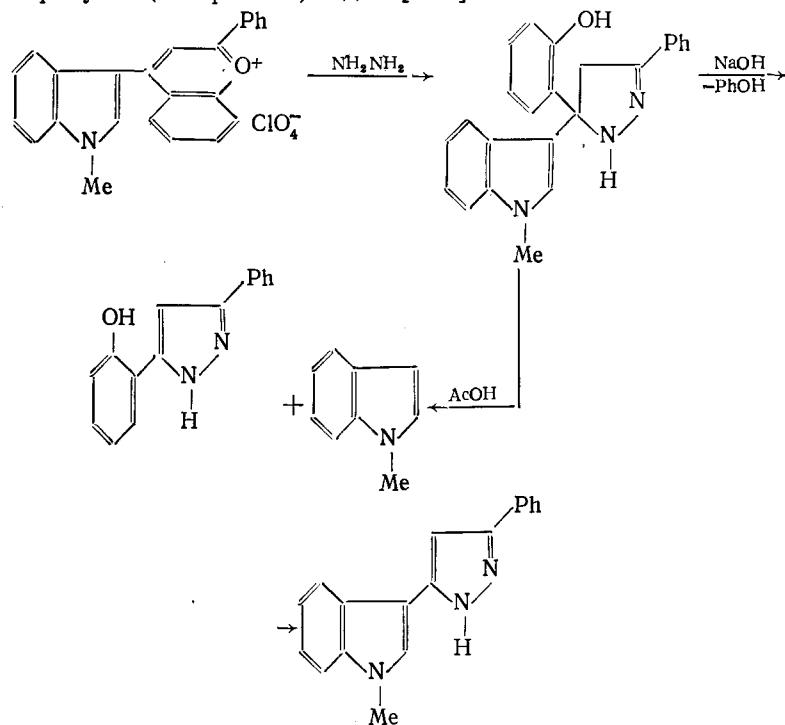


$Ar = 3, 4$ -диметоксифенил; $X = Cl, Br, HSO_4, ClO_4$

Соли флавилия со свободным положением 4 атакуются гидразином исключительно в положение 2. Продукт присоединения далее изомеризуется с размыканием пиранового кольца и циклизуется в 4,5-дигидро-1Н-пиразол [158]:

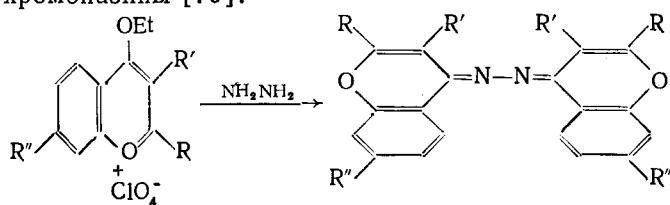


4-Индолилфлавилиевые соли реагируют с гидразином аналогично, однако в присутствии основания пиразолин отщепляет фенольный заместитель, образуя 3-(5-пиразоло)индол [166]:

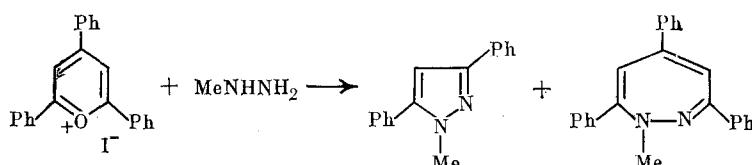


При кипячении в уксусной кислоте пиразолин расщепляется до 1-метилгетероиндола и 3-фенил-5-о-оксифенилпиразола.

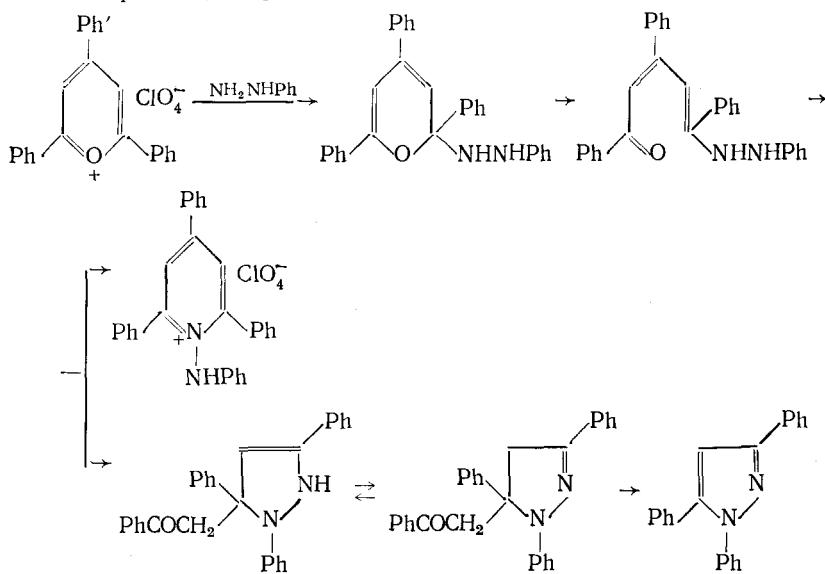
4-Этокси-1-бензопирилиевые соли при взаимодействии с гидразином образуют хромоназины [79]:



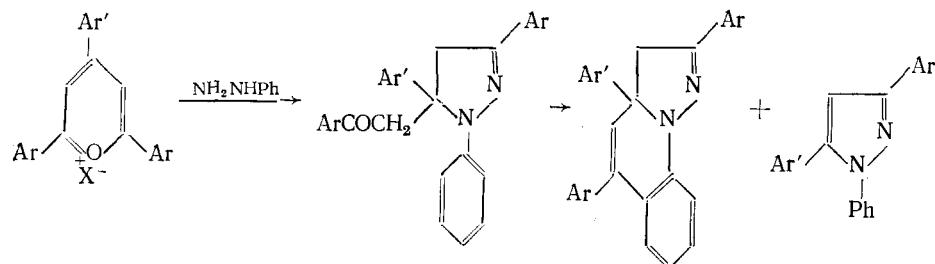
2,4,6-Трифенил- и 2-метил-4,6-дифенилпирилиевые соли в реакции с метилгидразином образуют замещенные пиразолы, небольшое количество фенацилметилпиразолинов и только из иодида 2,4,6-трифенилпирилия с выходом 4% получен 1-метил-3,5,7-трифенил-1Н-1,2-диазепин [168]:



Реакция 2,4,6-тризамещенных солей пирилия с эквимолярным количеством фенилгидразина приводит к солям N-фениламинопиридиния [169]. С двукратным количеством фенилгидразина ТФПП рециклируется в фенацилпиразолин, который может отщеплять ацетофенон, превращаясь в пиразол [154]:



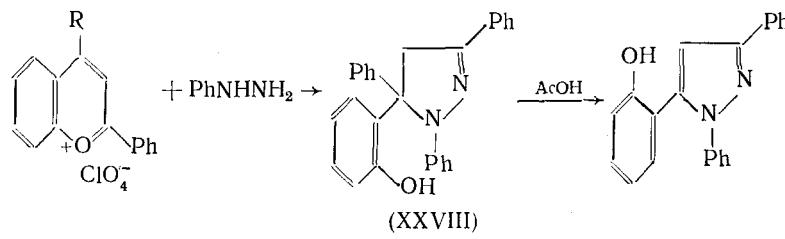
В присутствии большего избытка фенилгидразина образующиеся фенацилпиразолины способны к внутримолекулярной конденсации в 4Н-пиразоло[2,3-*a*] хинолин [170]:



Наряду с этим происходит ароматизация пиразолина в пиразол путем отщепления ацетофенона.

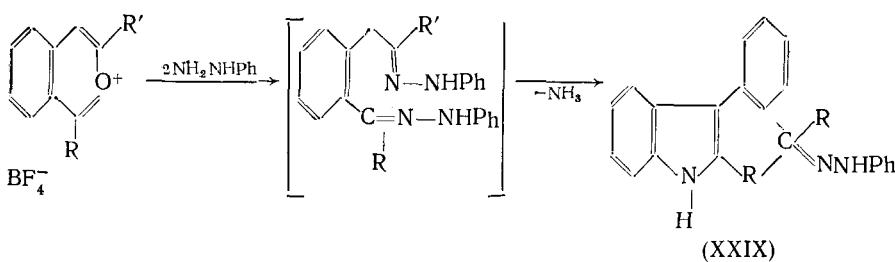
В реакции 4-(бензиазолил-2)-2,6-диметил- [16] и 4-(1-алкилиндолил-3)-2,6-дифенилпирилиевых солей [171] с фенилгидразином выделены соответствующие пиразолы.

Соли 1-бензопирилия [166] и пирилий [2,3-*b*] индола [157] с фенилгидразином образуют пиразолины, например (XXVIII):



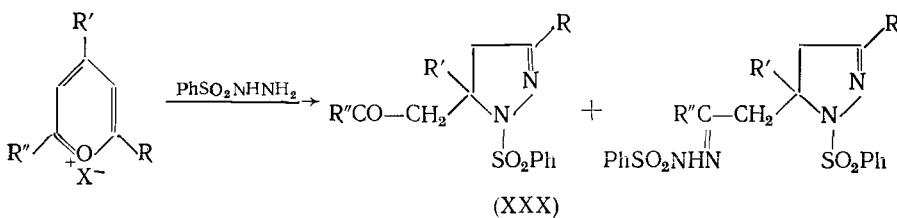
$R = 1\text{-метилиндолил-3}$

2-Бензопирилиевые соли в реакции с фенилгидразином образуют замещенные индолы (XXIX), вероятно, через промежуточный бис-фенилгидразон, аналогично синтезу индолов по Фишеру [49]:

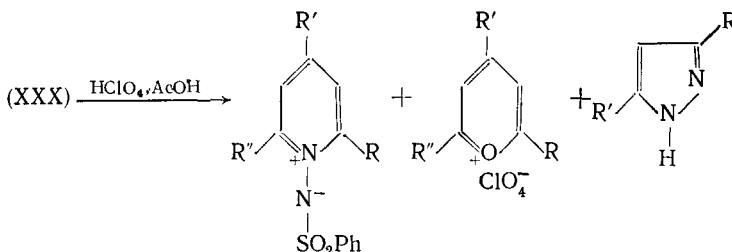


Примеры превращения солей пирилия в 1-фенил-1H-1,2-диазепины пока не известны.

Гидразид бензолсульфокислоты с арилзамещенными солями пирилия дает пиразолинилацетофеноны (XXX) или смесь последних с их бензолсульфогидразонами [172]:

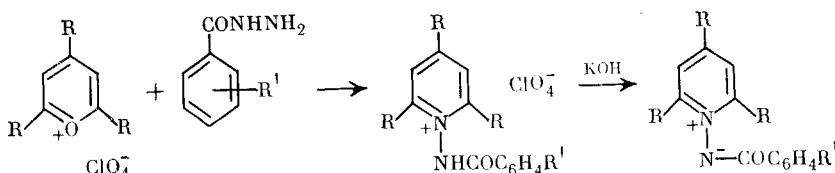


Интересно, что действием HClO_4 в уксусной кислоте на пиразолины (XXX) можно осуществить их рециклизацию либо в N-пиридиниобензолсульфимид, либо в соль пирилия в зависимости от природы арильного заместителя [173]:

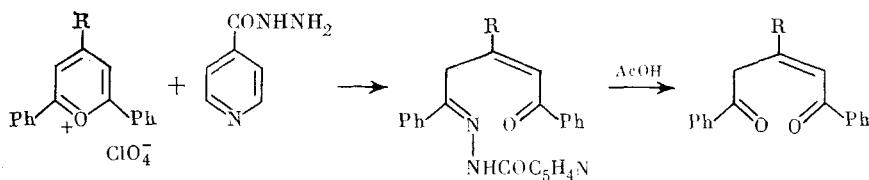


При $R' = R'' = \text{Ph}$, $R = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ образуется смесь трех продуктов; при $R' = R'' = \text{Ph}$, $R = n\text{-BrC}_6\text{H}_4$ образуется только соль пирилия; а при $R'' = \text{Me}$, $R = R' = n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ образуется только бетаин.

Реакции гидразидов замещенных бензойных кислот с солями пирилия протекают аналогично реакциям с ароматическими аминами с образованием 1-ациламинопиридиниевых солей, щелочная обработка которых приводит к ацилиминопиридиниевым бетаинам [161, 174, 175]:



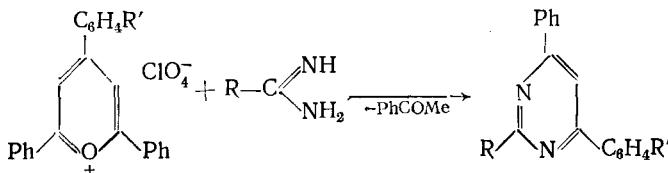
При кипячении перхлоратов арилпирилия в ДМФА с двукратным количеством гидразида бензойной или изоникотиновой кислот образуются монобензоил- или моноизоникотиноилгидразоны пентен-1,5-диона, гидролизующиеся до 1,5-дикетонов при кипячении в уксусной кислоте [171]:



R-1-бензилиндолил-3, 1-метилиндолил-3, фенил

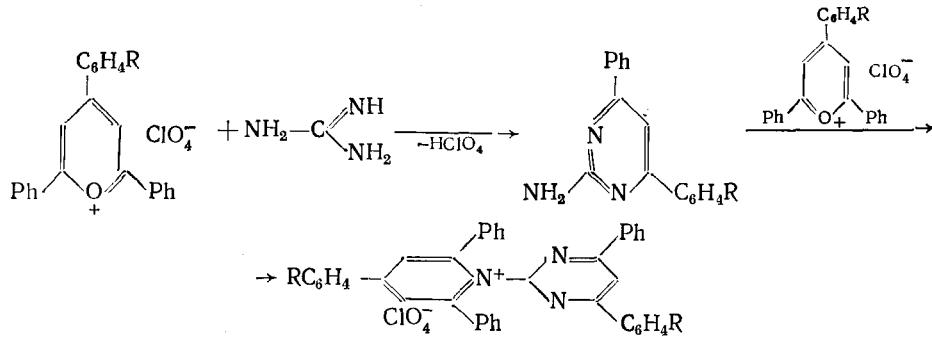
V. РЕАКЦИИ С ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АМИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ГРУППУ N—C—N

Недавно обнаружено, что в реакции перхлоратов 2,4,6-триарилпирилия с амидинами принимают участие обе аминогруппы последних, что ведет к образованию 2,4,6-триарилпиридинов [176, 177]:

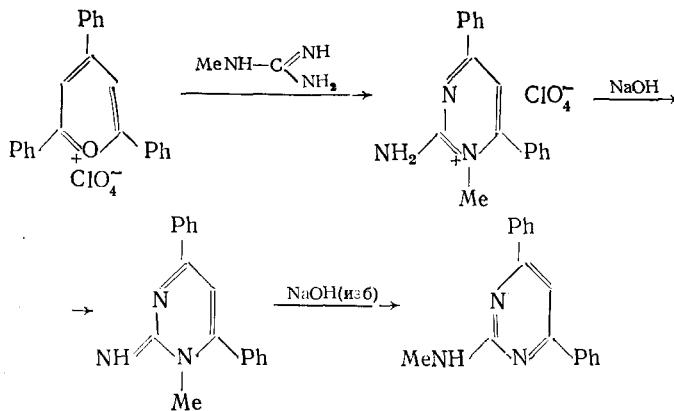


Незамещенные в положении 4 соли пирилия взаимодействуют с амидинами аналогично, образуя 2,4-диарилпиридины [177]. Метилсодержащие соли пирилия не превращаются в пиридины при действии амидинов.

Рециклизация перхлоратов 2,4,6-триарилпирилия с гуанидином приводит промежуточно к 2-аминопиридинам, которые реагируют с исходной солью пирилия [178, 179]:

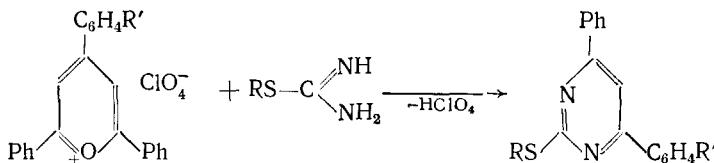


При взаимодействии тех же солей пирилия с метилгуанидином атака пирилиевого катиона осуществляется преимущественно более основной метиламиногруппой нуклеофилла. Строение образующегося неустойчивого 2-иминодигидропиридинина подтверждено перегруппировкой его по Димроту в 2-метиламино-4,6-дифенилпиридин [179]:



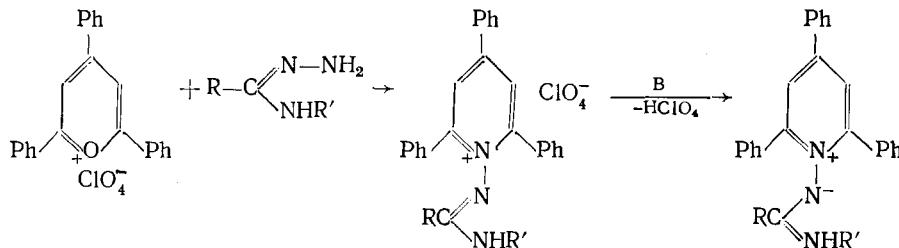
С сульфанилгуанидином ТМПП и ТФПП реагируют по одной аминогруппе гуанидинового фрагмента, образуя соответствующие соли пиридиния [179]. Образование пиридинового цикла можно было бы ожидать и в реакции солей пирилия с мочевиной или тиомочевиной. Однако взаимодействие их и N-замещенных мочевин с ТФПП в ДМФА приводит к пиридину (V) [180].

В отличие от мочевин и тиомочевины S-замещенные изотиомочевины легко реагируют с солями пирилия, образуя 2-алкилтио-4,6-диарилпиридины [180, 181]:

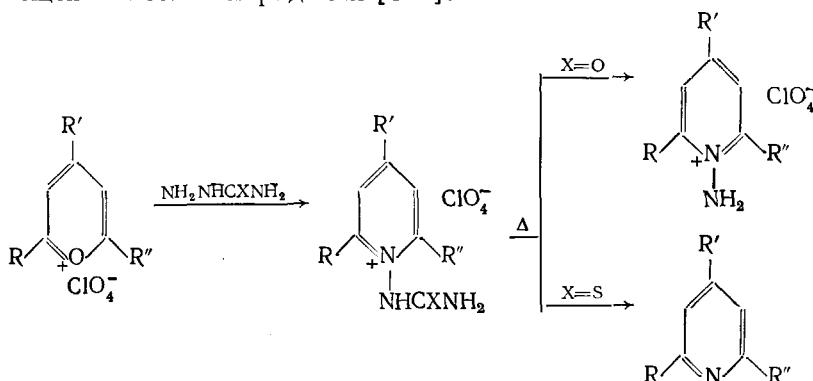


Перхлорат 2-метил-4,6-дифенилпирилия и ТМПП в реакции с S-бензилизотиомочевиной превращаются в соответствующие пиридины. Очевидно, электрофильность атома С(4) в этих солях недостаточна для циклизации в пиридин.

Амидразоны в реакции с ТФПП в мягких условиях образуют 2,4,6-трифенилпиридиневые соли, легко депротонирующиеся в присутствии оснований в замещенные пиридиний-N-илиды [182, 183]:

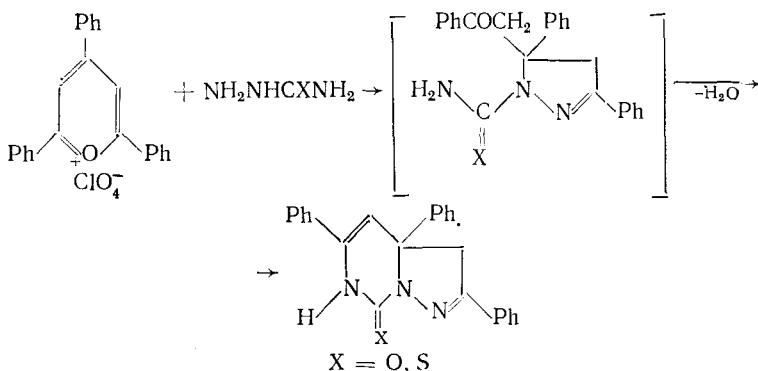


Реакция перхлоратов 2,4,6-тризамещенных солей пирилия с семи- и тиосемикарбазидами в этаноле осуществляется по одной аминогруппе гидразинового фрагмента и приводит к N-карбамидо- и N-тиокарбамидо-замещенным солям пиридиния [180]:



Соли N-карбамилопиридиния в ДМФА подвергаются термическому расщеплению, что является удобным способом получения солей N-аминопиридиния. N-Тиокарбамилопиридиневые соли в кипящем ДМФА подвергаются термической деструкции по другой схеме с элиминированием соответствующих пиридинов [180].

При кипячении ТФПП с семи- и тиосемикарбазидами в ДМФА в реакцию вовлекается вторая аминогруппа гидразинового фрагмента последних и образуется пиразолиновый цикл. Дальнейшая внутримолекулярная конденсация аминогруппы с карбонилом фенацильного заместителя завершает образование новой бициклической системы—2,3а,5-трифенил-7-окси(тио)-3Н-пиразоло [1,5-с] пиридинина [184]:



Таким образом, взаимодействие арилзамещенных солей пирилия и 2-бензопирилия с N-содержащими нуклеофилами осуществляется путем атаки соседнего с кислородом атома С с последующей рециклизацией, если она возможна. В солях пирилия с функциональными и алкильными заместителями, а также в солях с незамещенным электронодефицитным положением появляется дополнительный электрофильный центр, и реакции протекают по тому или иному направлению в зависимости от реагента и условий процесса.

Соли 1-бензопирилия под влиянием конденсированного бензольного цикла теряют способность к замене гетероатома.

* * *

Приведенный в обзоре материал демонстрирует перспективность солей пирилия как синтонов в органической химии, так как на их основе могут быть получены многочисленные функциональные производные алифатического, ароматического и гетероциклического рядов, а также пиридины, соли пиридиния, пиразолы, изоксазолы, пиrimидины, диазепины, 1,3-оксазепины, соли 1,2-оксазепиния и различные конденсированные гетероциклические соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванский В. И. Химия гетероциклических соединений. М.: Высшая школа, 1978, с. 175, 281.
2. Rodig O. R. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. London, 1974, v. 14, Suppl., p. 1, 309.
3. Marlensson O., Warren C. H. Acta Chem. Scand., 1970, v. 24, p. 2745.
4. Mistr A., Vavra M., Skroupy J., Zahradník R. Collect., 1972, v. 37, p. 1520.
5. Dimroth K. Angew. Chem., 1960, B, 72, S. 331.
6. Dimroth K., Wolf K. H. Newer Methods of Preparative Organic Chemistry, New York: Acad. Press, 1964, v. 3, p. 357.
7. Бельский И. Ф., Дорофеенко Г. Н., Простаков Н. С., Шерстюк В. П., Чумаков Ю. И. Гетероциклы в органическом синтезе. Киев: Техника, 1970, с. 108.
8. Кричун С. В., Алферова О. Ф., Саяпина С. В. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1739.
9. Plas H. C., Streef J. W. Aromatic and Heteroaromatic Chemistry, London, 1976, v. 4, p. 146.
10. Arnaud M., Pedra A., Roussel C., Metzger J. J. Org. Chem., 1979, v. 44, p. 2972.
11. Дорофеенко Г. Н., Красников В. В. Ж. орг. химии, 1972, т. 8, с. 2620.
12. Дорофеенко Г. Н., Красников В. В., Пыщев А. И. Химия гетероциклических соединений, 1977, с. 599.
13. Красников В. В., Андрейчиков Ю. П., Холодова Н. В., Дорофеенко Г. Н. Ж. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1566.
14. Красников В. В., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклических соединений, 1980, с. 21.
15. Жунгнету Г. И., Шанцевой И. В., Суханюк Б. П. ЖВХО им. Менделеева, 1971, т. 16, с. 232.
16. Дорофеенко Г. Н., Коблик А. В., Тертов Б. А., Полякова Т. И. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 1016.
17. Дорофеенко Г. Н., Коблик А. В., Полякова Т. И. Там же, 1973, с. 878.
18. Van Allan J. A., Reynolds G. A. J. Heterocycl. Chem., 1974, v. 11, p. 395.
19. Van Allan J. A., Reynolds G. A. Ibid., 1976, v. 13, p. 73.
20. Коблик А. В., Полякова Т. И., Тертов Б. А., Межов Б. В., Дорофеенко Г. Н. Ж. орг. химии, 1975, т. 11, с. 2153.
21. Balaban A. T., Badilescu I. I. Rev. roum. chim., 1976, т. 21, p. 1339.
22. Balaban A. T. Rev. roum. chim., 1973, т. 18, p. 1609.

23. Bradamante S., Pagani G., Marchesini A., Pagnoni U. M. Chem. e ind. (Ital.), 1973, v. 55, p. 962.
24. Дорофеенко Г. Н., Симонов А. М., Тертова А. И. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 568.
25. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Коробкова В. Г. Там же, 1973, с. 1458.
26. Дорофеенко Г. Н., Сафарян Г. П. Там же, 1970, с. 585.
27. Дорофеенко Г. Н., Этметченко Л. Н. Там же, 1970, сб. 2, с. 250.
28. Дорофеенко Г. Н., Сафарян Г. П., Полякова Т. И. Там же, 1972, с. 1461.
29. Сафарян Г. П., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1976, с. 1323.
30. Кузнецов Е. В., Пручин Д. В., Бичеров А. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1974, с. 181.
31. Кузнецов Е. В., Пручин Д. В., Мурадьян Е. А., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1975, с. 25.
32. Van Allan J. A., Reynolds G. A. J. Heterocycl. Chem., 1977, v. 14, p. 119.
33. Савин Б. М., Дорофеенко Г. Н., Воловельский Л. Н. Химия гетероциклических соединений, 1970, сб. 2, с. 242.
34. Савин Б. М., Воловельский Л. Н., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1970, сб. 2, с. 147.
35. Дорофеенко Г. Н., Дуленко Л. В., Семенов Н. С. Там же, 1970, сб. 2, с. 245.
36. Дуленко В. И., Волбушко В. И., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1971, с. 1581.
37. Дорофеенко Г. Н., Коробкова В. Г., Волбушко В. И. Там же, 1977, с. 553.
38. Дуленко В. И., Волбушко В. И., Дуленко Л. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1974, с. 273.
39. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н., Баранов С. Н. Там же, 1971, с. 997.
40. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н. Там же, 1973, с. 1212.
41. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н. Там же, 1972, с. 282.
42. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н. Там же, 1973, с. 918.
43. Чуйгук В. А., Власова Н. Н. Там же, 1977, с. 1484.
44. Кузнецов Е. В., Дорофеенко Г. Н. Ж. орг. химии, 1970, № 6, с. 578.
45. Дорофеенко Г. Н., Кузнецов Е. В. Химия гетероциклических соединений, 1970, сб. 2, с. 207.
46. Дорофеенко Г. Н., Сафарян Г. П., Кузнецов Е. В. Там же, 1970, с. 1013.
47. Кузнецов Е. В., Шербакова И. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1977, с. 1481.
48. El-Namaky H. M., Salama M. A. Egypt. J. Chem., 1977, v. 20, № 2, p. 125.
49. Dimroth K., Odenwälder H. Chem. Ber., 1971, B. 104, S. 2984.
50. Дорофеенко Г. Н., Коробкова В. Г., Кривун С. В. Химия гетероциклических соединений, 1970, сб. 2, с. 200.
51. Дорофеенко Г. Н., Коробкова В. Г. Там же, 1971, с. 1601.
52. Дорофеенко Г. Н., Кривун С. В., Садекова Е. И. Там же, 1971, с. 730.
53. Сафарян Г. П., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1976, с. 1323.
54. Межерицкий В. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1970, сб. 2, с. 232.
55. Дорофеенко Г. Н., Межерицкий В. В., Вассерман А. Л. Там же, 1974, с. 1338.
56. Dupre M., Blanchard M. F., Simalty M. Compt. rend. (C), 1969, v. 268, p. 1611.
57. Звездина Э. А., Дербенев В. В., Брень В. А., Попова А. Н., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклических соединений, 1976, с. 1025.
58. Van Allan J. A., Reynolds G. A., Petropoulos C. C. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, p. 783.
59. Van Allan J. A., Chang S. C. Ibid., 1974, v. 11, p. 1065.
60. Katritzky A. R. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 679.
61. Balaban A. T., Dinculescu A., Kourtrakis H., Chiraleu F. Tetrahedron Letters, 1979, p. 437.
62. Katritzky A. R., Brownlee R. T. C., Musumarra G. Tetrahedron, 1980, v. 36, p. 1643.
63. Тома С., Balaban A. T. Ibid., 1966, v. 22, suppl. 7, p. 9.
64. Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И. Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы, естественных наук, 1974, № 2, с. 52.
65. Дорофеенко Г. Н., Садекова Е. И., Гончарова В. М. Химия гетероциклических соединений, 1970, с. 1308.
66. Кузнецов Е. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1971, с. 1437.
67. Шербакова И. В., Дорофеенко Г. Н., Кузнецов Е. В. Там же, 1981, с. 313.
68. Сагитуллин Р. С., Кост А. Н. Ж. орг. химии, 1980, т. 16, с. 658.
69. Anker R. M., Cook A. H. J. Chem. Soc., 1946, v. 69, p. 117.
70. Van Allan J. A., Reynolds G. A., Maier D. P., Chang S. C. J. Heterocycl. Chem., 1972, v. 9, p. 1229.
71. Толмачев А. И., Деревянко Н. А., Карабан Е. Ф., Кудинова М. А. Химия гетероциклических соединений, 1975, с. 612.
72. Kelemen J., Witzinger R. Helv. Chim. Acta, 1962, v. 45, p. 1908.
73. Van Allan J. A., Reynolds G. A. J. Heterocycl. Chem., 1976, v. 13, p. 577.
74. Толмачев А. И., Дядюша Г. Т., Карабан Е. Ф., Ищенко А. А., Деревянко Н. А. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 739.
75. Barbulescu N., Nikolae G. Rev. chim. (RSR), 1971, v. 22, № 6, p. 368.
76. Barbulescu N., Nikolae G. Ibid., 1972, v. 23, № 2, p. 69.
77. Sammes M. P., Leung Yip Ka. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1978, p. 1373.
78. Дорофеенко Г. Н., Межерицкий В. В., Лопатина Н. А. Там же, 1971, с. 1112.
79. Дорофеенко Г. Н., Ткаченко В. В., Межерицкий В. В. Там же, 1975, с. 465.
80. Niedlein R., Witerzense P. Monatsh. Chem., 1975, B. 106, S. 643.
81. Звездина Э. А., Жданова М. П., Брень В. А., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 944.
82. Katritzky A. R., Chermprapai A., Patel R. C. Chem. Commun., 1979, p. 238.

83. Дорофеенко Г. Н., Андрейчиков Ю. П., Трухан Г. Е. Химия гетероциклических соединений, 1974, с. 1344.
84. Дорофеенко Г. Н., Андрейчиков Ю. П., Звездина Э. А., Бренъ В. А., Трухан Г. Е., Дербенев В. В., Попова А. Н. Там же, 1974, с. 1349.
85. Katritzky A. R., Barat J. B., Claramuntel-Guero R. M., Yates F. S., Dinculescu A., Balaban A. T., Chiraleu F. J. Chem. Res. (Synopsis), 1978, № 10, p. 395.
86. Eweiss N. F., Katritzky A. R., Pai-Lin Nie, Ramsden C. A. Synthesis, 1977, p. 634.
87. Дорофеенко Г. Н., Коробкова В. Г. Химия гетероциклических соединений, 1974, с. 342.
88. Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А., Палчиков В. А. ЖВХО им. Менделеева, 1966, т. 11, с. 598.
89. Жунгштут Г. И., Дорофеенко Г. Н., Суханюк Б. П., Бубуруз Ю. Д. Химия гетероциклических соединений, 1970, с. 1437.
90. Mezheritskii V. V., Wasserman A. L., Doroфеенко Г. Н. Heterocycles, 1979, v. 12, p. 51.
91. Щербакова И. В., Потемкина Н. Н., Дорофеенко Г. Н., Кузнецов Е. В. Химия гетероциклических соединений, 1977, с. 996.
92. Кузнецов Е. В., Щербакова И. В., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1976, с. 745.
93. Щербакова И. В., Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: НИИ физической и органической химии при РГУ, 1980.
94. Дуленко В. И., Алексеев Н. Н. ДАН СССР, 1972, т. 206, с. 351.
95. Жунгштут Г. И., Суханюк Б. П. Авт. свид. СССР 426469 (1972); Бюл. изобр., 1977, № 25, с. 230.
96. Petropoulos C. C. J. Polymer Science, 1972, pt A-1, v. 10, p. 957.
97. Sib S., Simalty M. Tetrahedron Letters, 1973, p. 3661.
98. Sib S. Tetrahedron, 1975, p. 2229.
99. Reynolds G. A., Van Allan J. A. J. Org. Chem., 1969, v. 34, p. 2736.
100. Баранов С. Н., Буряк А. И., Кривун С. В. Химия гетероциклических соединений, 1971, с. 279.
101. Алексеев Н. Н., Голяк В. М., Дуленко В. И. Авт. свид. СССР 659562 (1977); Бюл. изобр., 1979, № 16, с. 115.
102. Farcasiu D., Gard E. Tetrahedron, 1968, v. 24, p. 4741.
103. Звездина Э. А., Жданова М. П., Бренъ В. А., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклических соединений, 1974, с. 1461.
104. Звездина Э. А., Жданова М. П., Бренъ В. А., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1976, с. 1484.
105. Undheim Kjell, Østensen E. T. Acta Chem. Scand., 1973, v. 27, p. 1385.
106. Van Allan J. A., Reynolds G. A. Tetrahedron Letters, 1969, p. 2047.
107. Reynolds G. A., Van Allan J. A. J. Heterocycl. Chem., 1969, v. 6, p. 623.
108. Кузнецов Е. В., Пручкин Д. В., Пышев А. И., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклических соединений, 1978, с. 1320.
109. Farcasiu M., Farcasiu D. Chem. Ber., 1969, B. 102, S. 2294.
110. Balaban A. T., Bratu C., Rentia C. Tetrahedron, 1964, v. 20, p. 265.
111. Палчиков В. А., Жданов Ю. А., Дорофеенко Г. Н. Ж. орг. химии, 1965, т. 1, с. 1171.
112. Farcasiu M., Farcasiu D. Tetrahedron Letters, 1967, p. 4833.
113. Van Allan J. A., Chang J. C., Costa L. F., Reynolds G. A. J. Chem. Eng. Data, 1977, v. 22, p. 104.
114. Кривун С. В., Дорофеенко Г. Н., Ковалевский А. С. Химия гетероциклических соединений, 1970, с. 733.
115. Østensen E. T. Acta Chem. Scand., 1975, v. B29, p. 787.
116. Кривун С. В. Химия гетероциклических соединений, 1970, с. 716.
117. Кривун С. В., Баранов С. Н., Буряк А. И. Там же, 1971, с. 1320.
118. Баранов С. Н., Буряк А. И., Кривун С. В. Докл. Укр. Упр. сер. Б, 1971, т. 34, с. 931.
119. Кривун С. В., Буряк А. И., Саяпина С. В., Возиянова О. Ф., Баранов С. Н. Химия гетероциклических соединений, 1973, с. 1004.
120. Жунгштут Г. И., Суханюк Б. П. Там же, 1972, с. 1531.
121. Жунгштут Г. И., Ревенко Е. А., Чухрай Ф. Н. Там же, 1973, с. 347.
122. Markl G., Baier H. Tetrahedron Letters, 1968, p. 4379.
123. Boyd G. V., Dando S. R. J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, 1972, p. 1142.
124. Баранов С. Н., Лазовская М. А., Кривун С. В. Химия гетероциклических соединений, 1971, с. 565.
125. Зефиров Н. С., Дорофеенко Г. Н., Позднякова Т. М. Ж. орг. химии, 1973, т. 9, с. 387.
126. Дорофеенко Г. Н., Звездина Э. А., Дербенев В. В. Там же, 1973, т. 9, с. 1079.
127. Дорофеенко Г. Н., Звездина Э. А., Жданова М. П., Дербенев В. В., Мацковская Е. С. Химия гетероциклических соединений, 1974, с. 1036.
128. Kirner D. H., Wizinger R. Helv. Chim. Acta, 1961, B. 44, № 210, S. 1766.
129. Wizinger R., Haldemann W. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 1533.
130. Katritzky A. R., Krutosikova A., Ramsden C. A., Lewis J. Coll. Czech. Chem. Comuns., 1978, v. 43, p. 2046.
131. Звездина Э. А., Жданова М. П., Барчан И. А., Симкина Ю. Н., Дорофеенко Г. Н. Хим.-Фарм. журн., 1980, № 2, с. 72.
132. Дорофеенко Г. Н., Наркевич А. Н., Жданов Ю. А., Сорока Т. Г. Химия гетероциклических соединений, 1970, с. 315.
133. Дорофеенко Г. Н., Звездина Э. А., Жданова М. П., Барчан И. А. Там же, 1973, с. 1682.
134. Katritzky A. R., Suwinski J. W. Tetrahedron, 1975, v. 31, p. 1549.
135. Звездина Э. А., Дорофеенко Г. Н., Жданова М. П., Симонов А. М. Авт. свид. СССР. 490801 (1974); Бюл. изобр., 1975, № 41, с. 97.

136. Звездина Э. А., Жданова М. П., Симонов А. М., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклического соед., 1975, с. 1180.
137. Takashi Toda, Hisayo Morino, Yoshiro Suzuki, Toshio Mikai. *Chem. Letters*, 1977, p. 155.
138. Toda T., Takase T., Mukai T., Suzuki Y. *Heterocycles*, 1978, v. 11, p. 333.
139. Roux J. P., Cherton J. G., Desbene P. L. *Compt. rend.*, 1974 (C), v. 278, p. 1389.
140. Katritzky A. R., Bapat J. B., Claramunt-Elguero R. M., Yates F. S. *J. Chem. Res. Microfishe*, 1978, p. 4783.
141. Balaban A. T., Uncuta C., Dinculescu A., Elian M., Chiraleu F. *Tetrahedron Letters*, 1980, v. 21, p. 1553.
142. Dilthey W., Dierichs H. *J. prakt. Chem.*, 1936, B. 144, S. 1.
143. Schneider W., Dobling W., Cordua R. *Ber.*, 1937, B. 70, S. 1645.
144. Dimroth K., Odenwälder H. *Tetrahedron Letters*, 1971, p. 553.
145. Toma C., Balaban A. T. *Tetrahedron*, 1966, v. 22, suppl. 7, p. 27.
146. Жданов Ю. А., Дорофеенко Г. Н., Наркевич А. Н. Ж. общ. химии, 1963, т. 33, с. 2418.
147. Наркевич А. Н., Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А. Там же, 1966, т. 36, с. 819.
148. Наркевич А. Н., Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А. Докл. АН СССР, 1967, т. 176, с. 103.
149. Жданов Ю. А., Наркевич А. Н., Дорофеенко Г. Н. В сб.: Синтез природных соединений, их аналогов и фрагментов. М.—Л.: Наука, 1965, с. 160.
150. Белецкий Ю. Д., Наркевич А. Н., Дорофеенко Г. Н., Жданов Ю. А. Генетика, 1966, № 7, с. 118.
151. Гуськов Е. П., Плугина Л. А., Гуманов Л. Л., Белецкий Ю. Д. Докл. АН СССР, 1970, т. 194, с. 1214.
152. O'Leary M. H., Samberg G. A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 3530.
153. Boyd G. V., Dando S. R. *J. Chem. Soc.*, 1971 (C), p. 3873.
154. Balaban A. T. *Tetrahedron*, 1968, v. 24, p. 5059.
155. Kumler P. L., Pedersen C. L., Buchardt O. *Acta Chem. Scand.*, 1968, v. 22, p. 2719.
156. Pedersen C. L., Harrit N., Buchardt O. *Ibid.*, 1970, v. 24, p. 3435.
157. Жунгштет Г. И., Суханюк Б. П. Химия гетероциклического соед., 1972, с. 1032.
158. Jurd L. *Tetrahedron*, 1975, v. 31, p. 2884.
159. Звездина Э. А., Голянская О. М., Андреева И. М., Попова А. Н., Медянцева Е. А., Дорофеенко Г. Н. Ж. орг. химии, 1981, т. 17, с. 881.
160. Дорофеенко Г. Н., Наркевич А. Н., Жданов Ю. А. Химия гетероциклического соед., 1967, с. 1130.
161. Дорофеенко Г. Н., Наркевич А. Н., Жданов Ю. А., Шелепин О. Е., Сорока Т. Г. Там же, 1970, сб. 2, с. 223.
162. Buchardt O., Pedersen C. L., Svanholm U., Duffield A. M., Balaban A. T. *Acta Chem. Scand.*, 1969, v. 23, p. 3125.
163. Жунгштет Г. И., Шанцевой И. В., Бубуруз Д. Д. Химия гетероциклического соед., 1971, с. 281.
164. Reissertweber G., Sauer J. *Tetrahedron Letters*, 1977, p. 4389.
165. Balaban A. T. *Tetrahedron*, 1970, v. 26, p. 739.
166. Жунгштет Г. И., Шанцевой И. В., Кривун С. В. Химия гетероциклического соед., 1973, с. 45.
167. Körösi J., Lang T. *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, № 12, S. 3883.
168. Snieckus V., Kan G. J. *Chem. Soc.*, 1970, D, p. 1208.
169. Dimroth K., Arnoldy G., Eicken S., Schiffler G. *Lieb. Ann.*, 1957, B. 604, S. 221.
170. Pedersen C. L., Buchardt O. *Acta Chem. Scand.*, 1970, v. 24, p. 834.
171. Шанцевой И. В., Жунгштет Г. И. Химия гетероциклического соед., 1972, с. 184.
172. Lempert-Sreter M., Lempert K. *Acta Chim. Hung.*, 1970, t. 65, p. 443.
173. Lempert-Sreter M., Lempert K. *Ibid.*, 1976, t. 88, p. 189.
174. Bapat J. B., Blade R. J., Boulton A., Epszajn J., Katritzky A. R., Lewis J., Molina-Buendia P., Pai-lin Nie, Ramsden C. A. *Tetrahedron Letters*, 1976, p. 2691.
175. Katritzky A. R., Lewis J., Pai-Lin Nie. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1979, p. 446.
176. Звездина Э. А., Жданова М. П., Дорофеенко Г. Н. Ж. общ. химии, 1978, т. 48, с. 939.
177. Жданова М. П., Звездина Э. А., Дорофеенко Г. Н. Химия гетероциклического соед., 1978, с. 456.
178. Жданова М. П., Звездина Э. А., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1975, № 2, с. 277.
179. Звездина Э. А., Жданова М. П., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1980, с. 748.
180. Звездина Э. А., Жданова М. П., Дорофеенко Г. Н. Там же, 1979, с. 324.
181. Звездина Э. А., Жданова М. П., Дорофеенко Г. Н. Авт. свид. СССР 596580 (1976); Бюл. изобр., 1978, № 9, с. 106.
182. Katritzky A. R., Pai-Lin Nie. *Synthetic Commun.*, 1977, v. 7, p. 387.
183. Katritzky A. R., Pai-Lin Nie, Dondoni A., Tassi D. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1979, p. 1961.
184. Жданова М. П. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Ростов-на-Дону: НИИ физической и органической химии при РГУ, 1979.

Научно-исследовательский институт
физической и органической химии
при Ростовском-на-Дону государственном
университете