

Г. А. Швехгеймер

НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ
НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

(ОБЗОР)

Систематизированы и обобщены литературные данные за последние 10 лет по синтезу гетероциклических соединений исходя из алифатических нитросоединений.

ВВЕДЕНИЕ

Алифатические нитросоединения представляют собой универсальные исходные вещества для получения органических соединений различных типов и классов. Этот факт констатирован уже в 1979 г. в статье «Алифатические соединения — идеальные промежуточные продукты» [1]. Весьма существенное значение указанные нитросоединения имеют в синтезе различных гетероциклических систем.

В предыдущем обзоре [2] обобщены данные по синтезу гетероциклических продуктов на основе алифатических нитросоединений, опубликованные до 1982 г. включительно. Имеется статья [3], содержащая библиографию до 1982 г., в которой рассмотрены принципы построения гетероциклических систем из эфиров нитроновых кислот и непредельных соединений.

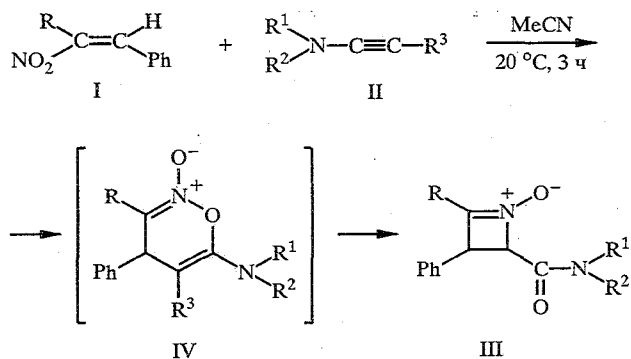
В предлагаемом обзоре обобщены данные опубликованных за последние 10 лет работ, посвященных синтезу гетероциклических соединений на основе нитросоединений алифатического ряда. В связи с тем, что в 1990 г. появился обзор литературы, касающийся синтеза гетероциклов реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения с участием нитроалкенов [4], в настоящем обзоре по этой реакции приводятся данные только тех работ, которые увидели свет после 1989 г.

1. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА

Сведения о синтезе соединений, содержащих трехчленные циклы с атомами азота, с использованием нитросоединений в литературе отсутствуют.

Лишь две работы посвящены получению четырехчленных гетероциклов — азетинов. Так, реакцией нитроалкенов I с производными ацетилсена II с выходами 43...61% синтезированы N-оксиды азетинов III в виде смесей диастереомеров. Авторы работы [5] считают, что процесс включает образование промежуточных соединений IV*:

* В схемах реакций, приводимых в тексте обзора, заместители в исходных соединениях и продуктах реакций обозначены символами Alk, Ag и R. Символы R используются для соединений, в которых у тех же самых атомов углерода (азота) имеются различные заместители (Alk, Ag) и функциональные группы.



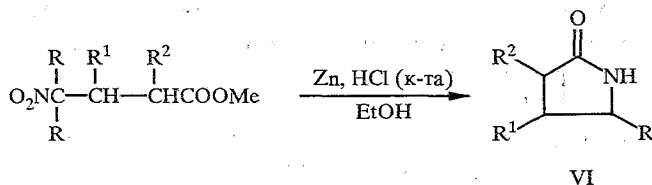
В патенте [6] имеется указание на синтез 1-замещенных 2-нитрометилендиазетидинов взаимодействием соответствующих N-монозамещенных диаминов с 1,1-бис(метилтио)-2-нитроэтиленом (MeS)₂C=CHNO₂ (V).

Наиболее интересные и многочисленные публикации относятся к синтезу разнообразных пяти- и шестичленных гетероциклов, а также включающих эти циклы конденсированных систем.

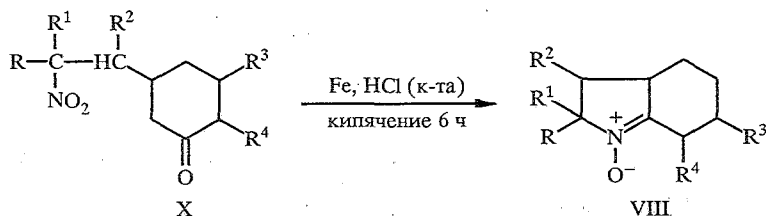
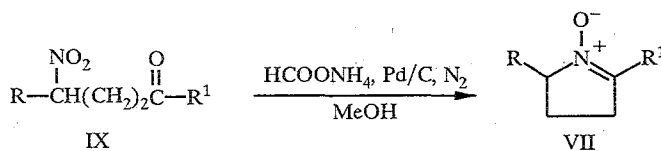
1.1. Синтез пятичленных гетероциклов

В литературе имеется большое число работ, в которых описывается получение пятичленных азотсодержащих гетероциклических соединений.

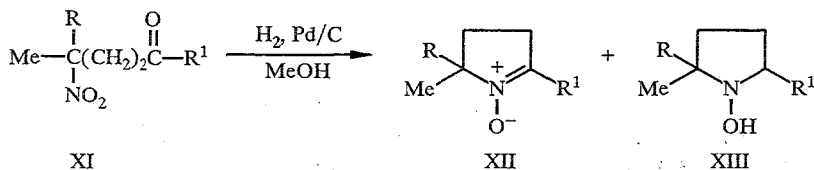
Восстановление эфиров γ -нитрокарбоновых кислот действием цинка и соляной кислоты в спирте приводит к производным α -пирролидона-2 (VI) [7, 8]:



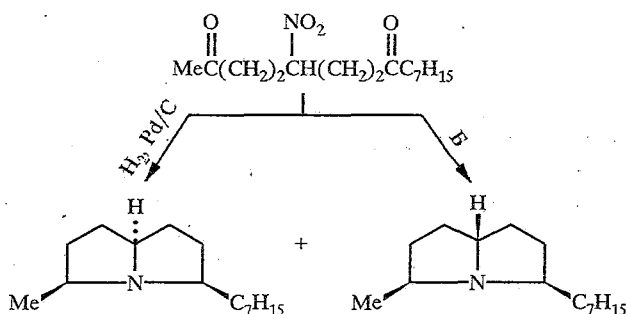
N-Оксиды пирролинов VII и VIII образуются с выходами 36...77% при действии на γ - и σ -нитрокетоны IX и X формиата аммония в присутствии Pd/C [9, 10] или при действии Fe и соляной кислоты [11]:



Гидрирование γ -нитрокетонов XI в присутствии Pd/C в MeOH приводит к смесям N-оксидов пирролинов XII и N-гидроксипирролидинов XIII (выходы 31...75%) [12]:

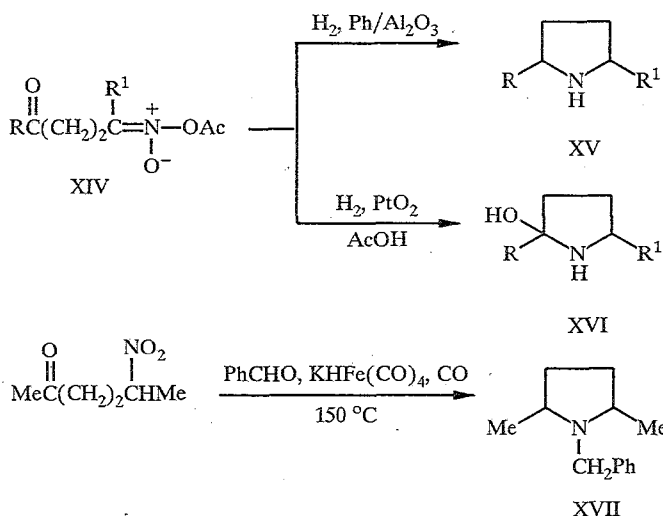


5-Нитропентадекан-2,8-дион при гидрировании над Pd/C (А) превращается в смесь 5-эпиксеновенина (выход 65%) и ксеновенина (5%) [13, 14]; в присутствии же системы NaBH₃CN—NaBH₄—NH₄OAc—KOH—MeOH (Б) образуется только 85% *цис*-изомера [14]:

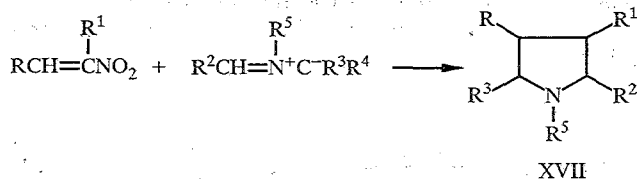


Электрохимическим восстановлением γ -нитрокетонов могут быть получены производные пирролидина, пирролина или N-оксида пирролина [15].

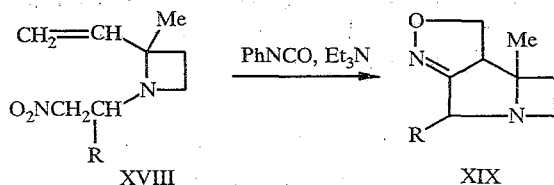
При гидрировании ацетильных производных нитроновых кислот XIV [16] или при действии K₂Fe(CO)₄ и PhCHO на 5-нитрогексен-2-он [17] образуются замещенные пирролидины XV, XVI или XVII (с выходами 34...68%):



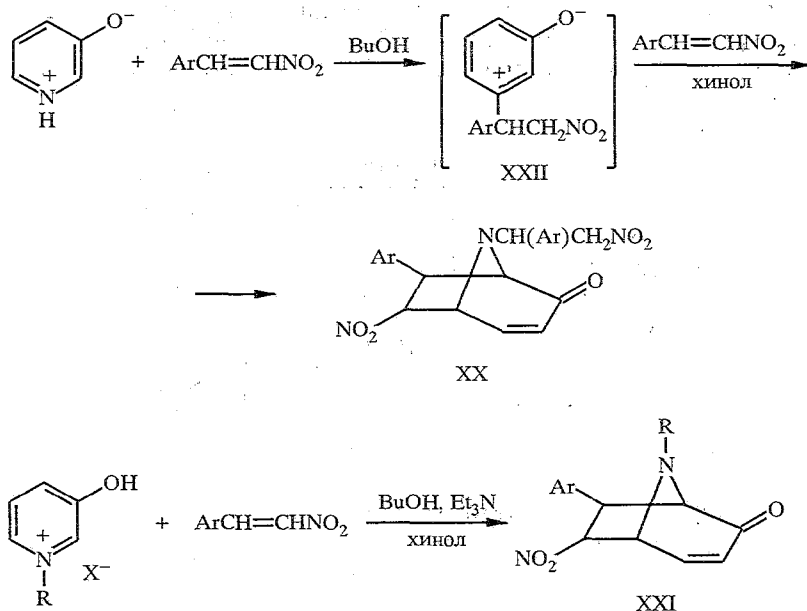
В ряде работ [18—21] описан синтез производных пирролидина XVII (выходы 19...79%) взаимодействием сопряженных нитроалкенов с азометинидами:



Из производных азетидина XVIII внутримолекулярной реакцией 1,3-диполярного циклоприсоединения [22] получены смеси *цис*- и *транс*-изомеров трициклических соединений (XIX), содержащих конденсированные азетидиновое, пирролидиновое и 1,3-изоксазолиновое ядра:



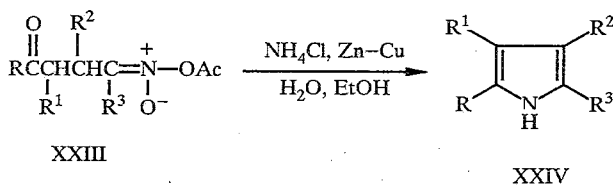
К бициклическим соединениям XX и XXI с выходами 45...55% приводят реакции сопряженных нитроалкенов с 3-гидроксипиридином или с солями пиридиния. Однако при использовании 3-гидроксипиридина реакция протекает в две стадии: сначала 3-гидроксипиридин присоединяется к нитроалкенам по типу реакции Михаэля, а образующиеся диполи XXII реагируют с исходными нитроалкенами, приводя к соединениям XX. С другой стороны, соли пиридиния реагируют с одной молекулой нитроалкенов по типу реакции Дильса—Альдера [23]:



X = Cl, I; R = Me, Ph

Кипячение 1-фенил-2-нитропропена с 1,2-дифенил-3-метоксикарбонил-азиридином в ксилоле привело к 1,2,4-трифенил-3-метил-5-метоксикарбонилпирролу (выход 44%) [19].

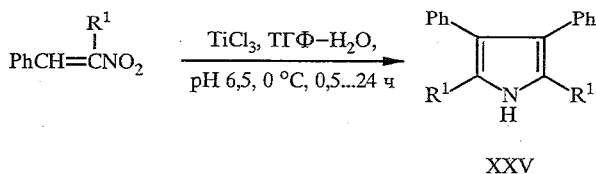
Воздействие на ацетильные производные нитроновых кислот XXIII водного раствора NH_4Cl в присутствии пары $\text{Zn}-\text{Cu}$ приводит к получению замещенных пирролов XXIV с выходами 57...68% [24]:



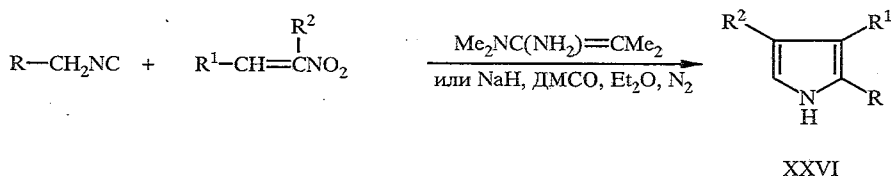
Авторы работы [25] для превращения 1,4-нитрокетонов (выходы 36...96%) в производные пиррола использовали несколько восстановительных систем: $\text{Zn}-\text{Cu}/\text{HCl}$, $\text{Zn}-\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$, FeSO_4/HCl , $\text{Na}_2\text{S}-\text{NH}_4\text{OH}-\text{NH}_4\text{Cl}$ или $\text{Ph}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ в C_6H_6 .

При обработке 1,4-нитрокетонов $\text{RCH}(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{R}^1)\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{R}^2$ Bu_3P и PhSPh образуются 2,3,4-тризамещенные пирролы (выходы 65...85%) [26].

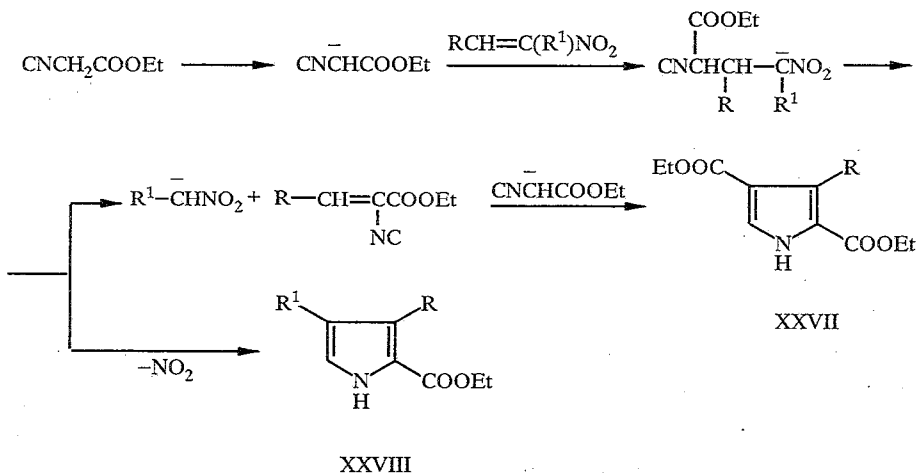
Действием треххлористого титана на нитроалкены [27, 28] синтезированы производные пиррола XXV с выходами 3...32%:



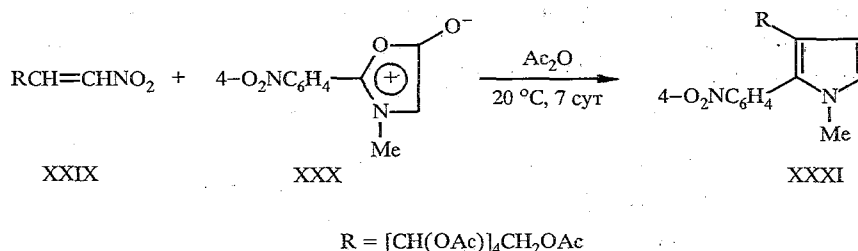
В присутствии сильного основания сопряженные нитроалкены реагируют с изонитрилами и при этом получают производные пиррола XXVI (выходы 55...97%) [29, 30]:



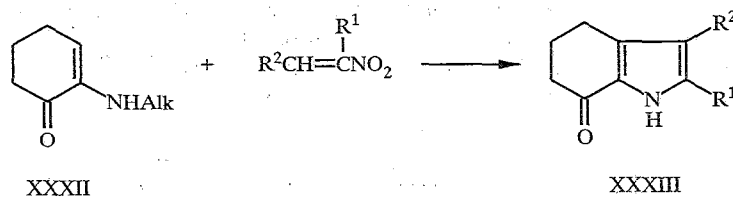
Образование продуктов XXVII (выходы 70...80%) и XXVIII (выходы 5...8%) в результате реакции сопряженных нитроалкенов с изонитрилом в присутствии ДВУ авторы работы [31] объясняют следующей схемой:



Из нитроалкена XXIX и мезоинного соединения XXX получено соответствующее производное пиррола XXXI [32]:

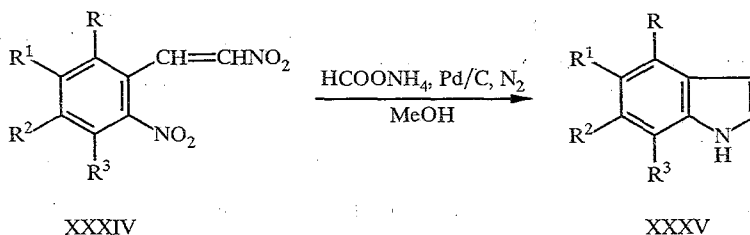


Взаимодействием аминокетонов XXXII с сопряженными нитроалкенами в кипящем этаноле или без растворителя при 20 °С синтезированы соединения XXXIII; выходы 65...80% [33]:

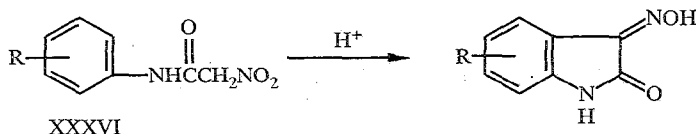


Электрохимическое восстановление 2,2'-динитростирола [34] или воздействие TiCl_3 приводит к образованию индола (выход 56%) [35].

Производные нитростирола XXXIV с выходами 52...86% превращены в производные индола XXXV действием формиата аммония в присутствии Pd/C [36]:

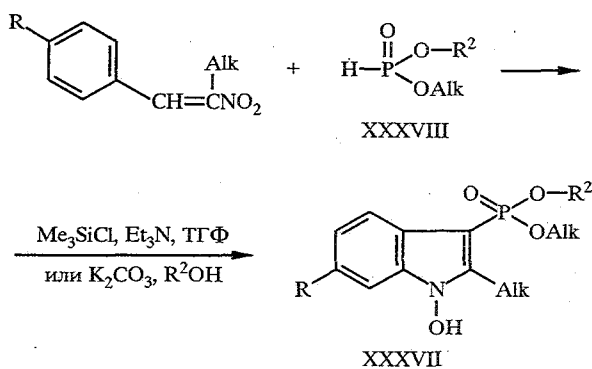


Анилиды XXXVI при действии $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ или H_2SO_4 образуют производные β -оксима изатина; выходы 42...89% [37]:

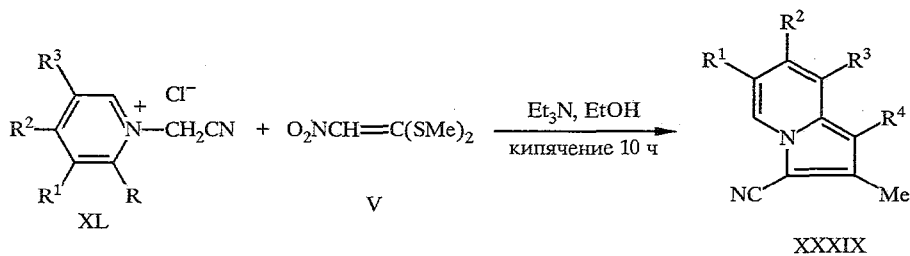


Гидрированием 1-нитро-2-(3,4-дигидроксифенил)этилена в присутствии палладия синтезирован 5,6-дигидроксииндол [38].

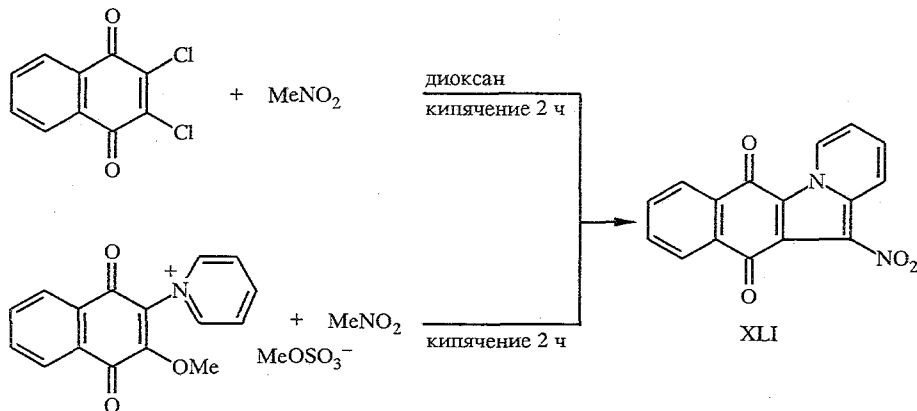
Производные 1-гидроксииндола (XXXVII) образуются с выходами 50...98% в результате реакции нитроалкенов с фосфитами или фосфонитами (XXXVIII) в присутствии оснований [39, 40]:



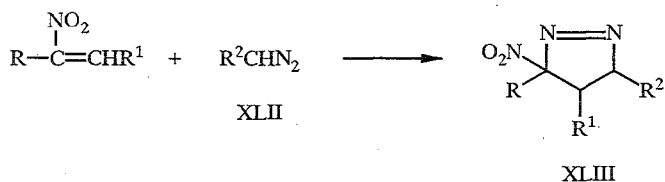
Взаимодействие солей пиридиния XL с нитроалкеном V приводит к соединениям XXXIX (выходы 47...90%) [41]:



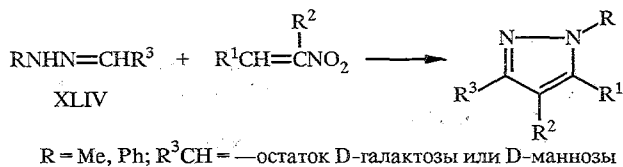
Два способа синтеза тетрациклического соединения XLI (выходы соответственно 30 и 17%) описали индийские исследователи [42]:



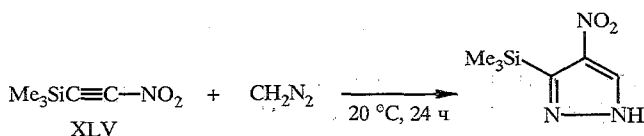
Реакция между сопряженными нитроалкенами и диазосоединениями XLII протекает стереоселективно с образованием во всех случаях одного региоизомера соединений XLIII [43]:



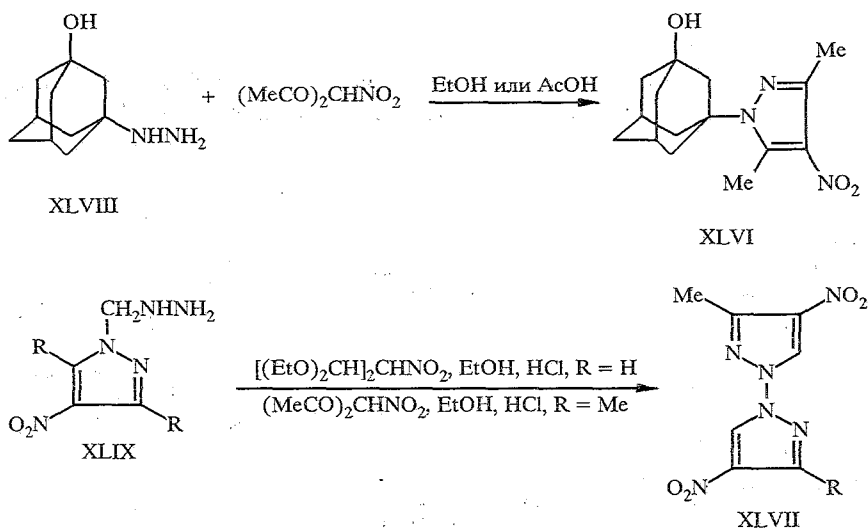
Реакция гидразонов D-галактозы или D-маннозы XLIV с нитроалкенами в ДМФА протекает при 20...30 °С в течение нескольких суток [44]. Если же эту реакцию проводить в системе ДМФА-Н₂O, то реакция заканчивается в течение 2...4 ч; выходы производных пиразола 9...76% [45]:



1-Триметилсилил-2-нитроацетилен (XLV) использован авторами [46] в синтезе различных пятичленных гетероциклических соединений. Так, производное ацетилена XLV было введено при 20 °С в реакцию с диазометаном и таким образом с выходом 30% был получен 3-(триметилсилил)-4-нитропиразол [46]:

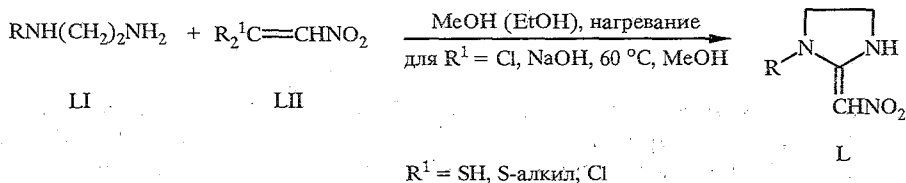


Запатентовано получение производных пиразола XLVI и XLVII (выходы 65...85%) конденсацией монозамещенных гидразинов XLVIII или XLIX с 3-нитропентан-2,5-дионом или с диэтилацеталем нитромалонового диальдегида [47, 48]:

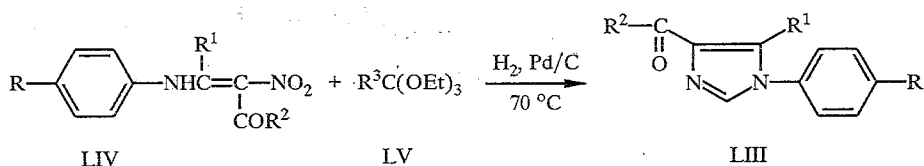


При обработке нитрозамещенного енамина $\text{MeNHCH}=\text{C}(\text{Me})\text{NO}_2$ кипящей CF_3COOH образуется 1-(N-оксид) 2,5-диметил-3-ацетилпиразола; выход 5% [49].

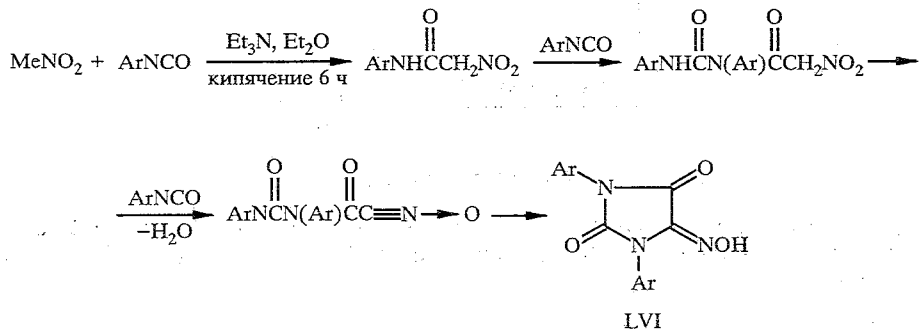
Для получения производных имидазолидина L использована реакция диаминов LI с 2,2-дизамещенными нитроэтилена LII; выходы 50...85% [6, 50—54]:



Замещенные имидазолы LIII синтезированы с выходами 16...68% гидрированием смеси нитроалкенов LIV и ортоэфиров LV в присутствии Pd/C [55]:

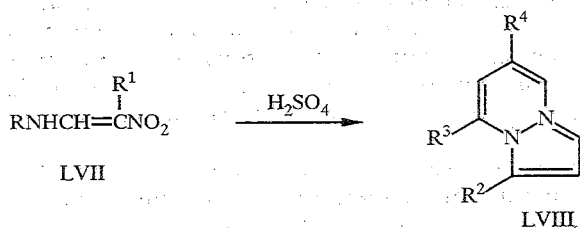


Для объяснения образования 1,3-диарил-5-(гидроксиимино)имидазолидин-2,4-дионов (LVI) (выходы 5...32%) из нитрометана и арилизоцианатов предложена следующая схема [56]:



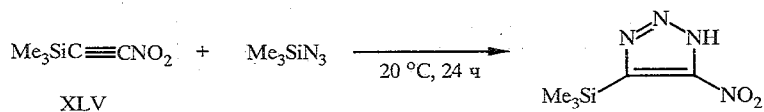
2-Арилбензимидазолы синтезированы кипячением смеси 2-арилнитроэтиленов $\text{ArCH}=\text{CHNO}_2$ с *o*-фенилендиамином в бутиловом спирте [57].

Нитроенамины LVII при кипячении с концентрированной серной кислотой или с 40% H_2SO_4 в метаноле превращаются в производные имидазопиридина LVIII с выходами 65...70% [49, 58]:

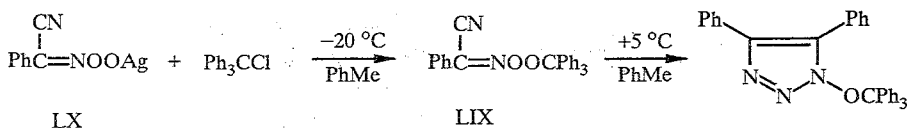


$\text{R}, \text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4 = \text{Me}, \text{пиридил-2}, \text{Me}, \text{H}, \text{Me}; \text{Me}, \text{Me}, 4\text{-метилпиридил-2}, 4\text{-метилпиридил-2}, \text{Me}, \text{Me}$ [49]; $4\text{-метилпиридил-2}, \text{Me}, \text{Me}, \text{H}, \text{Me}$ [58]

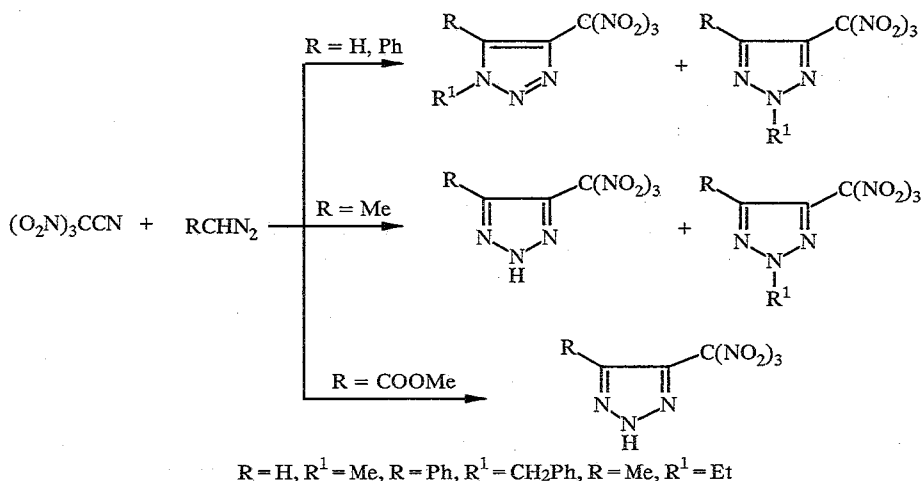
В мягких условиях 1Н-4-(триметилсилил)-5-нитро-1,2,3-триазол образуется с выходом 21% при взаимодействии производного ацетиленов XLV с триметилсилилазидом [46]:



Нитрил LIX, полученный из серебряной соли LX и Ph_3CCl при -20°C , при повышении температуры до $+5^\circ\text{C}$ превращается в 1-(трифенилметилокси)-4,5-дифенил-1,2,3-триазол с выходом 24% [59]:



Строение производных 1,2,3-триазола, образующихся с выходами 23...65% в результате реакции тринитроацетонитрила с диазосоединениями $RCHN_2$, определяется природой радикала R в диазосоединении [60]:



5-(2-Нитроэтил)тетразол синтезирован с выходом 17% при кипячении 3-нитропропионитрила с AlN_3 (образующегося *in situ* из NaN_3 и $AlCl_3$) в ТГФ в течение 8 ч [61].

1.2. Синтез шестичленных гетероциклов

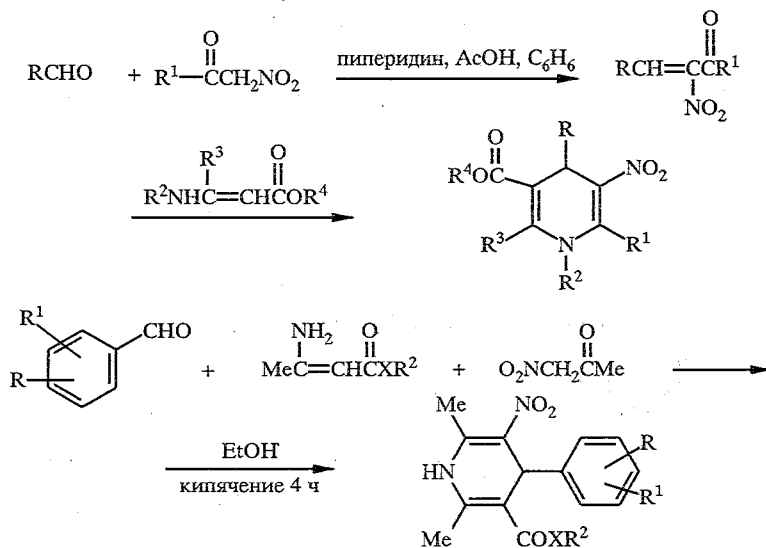
Многие исследователи при разработке путей синтеза шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений использовали алифатические нитросоединения.

Облучение нитросоединений $RCH(R^1)NO_2$ в метаноле в присутствии аммиака приводит к 2,2,6,6-тетразамещенным пиперидинам [62].

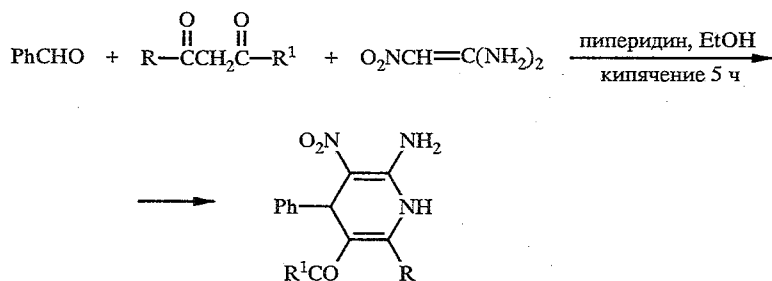
При взаимодействии 2-этил-3-кетобутирала с амидом нитроуксусной кислоты в присутствии пиперидина и ацетата пиперидина в H_2O при $20^\circ C$ в течение 22 ч образуется 3-нитро-5-этил-6-метилпиперидон-2 с выходом 80% [63].

В литературе описаны различные способы синтеза производных 1,4-дигидропиридина из алифатических нитросоединений:

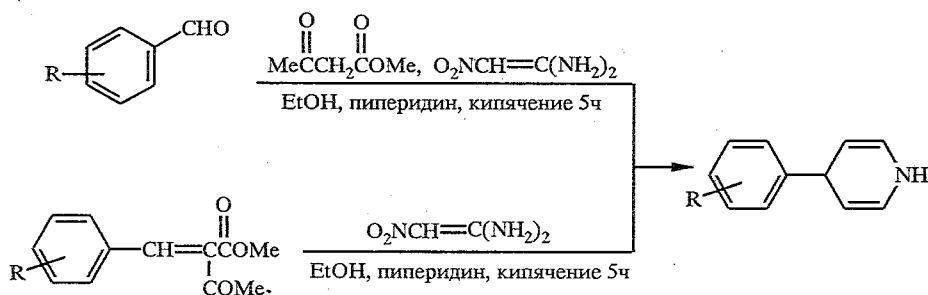
а) взаимодействием альдегидов ароматического ряда с нитрокетонами и производными непредельных β -аминокислот [64, 65]:



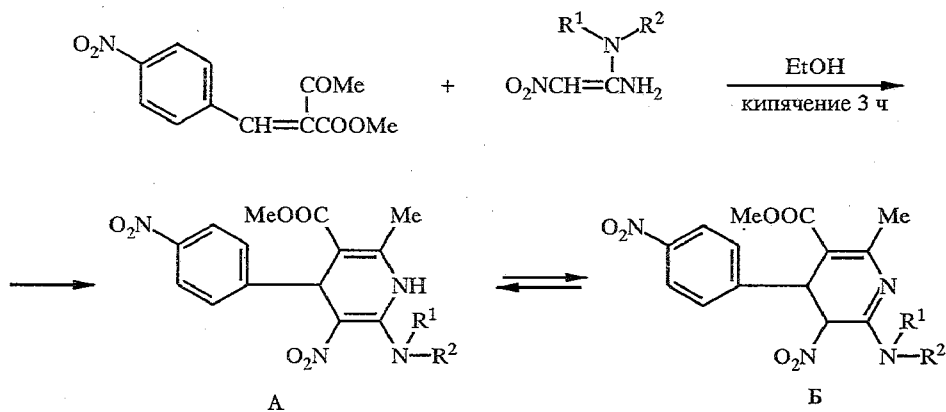
б) реакцией ароматических альдегидов с diketонами и $O_2NCH=C(NH_2)_2$ в присутствии пиперидина; выходы 39...55% [66]:



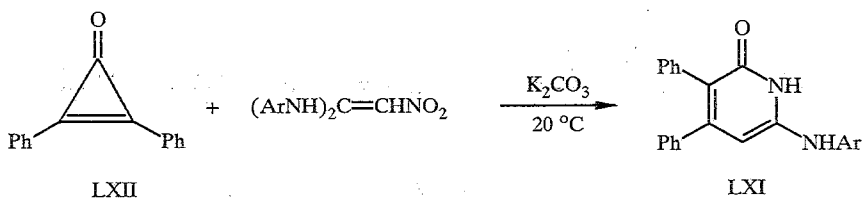
в) конденсацией ароматических альдегидов с метиловым эфиром ацетоуксусной кислоты и $O_2NCH=C(NH_2)_2$ в присутствии пиперидина (выходы 32...56%) [66] или реакцией метиловых эфиров арилметиленацетоуксусных кислот с нитрокетенаминалом $O_2NCH=C(NH_2)_2$ (выходы 47...64%) [66]:



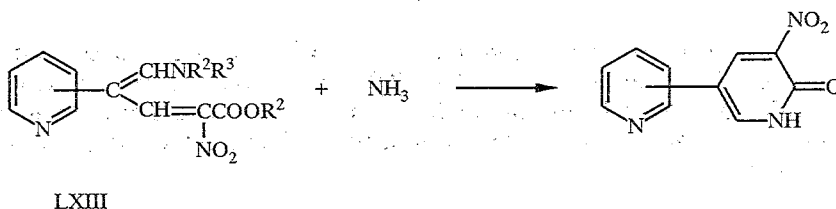
г) конденсацией метилового эфира арилметиленацетоуксусной кислоты с несимметрично замещенными нитрокетенаминалами $O_2NCH=C(NH_2)NR^1R^2$ с выходами 60...71% образуются соединения, существующие в виде двух изомеров А и Б:



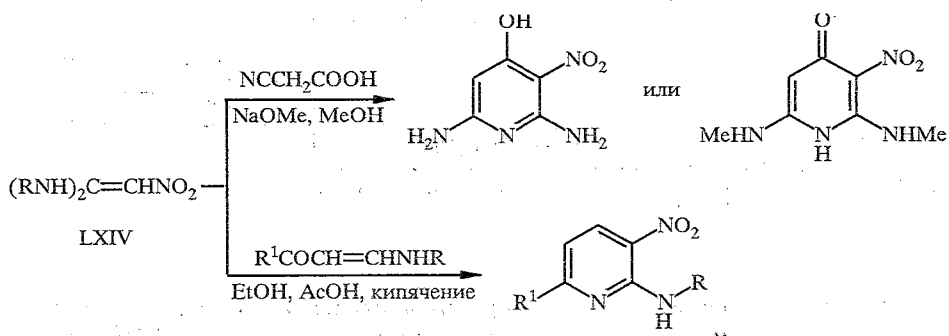
Производные пиридона-2 LXI синтезированы реакцией 1,3-дифенилциклопроп-1-ен-2-она с нитрокетенаминалями LXII; выходы 24...56% [67]:



Соединения LXIII при взаимодействии с аммиаком превращаются в производные пиперидина [68]:

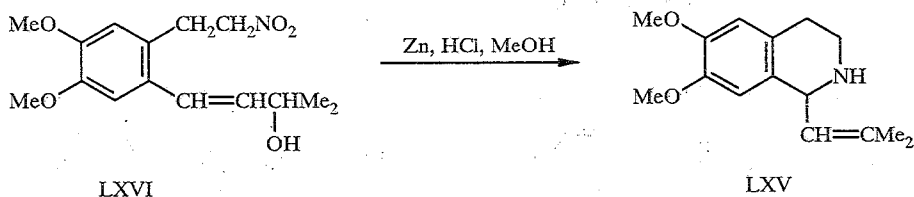


Замещенные пиридины можно получить реакцией нитрокетенаминалей LXIV с циануксусной кислотой (выходы 81...91%) или аминокетонами (выходы 50...73%) [69, 70]:

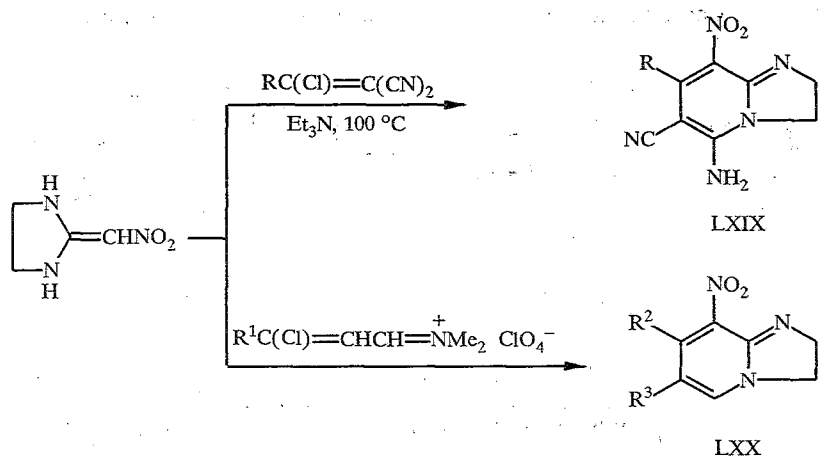
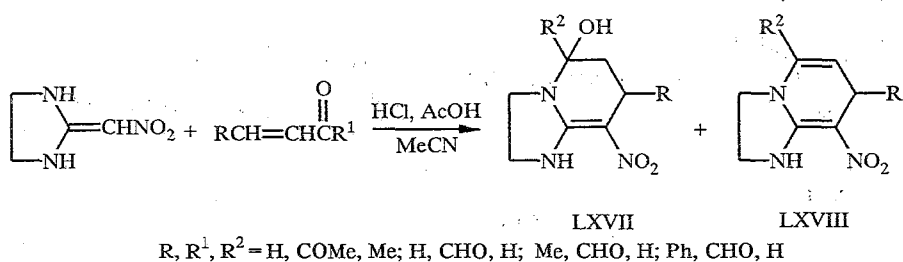


2,4,6-Тринитропиридин образуется с выходом 80% при кипячении 2,2-динитроэтанола в азотной кислоте [71].

Производное тетрагидроизохинолина LXV синтезировано восстановлением соединения LXVI [72]:

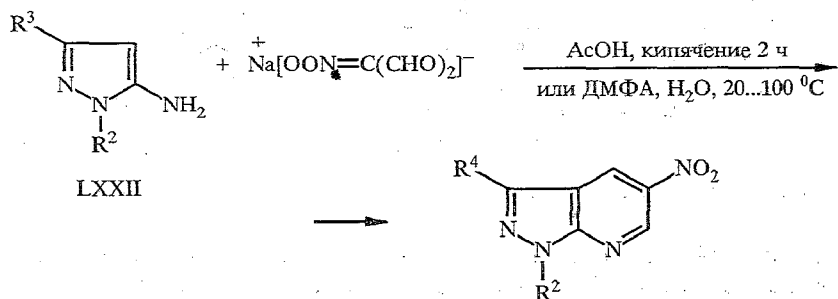
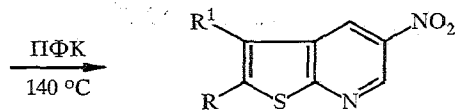
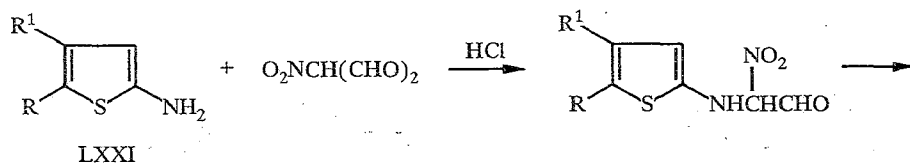


Обработкой α,β -непредельными кетонами 2-нитрометиленимидазолин и 2-нитрометилбензидазолин превращены в конденсированные системы LXVII—LXX; выходы 6...87% [73, 74]:

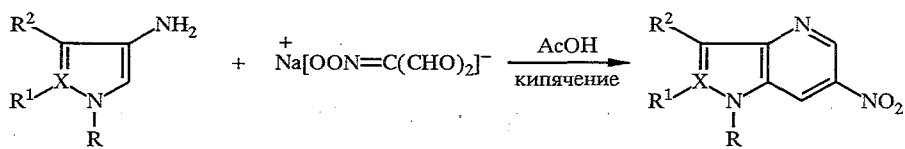


R¹, R², R³ = Me₂NCH=N-, NH₂, CONH₂; Ph, Ph, H; 4-R⁴C₆H₄, 4-R⁴C₆H₄ (R⁴ = Me, NO₂), H

Гетероциклические амины LXXI—LXXIII и нитромалоновый альдегид или его Na-соль также дают бициклические соединения; выходы 80...95% [75, 76]:

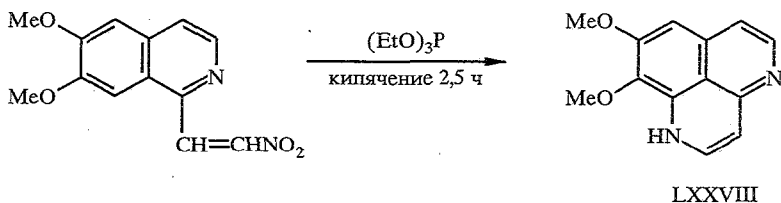
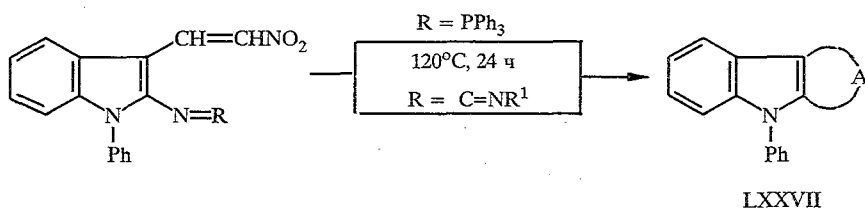
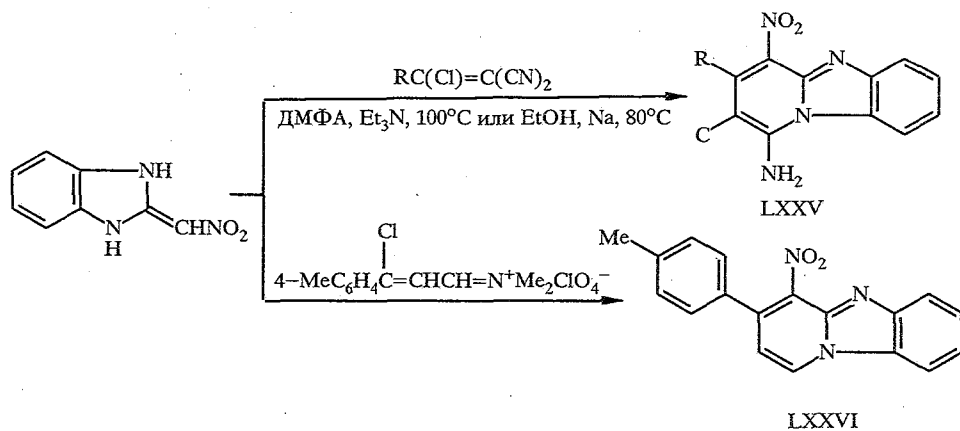
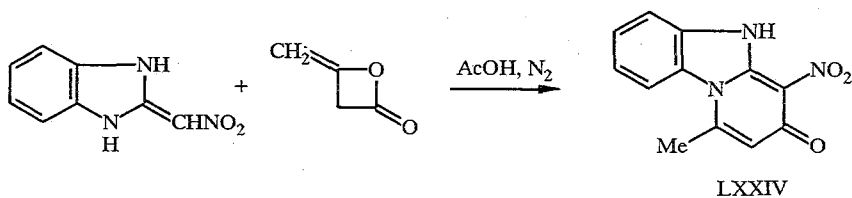


R², R³, R⁴ = Ph, CH₂NO₂, CHO; Me, Ph, Ph; H, Me, Me



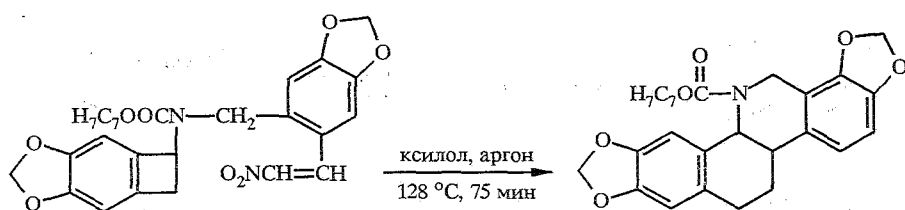
X=N, C

Трициклические соединения LXXIV—LXXVIII синтезированы (выходы 45...97%) с использованием различных непредельных нитросоединений [54, 74, 77, 78]:

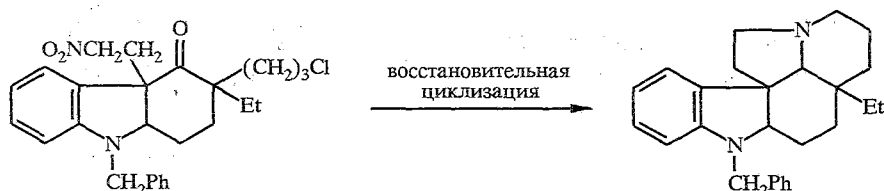


R = PPh₃, A = —CH—C(NO₂)C(O)NH—; R = PPh₃, A = —CCH=C(NO₂)C(NHR¹)=N—

В работах [79, 80] описаны реакции циклизации нитросоединений LXXIX (выход 92%) и LXXX, в процессе которых одновременно образуются шестичленное азотсодержащее кольцо и еще один шестичленный углеродный цикл или конденсированные (в том числе по атому азота) пятичленный и шестичленный циклы:

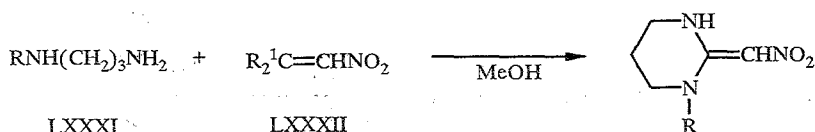


LXXXIX



LXXX

N-Монозамещенные 1,3-диаминопропаны (LXXXI) легко реагируют с нитроалкенами LXXXII, в результате чего получают соединения с гидрированным пиримидиновым ядром LXXXIII [50—53, 81, 82]:

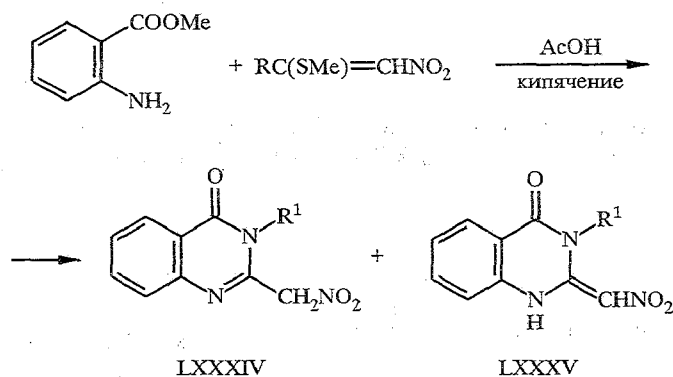


LXXXI

LXXXII

LXXXIII

При реакции нитроалкенов $RC(SMe)=CHNO_2$ с метиловым эфиром антралиловой кислоты образуются производные хиназолона-4 (LXXXIV и LXXXV) [83]:



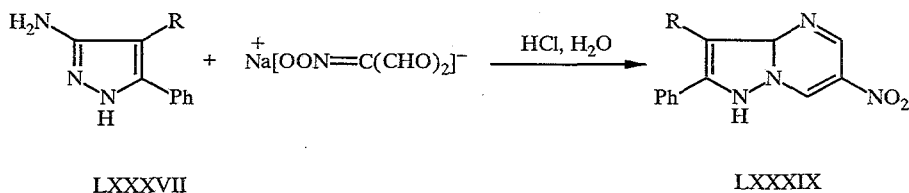
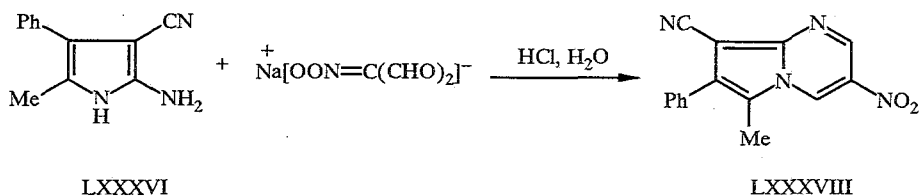
LXXXIV

LXXXV

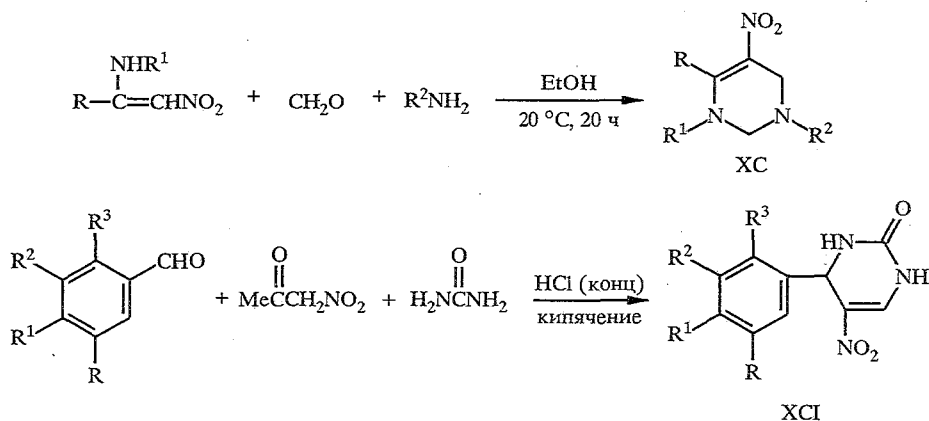
R, R¹=PhNH, Ph; SMe, 2-МеОСОС₆H₄ (взято 2 моля 2-МеОСОС₆H₄NH₂)

Взаимодействием хлорангидрида 2-изоцианатобензойной кислоты с нитрометаном в бензоле в присутствии Na₂CO₃ при 20 °С в течение 20 ч с выходом 90% получен 5Н,12Н-хиназолино[3,2-а][3,1]бензоксазин-5,12-дион [84].

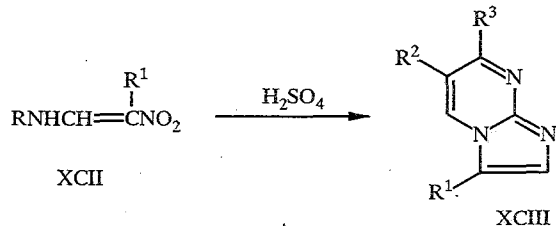
В результате конденсации Na-соли нитромалонового диальдегида с аминами пиррольного (LXXXVI) или пиразольного (LXXXVII) ряда получены соответствующие бициклические соединения (LXXXVIII или LXXXIX) [75]:



Производные тетрагидропиримидина (XC или XCI) образуются в результате взаимодействия трехкомпонентных систем, состоящих из соединений, содержащих альдегидную, нитро- и аминогруппу; выходы 34...68% [85, 86]:



При обработке нитроенаминов XCII серной кислотой получены производные имидазопиримидина XCIII с выходами 86...90% [49, 58]:

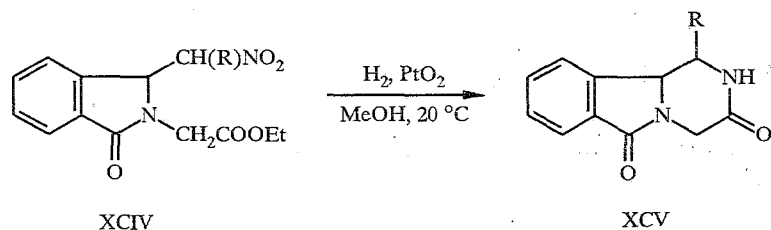


R, R¹, R², R³ = Me, пиримидинил-2, Me, Me; Me, 4,6-диметилпиримидинил-2, Me, Me [49]; пиримидинил-2, Me, H, H [58].

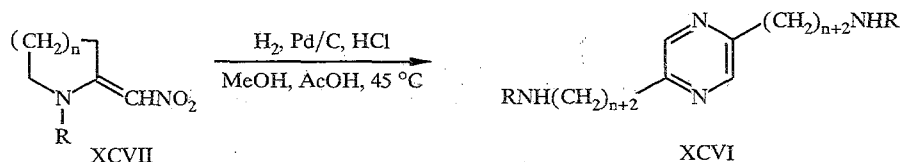
2-R-Замещенные 1-метил-5-нитро-6-метиламинопиримидин-4-тионы были синтезированы с выходами ≤ 81% реакцией нитропроизводного (MeNH)₂C=C(NO₂)C(S)NHC(O)R с метилйодидом [87].

Обработка нитроенаминов RNHCH=C(R¹)NO₂ концентрированной серной кислотой при 0...20 °C приводит к 1-N-оксидам 2-R¹-7-R-дизамещенных хиноксалинов с выходами 10 и 30% [49, 58].

При гидрировании соединений XCIV в присутствии оксида платины в результате внутримолекулярной циклоконденсации образуются производные, содержащие гидрированный пиазиноновый цикл (XCV) [88]:

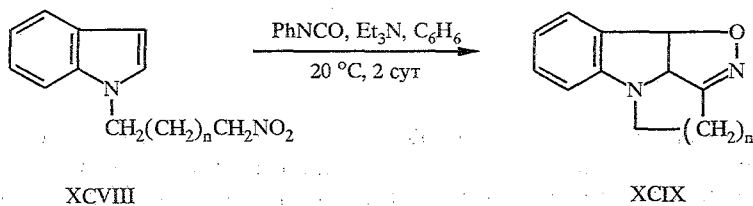


2,5-Дизамещенные пиазины (XCVI) получены гидрированием соединений XCVII над Pd/C в присутствии хлористого водорода [89]:



R, n, выход в %: H, 1, 26; H, 2, 8,0; H, 3, 60; H, 4,70; Me, 3,10

N-Нитроалкилиндолы (XCVIII) при обработке фенилизотиоцианатом в присутствии триэтиламина превращаются в тетрациклические соединения (XCIX), содержащие в молекуле три конденсированных гетероциклических ядра. Реакция протекает через образование N-оксида нитрила (в результате превращения группы CH_2NO_2 в группу $\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$), который вступает во внутримолекулярную реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с двойной связью пиррольного цикла [90]:



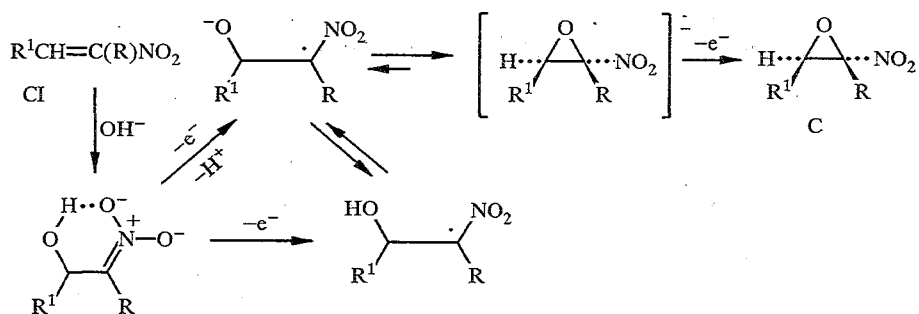
N-Замещенные гексагидро-1,3-дiazепины синтезированы конденсацией N-монозамещенных 1,4-диаминобутанов с $(\text{MeS})_2\text{C}=\text{CHNO}_2$ [50, 51, 53].

Из рассмотренного материала видно, что практически во всех случаях атом азота в нитрогруппе алифатического нитросоединения является источником атома азота в азотистых гетероциклических ядрах.

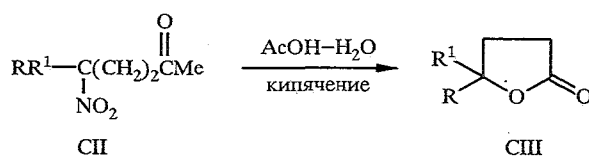
2. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ КИСЛОРОДА

Работ, посвященных синтезу кислородсодержащих гетероциклов на основе алифатических нитросоединений, значительно меньше, чем работ, в которых эти соединения использованы для получения азотистых гетероциклов.

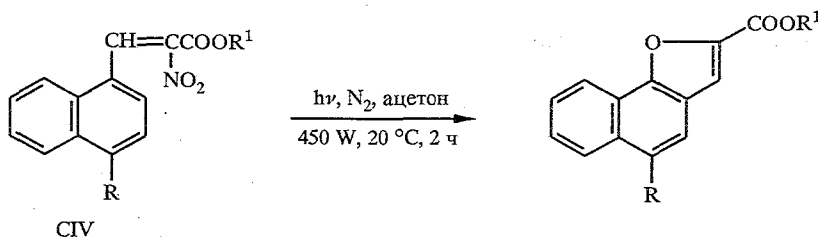
Эпоксиды (C) образуются с выходами 5...55% при действии $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ в присутствии едкого кали в ДМФА или $\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{H}_2\text{O}$ на нитроалкены (CI) [91]. Авторы предлагают следующую схему превращений:



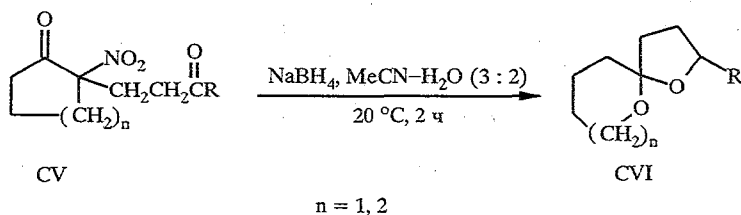
Кипячением нитрокетонов CII в водной уксусной кислоте получены производные дигидрофуран-2-она (CIII); выходы 62...75% [92]:



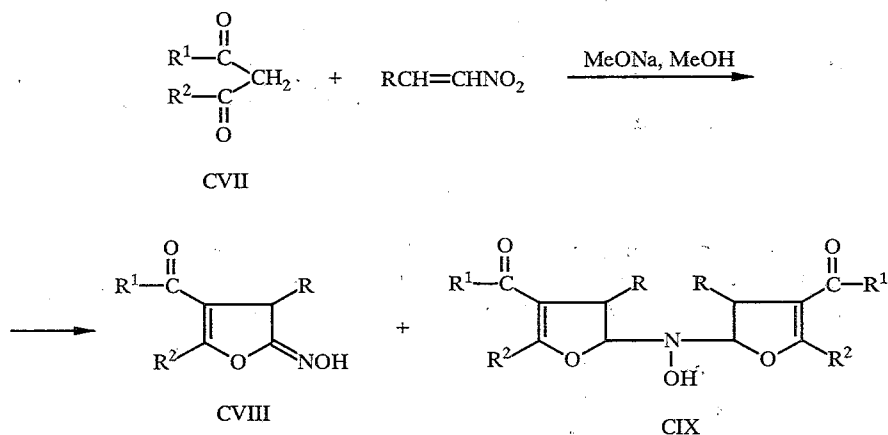
Фурановое ядро образуется при облучении ртутной лампой высокого давления эфиров β -замещенных акриловых кислот CIV; выходы 2,2...10% [93]:



Нитродикетоны (CV) при действии NaBH_4 с выходами 65...75% превращаются в смеси *E*- и *Z*-изомеров спиросоединений (CVI), состоящих из пятичленного цикла с атомом кислорода и шести- или семичленного кислородсодержащего цикла [94]:



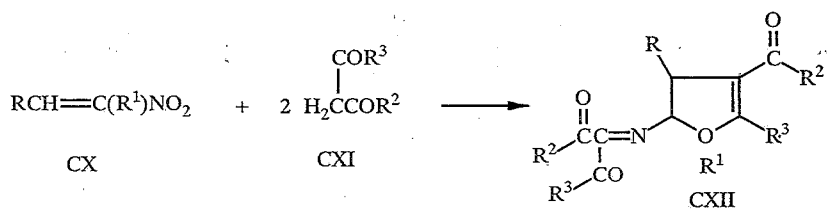
В присутствии метилата натрия 1,3-дикарбонильные соединения (CVII) вступают в реакцию циклоконденсации с нитроалкенами, образуя два типа соединений (CVIII и CIX) с выходами 25...75% [95; 96]:



Если в соединении CVII $R^1 = R^2 = \text{Me}$, то кроме производных CVIII получают аналогичные соединения, в которых вместо группы =NOH находится группировка $-\text{N}=\text{C}(\text{COMe})_2$ [96].

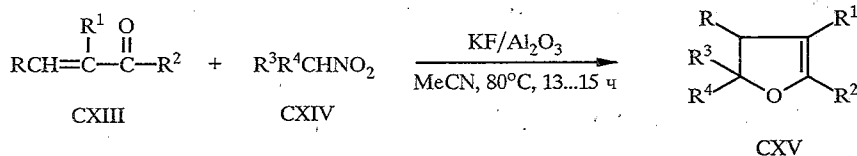
При взаимодействии нитроалкенов $\text{RCH}=\text{CHNO}_2$ (где R — полностью ацелированные остатки D-глюкозы, D-галактозы или D-ксилозы) с аминоэфиром $\text{MeC}(\text{NH}_2)=\text{CHCOOMe}$ в присутствии MeONa в MeOH также образуются соединения CVIII (выход 18%) и CIX (выход 15%) (где $R^1 = \text{OMe}$, $R^2 = \text{Me}$) [97].

Реакцией сопряженных нитроалкенов (CX) с 1,3-дикетонами или с эфирами малоновой или ацетоуксусной кислот (CXI) в присутствии $\text{PhCH}_2\text{NBU}_3^+\text{Cl}^-$ и KOH [98] или Na и KOH [99, 100] синтезированы производные 2,3-дигидрофурана (CXII) с выходами 3...78%:



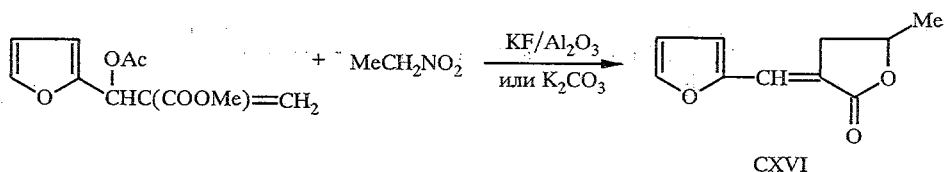
$R = \text{Me, Ar}; R^1 = \text{Me, Ph}; R^2 = \text{Me, Ph, O-алкил};$
 $R^3 = \text{Me, Ph, O-алкил}.$

Непредельные соединения (CXIII) и нитроалканы (CXIV) в присутствии $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ дают производные 2,3-дигидрофуранов (CXV) (выходы 45...98%) [101, 102]:

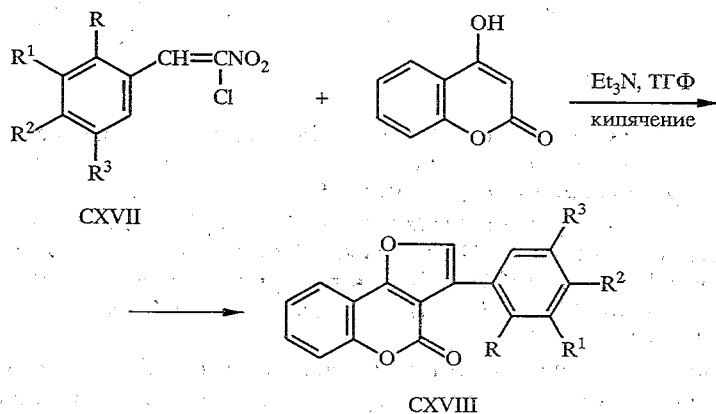


$R = \text{алкил, арил}; R^1 = \text{CN, COMe, CPh, COO-алкил, SO}_2\text{Ar}; R^2 = \text{Me, Ph};$
 $R^3 = \text{H, Me, Et}; R^4 = \text{Me, Et}$

Если в соединении CXIII $R = \text{H}$, $R^1 = \text{CH}(\text{OAc})\text{фурил-2}$, $R^2 = \text{OMe}$, то при реакции с нитроэтаном образуется соединение CXVI [102]:

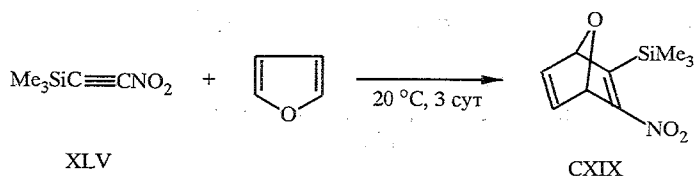


2-Арил-1-хлорнитроэтилены (CXVII) в присутствии триэтиламина вступают в конденсацию с 4-гидроксикумарином, в результате чего с выходами 35...90% получаются трициклические соединения CXVIII [103]:

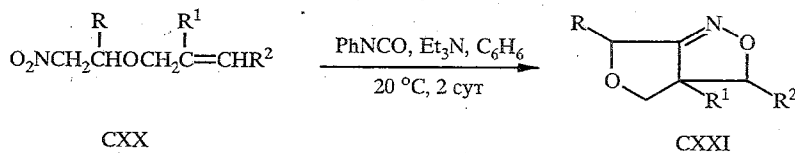


При кипячении указанных реагентов в присутствии KF в MeOCH2CH2OMe образуются аналогичные продукты с дигидрофурановым ядром, содержащим в положении 2 нитрогруппу [103].

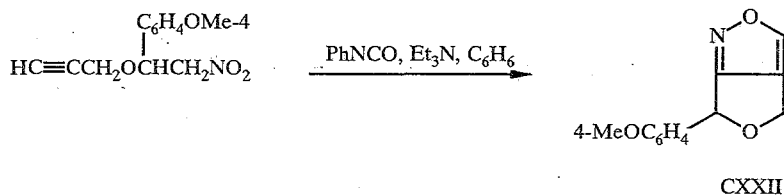
Взаимодействие производного ацетилена XLV с фураном приводит к 21% продукта диенового синтеза (CXIX) [46]:



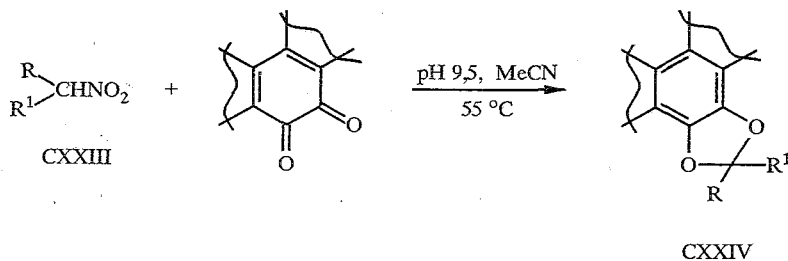
Группировка $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ в простых эфирах (CXX), содержащих двойную связь, при действии фенилизотиоцианата в присутствии триэтиламина превращается в группировку $-\text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$. В образующихся соединениях N-оксидная группировка и двойная связь вступают в реакцию 1,3-дипольного циклоприсоединения и продуктами реакции являются *цис*- и *транс*-изомеры соединений CXXI с выходами 75...90% [90, 104, 105]:



В случае простого эфира типа CXX, содержащего вместо двойной связи тройную углерод-углеродную связь, с выходом 85% было синтезировано соединение (CXXII) с конденсированными изоксазольным и тетрагидрофурановым ядрами [105]:

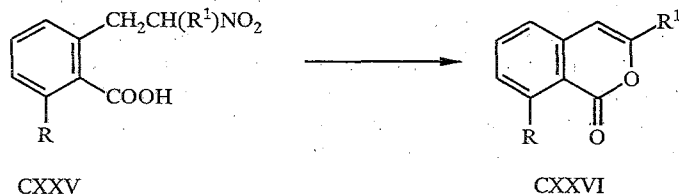


Конденсацией нитроалканов (CXXIII) с ортохинонами в анаэробных условиях в присутствии карбонатной буферной смеси с выходами 53...88% получены соединения (CXXIV), содержащие пятичленный цикл с двумя атомами кислорода [106]:

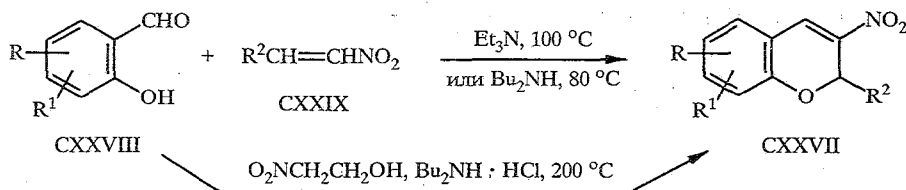


Алифатические нитросоединения сравнительно редко использовались в синтезе шестичленных кислородсодержащих гетероциклических соединений.

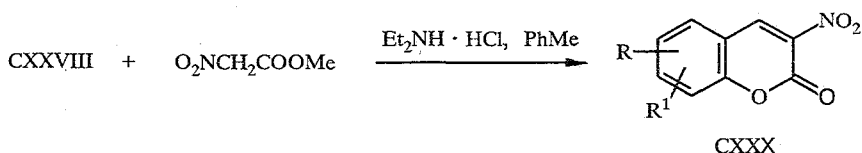
Замещенные бензойные кислоты (CXXV) превращены в производные изокумарина (CXXVI) трехстадийным синтезом — реакцией Нефа, циклизацией и дегидратацией; выходы 79...85% [107]:



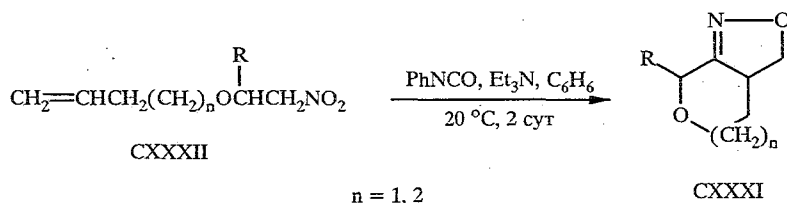
Производные бензопирана (CXXVII) образуются при реакции замещенных салициловых альдегидов (CXXVIII) с сопряженными нитроалкенами (CXXIX) в присутствии триэтиламина (выходы 30...35%) [108, 109] или дибутиламина (выходы 50...85%) [110]. Аналогичные соединения получают с выходами 45...67% при взаимодействии альдегидов CXXVIII с нитроэтанолом в присутствии гидрохлорида дибутиламина [111].



В том случае, когда альдегиды CXXVIII реагируют с метиловым эфиром нитроуксусной кислоты в присутствии гидрохлоридов вторичных аминов, продуктами являются производные кумарина (CXXX); выходы 29...85% [112]:



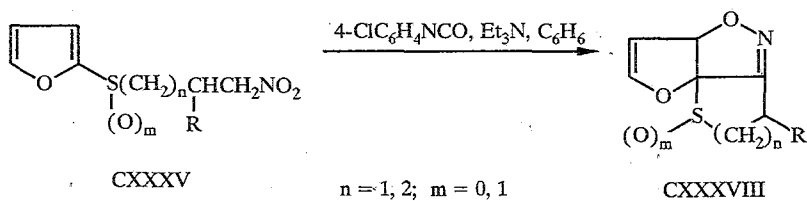
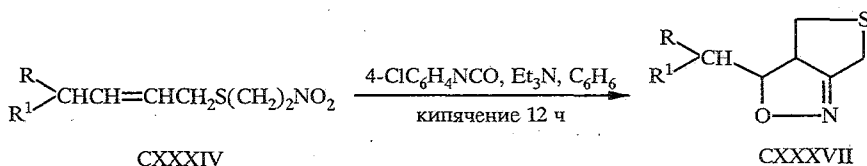
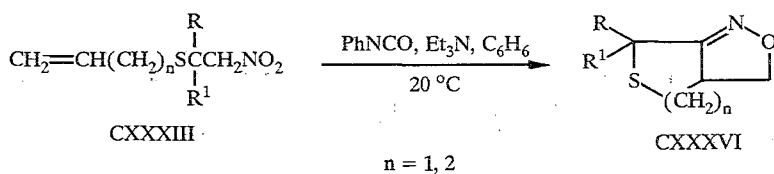
Бициклические соединения (СХХХХ), содержащие конденсированные изоксазолиновое и шестичленное или семичленное ядра с атомом кислорода в цикле, с выходом 72...95% синтезированы из непредельных нитросоединений (СХХХХІІ) при действии на них фенилизоцианата в присутствии триэтиламина [104, 105]:



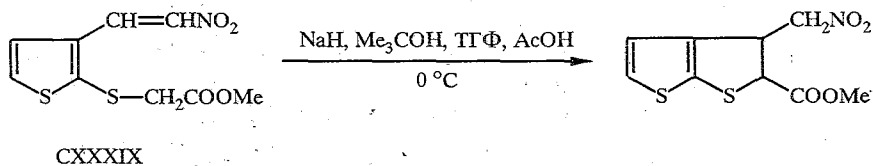
3. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ СЕРЫ

В литературе известно всего семь работ, в которых сообщается об использовании алифатических нитросоединений для получения серусодержащих гетероциклов; в одной работе описан синтез шестичленного сернистого гетероцикла.

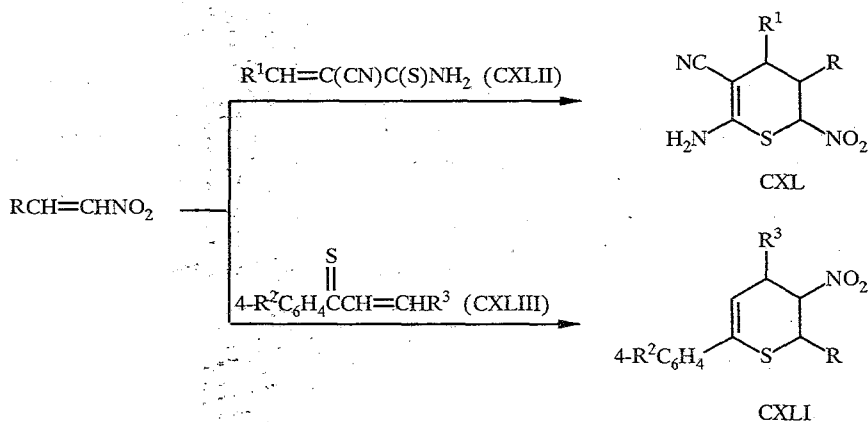
При действии арилизоцианатов в присутствии триэтиламина на несопряженные нитроалкены (СХХХХІІІ, СХХХХІV или СХХХХV) группировка $-\text{CH}_2\text{NO}_2$ превращается в группировку $-\text{C} \equiv \text{N} \rightarrow \text{O}$, после чего протекает внутримолекулярное 1,3-диполярное циклоприсоединение и образуются смеси *цис*- и *транс*-изомеров соединений СХХХХVІ [104, 114], СХХХХVІІ [115] или СХХХХVІІІ [113], выходы 60...90%:



Воздействие гидрида натрия на соединение CXXXIX количественно приводит к внутримолекулярной циклизации с образованием 2,3-дигидро-тиофенового ядра [116]:



Производные 2,3-дигидро-(4H)-тиина (CXL или CXLI) синтезированы реакцией Дильса—Альдера сопряженных нитроалкенов с непредельными тиоамидами (CXLII) [117] или тиокетонами (CXLIII); выходы 70...90% [118]:

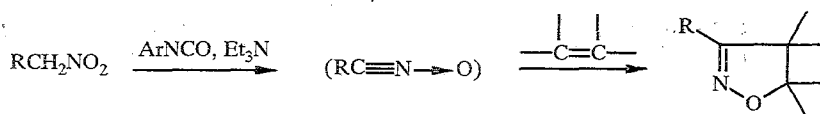


4. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА И КИСЛОРОДА

В литературе отсутствуют сведения о получении на основе алифатических нитросоединений продуктов, содержащих в трех- или четырехчленных кольцах одновременно атомы азота и кислорода.

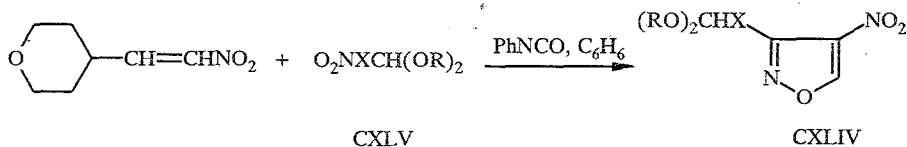
Наиболее распространенный метод синтеза производных изоксазолина или изоксазола из алифатических нитросоединений — реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения N-оксидов нитрилов, генерируемых из группировки $-\text{CH}_2\text{NO}_2$, с соединениями, содержащими кратные углерод-углеродные связи. Предложено два варианта этого метода: из первичного нитросоединения предварительно получают N-оксид и вводят его (иногда *in situ*) в реакцию с непредельным соединением либо получают N-оксид из непредельного нитросоединения, после чего протекает внутримолекулярная реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения с образованием гетероцикла. Использование второго варианта метода уже упоминалось при получении гетероциклических соединений с атомами кислорода или серы, содержащих конденсированное изоксазолиновое или изоксазольное ядро.

Значительное число работ посвящено синтезу производных изоксазолина с использованием первого варианта рассматриваемого метода [8, 119—124]:



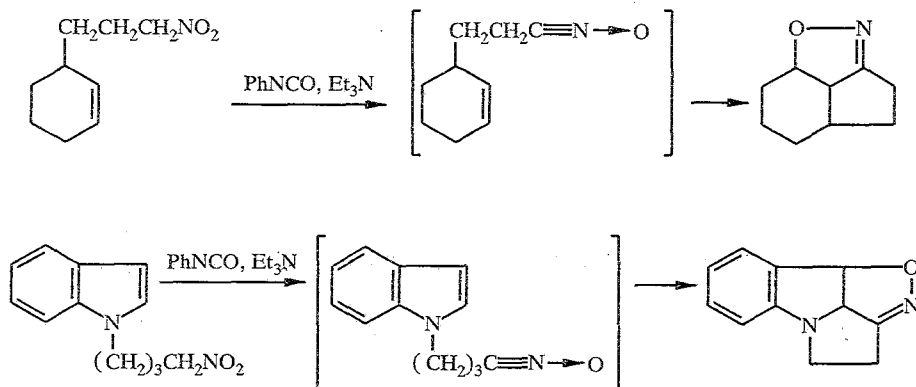
В работе [125] изучен эффект влияния заместителей на регио- и стереоселективность реакции *транс*- $\text{RCH}=\text{CHNO}_2$ с $4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$.

Следует отметить, что, по данным авторов работы [126], производные изоксазола (CXLIV) получены взаимодействием 2-(тетрагидропиранил-4) нитроэтилена с нитропроизводными (CXLV) при обработке фенилизотиоцианатом в бензоле без триэтиламина:



X, R = CH₂, Me; связь, Et

При проведении реакции по второму варианту (внутримолекулярная реакция циклоприсоединения) можно получить не только бициклические соединения [104, 105, 114, 115, 127], но и трициклические (выходы 3...97%) [41, 90, 113, 114, 127—129] или тетрациклические (выходы 20...70%) [90] соединения [128, 90], например:

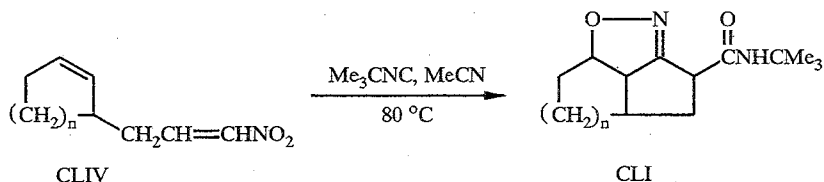
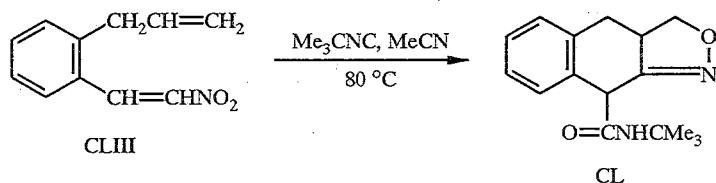


Для генерирования N-оксидов нитрилов при получении изоксазолинов или изоксазолов из первичных нитросоединений и непредельных соединений кроме арилизоцианатов использовались: $4\text{-MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}\cdot\text{H}_2\text{O}$ в кипящем мезитиле [130], ангидриды двухосновных кислот в присутствии оснований [131, 132], Ph_3PCl_2 (образуется *in situ* из PPh_3 и C_2Cl_6) в присутствии Et_3N [133, 134], Se(III)-аммонийнитрат [135].

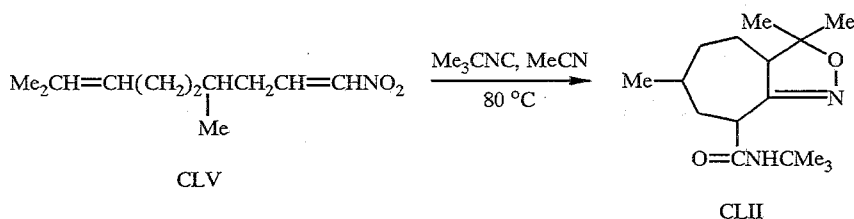
Авторы работы [136] считают, что в процессе образования 3-арил-5-метоксикарбонилизоксазолинов при реакции нитросоединений $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{CH(Br)NO}_2$ (R = H, Me, Cl) с метилакрилатом в присутствии PPh_3 промежуточно образуются N-оксиды нитрилов $4\text{-RC}_6\text{H}_4\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$.

Японские исследователи [137, 138] разработали два оригинальных способа синтеза производных изоксазолина или изоксазола с выходами 14...100%, включающих необычный путь образования N-нитрилоксидов:

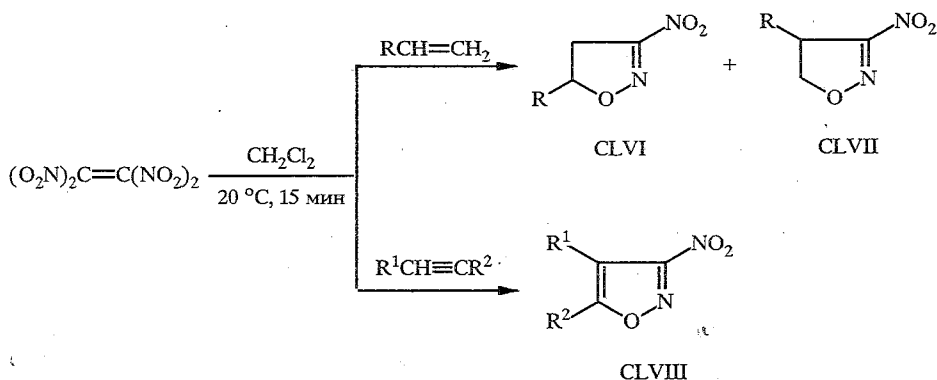
Синтез соединений CL, CLI или CLII (выходы 14...88%) осуществлен реакцией нитроалкенов CLIII, CLIV или CLV соответственно с Me_3CNC в кипящем ацетонитриле [141]:



n, выход (%): 1,36; 2,88

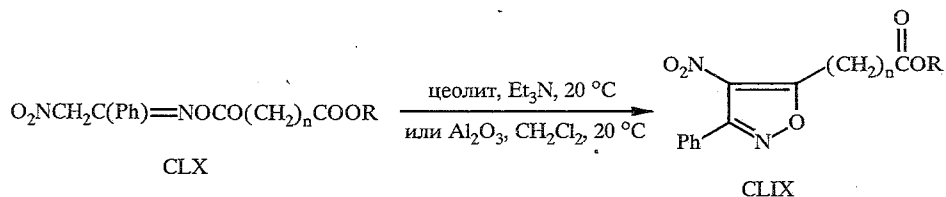


Тетранитроэтилен легко реагирует с алкенами или алкинами с образованием производных 3-нитроизоксазолинов (CLVI и CLVII) или 3-нитроизоксазолов (CLVIII) (выходы 23...37%) [142]:



R, соединение, выход в %: H, CLVI, 32; Me_3C , CLVI, 20; Me, CLVI + CLVII, 12

C высокими выходами образуются производные изоксазола (CLIX) при циклизации соединений CLX в присутствии цеолита и Et_3N или Al_2O_3 [143]:



n, R, выход в %: 0, Et, 99,6; 1, Me, 87,7; 2, Me, 89; 3, Me, 87,8

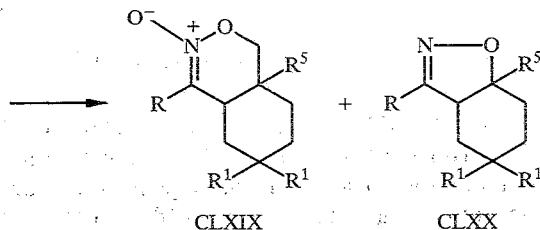
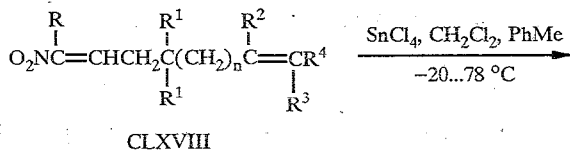
N-Оксид 3-циано-4,4,5,5-тетраметилизоксазолина с выходом 45% образуется при взаимодействии O_2NCBr_2CN с 2,3-диметилбут-2-еном в CH_2Cl_2 при 25 °C [152].

N-Оксиды 4-арилзамещенных 3,5-бис(алкоксикарбонил)изоксазолинов получены конденсацией $ArCHO$ с двумя молями $O_2NCH_2COOAlk$ в присутствии Me_2CHNH_2 в среде $ROH-Et_2O$; выходы 41...82% [153].

При кипячении смеси $(MeS)_2C=CHNO_2$ с $PhCH(OH)CH(Me)NH_2$ в третичном бутиловом спирте с выходом 82% образуется 4-метил-2-нитрометил-5-фенилоксазолидин [70].

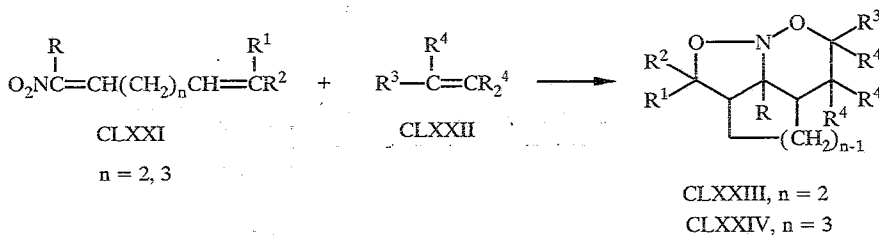
Интересные и обширные исследования по изучению циклизации нитродиенов в бициклические или трициклические соединения осуществлены авторами работ [154—156]. Изучено влияние заместителей в нитродиене на регио- и стереонаправленность циклизации.

При циклизации нитродиенов (CLXVIII) в присутствии $SnCl_4$ образуются бициклические соединения (CLXIX и/или CLXX) (выходы 59...95%), содержащие 1,2-оксазолиновое или изоксазолиновое ядро, конденсированные с циклогексановым кольцом [154, 155]:



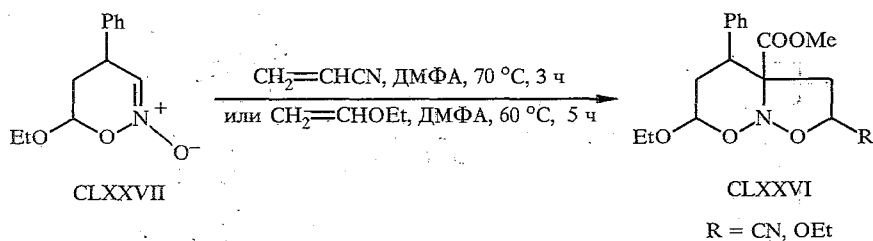
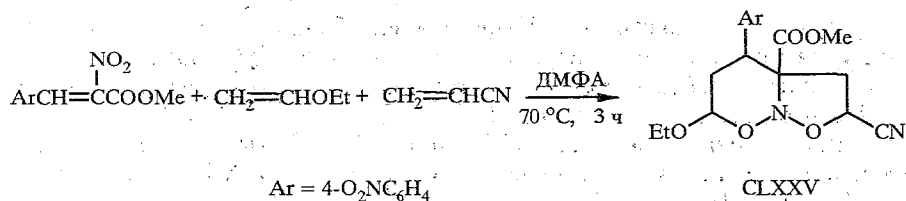
В случае $n = 2$, $R = H, Me$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me, H$, $R^4 = H, Me$ в основном получается соединение CLXIX ($R^5 = Me$), при $n = 2$, $R = R^3 = Me$, $R^2 = R^4 = H$ образуется ~11% соединения CLXX ($R^5 = Et$); а при $n = 2$, $R = R^1 = R^2 = H, Me$, $R^3 = Me$, $R^4 = H, Me$ продуктом реакции является только *транс*-изомер CLXX ($R^5 = Me$); если $n = 1$, $R = R^3 = Me$, $R^1 = R^2 = R^4 = H$, то получается только 11% соединения CLXX ($R^5 = Me$); а при $n = 1$, $R = R^4 = Me$, $R^1 = R^2 = R^3 = H$ — 70% соединения CLXX ($R^5 = Me$) [154].

Описано, проходящее без выделения промежуточных продуктов, двойное [4+2]-[3+2]-циклоприсоединение нитродиенов (CLXXI) к непредельным соединениям (CLXXII) в присутствии $SnCl_4$ [156] или комплексных катализаторов [156—158] с образованием трициклических продуктов (CLXXIII или CLXXIV):

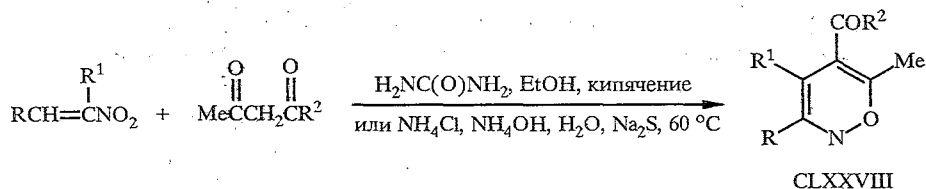


Сообщается также о последовательном проведении [4+2]- и [3+2]-циклоприсоединения нитродиена CLXXI ($n = 3$; $R = \text{Me}$, $R^1 = \text{COOMe}$, $R^2 = \text{H}$) к соединению CLXXII ($R^3 = \text{OEt}$, $R^4 = \text{H}$) [156].

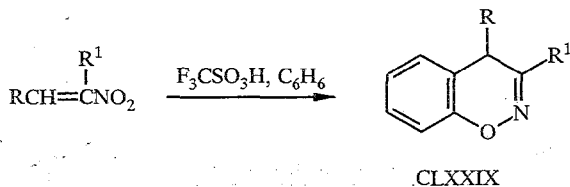
Производные 2,9-диокса-1-азабицикло[4,3,0]нонана (CLXXV или CLXXVI) синтезированы взаимодействием $\text{AgCH}=\text{C}(\text{NO}_2)\text{COOMe}$ с этилвиниловым эфиром и акрилонитрилом (выход 57%) либо реакцией N-оксида (CLXXVII) с акрилонитрилом (выход 87%) или этилвиниловым эфиром (выход 83%) [159]:



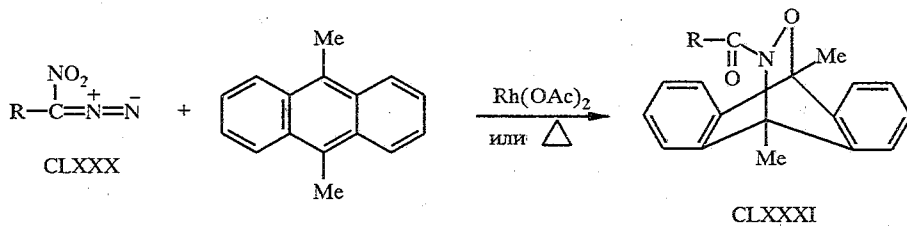
Замещенные 1,2-оксазина (CLXXVIII) получены трехкомпонентной конденсацией сопряженных нитроалкенов с $\text{MeCOCH}_2\text{COR}^2$ и H_2NCONH_2 или NH_4Cl [160]:



Производные 1,2-бензоксазина (CLXXIX) синтезированы нагреванием сопряженных нитроалкенов в присутствии $\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ [161]:



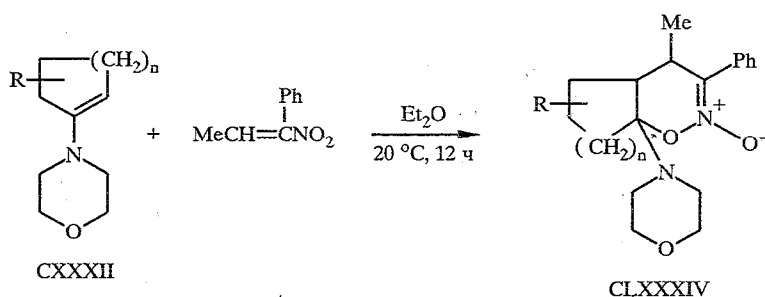
Диазосоединения (CLXXX) реагируют с 9,10-диметилантраценом в присутствии $\text{Rh}(\text{OAc})_2$ или просто при нагревании с образованием соединений CLXXXI; выходы 25...67% [162]:



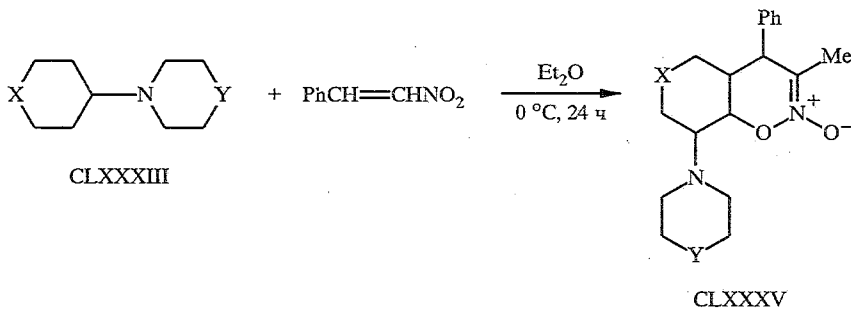
R = H, COOEt, CF₃

Продуктом конденсации 3-(N-пиперидил)-5,5-диметилциклогекс-2-енона с двумя молекулами β-нитростирола (кипячение в бензоле в атмосфере азота) является 7,7-диметил-8-(2-нитро-1-фенилэтил)-4-фенил-6,7-дигидро-1,2-бензоксазин-5-он; выход 33% [163].

Реакцией енаминов (CLXXXII или CLXXXIII) с сопряженными нитроалкенами получены N-оксиды (CLXXXIV или CLXXXV) (выходы 80...85%) [164, 165]:

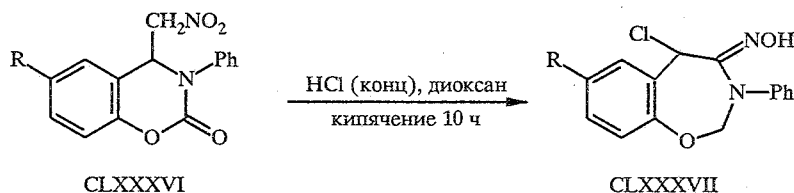


R, n: H, 1; H, 2; 4-Me₃C, 2; 1-оксо, 2



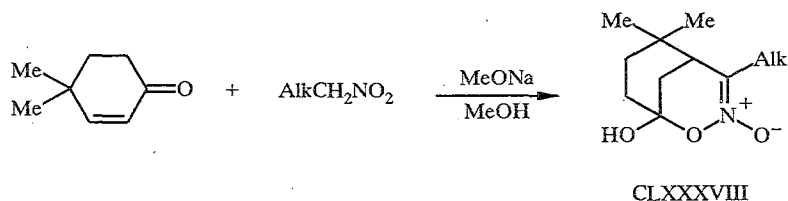
X, Y = NMe, O; NMe, CH₂; O, CH₂; S, CH₂

При нагревании соединений CLXXXVI с концентрированной соляной кислотой в диоксане происходит расширение гетероцикла и образуются производные тетрагидро-1,3-бензоксазин-2-она (CLXXXVII) [166]:

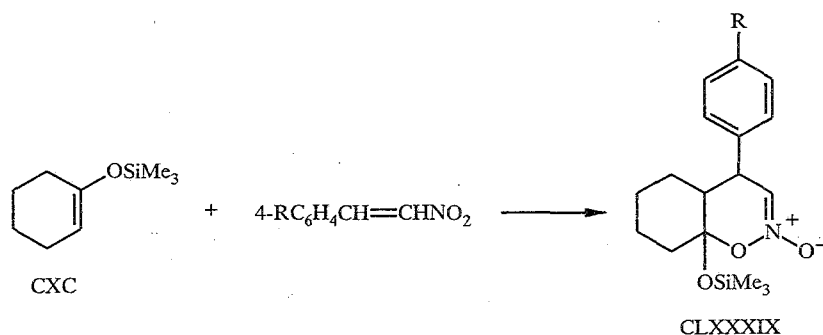


R = H, Cl

Бициклические соединения CLXXXVIII получены с выходами 32...54% конденсацией нитроалканов с 4,4-диметилциклогекс-2-еноном в присутствии метилата натрия [167]:

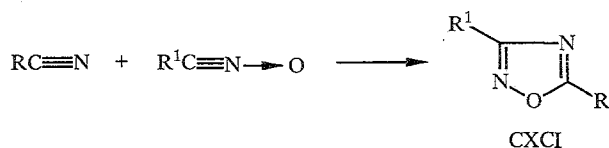


N-Оксиды CLXXXIX синтезированы циклоконденсацией триметилсилилового эфира (CXC) с нитроалкенами (CXCI) в присутствии $(\text{Me}_2\text{CHO})_4\text{Ti}$ и TiCl_4 ; продукты реакции (с выходами 55...81%) образуются в виде смеси стереоизомеров [168]:

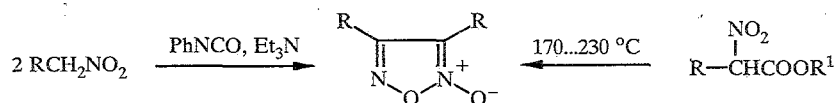


Обработка соединения LIX фенилизотиоцианатом при -20°C приводит к 3,4-дифенил-1,2,4-оксадиазол-5-ону, выход 14% [59].

При взаимодействии нитрилов с N-оксидами нитрилов *in situ* [136] или специально полученными и выделенными в чистом виде [169] образуются производные 1,2,4-оксадиазола (CXCI); выходы 70...90%:



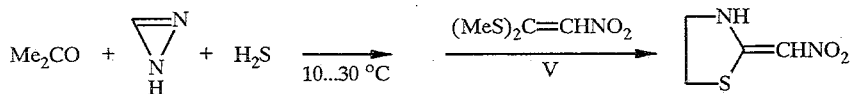
При получении N-оксидов нитрилов в отсутствие диполярофилов в результате реакции двух молекул первых соединений с выходами 22...25% образуются, главным образом, производные фуросана (N-оксида 1,2,5-оксадиазола) [90, 130, 137]:



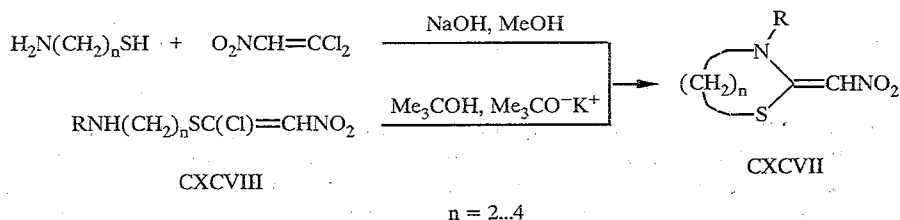
5. СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ АТОМЫ АЗОТА И СЕРЫ

Довольно скудны сведения относительно использования алифатических нитросоединений для получения гетероциклов, содержащих атомы азота и серы в гетероциклических ядрах.

2-Нитрометилден-1,3-тиазолидин получен конденсацией 1,1-бис(метилтио)-2-нитроэтилена V с $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ при 20...30 °С в атмосфере азота [174] либо с $\text{HCl}\cdot\text{H}_2(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ в смеси толуол—вода в присутствии KOH и $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Br}^-$ при 80 °С; выход 82,2% [175]. Это же соединение с выходом 80,5% синтезировано реакцией ацетона с 1Н-диазирином и H_2S с последующей обработкой реакционной смеси нитроалкеном V [176]:

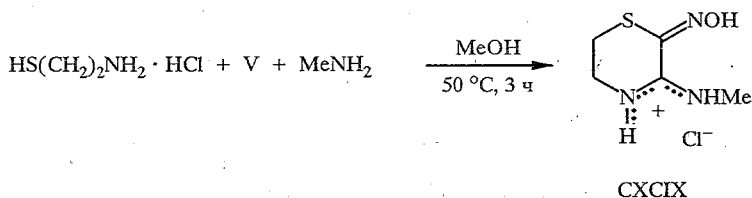


Описано два способа синтеза производных тиазолидина СХСVII ($n = 2$) тетрагидро-1,3-тиазина СХСVII ($n = 3$) или тетрагидро-1,3-тиазетидина СХСVII ($n = 4$): циклоконденсацией 2-аминоэтантиола с 2,2-дихлорнитроэтиленом [177] или циклизацией соединений СХСVIII [178, 179]:

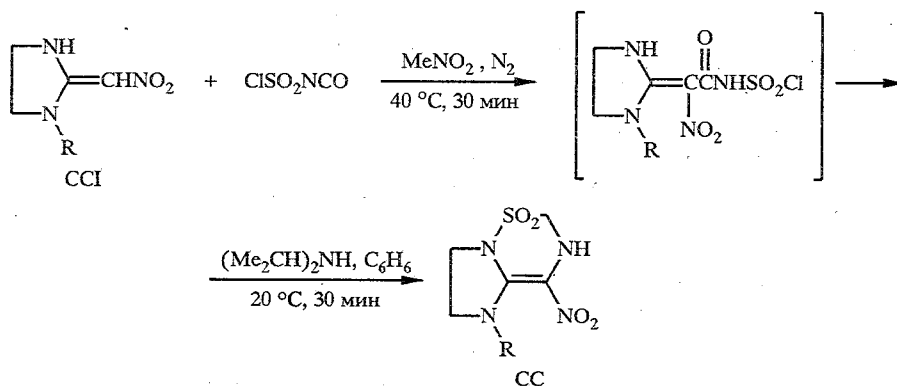


Аналогичные продукты СХСVII ($\text{R} = \text{H}$, $n = 2, 3$) образуются при реакции соли $\text{O}_2\text{NCH}=\text{C}(\text{SMe})\text{S}^-\text{K}^+$ с аминами $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{H}$ в дихлорэтане при рН 7,3...7,7 [180].

Соединение СХСIX синтезировано реакцией гидрохлорида $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{SH}$ с нитроалкеном V в присутствии метиламина [181]:

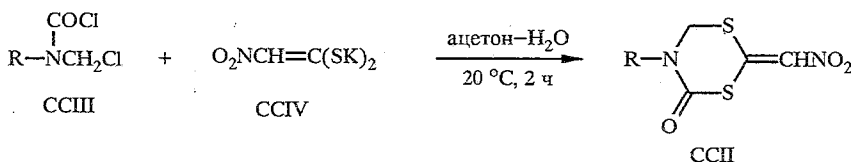


Бициклические соединения (СС), содержащие конденсированные пятичленные циклы с двумя атомами азота и шестичленный цикл с двумя атомами азота и одним атомом серы, получены с выходами 53...68% реакцией 2-(нитрометилден)имидазолидина или его N-монозамещенных производных (ССI) с хлорсульфонилоцианатом и последующей обработкой продукта реакции диизопропиламином [182]:



R = H, Me, Et, Me₂CH, Ph

Синтез соединений ССII осуществлен взаимодействием хлорангидридов ССIII с нитропроизводным ССIV; выходы 32...52% [183]:



Таким образом, анализ литературных данных дает основание для вывода о том, что алифатические нитросоединения являются удобным и доступным исходным материалом для синтеза различных гетероциклических соединений, в том числе и сложных конденсированных гетероциклических систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seebach D., Colvin E. W., Lehr F., Weller T. // *Chimia*. — 1979. — Vol. 33. — P. 1.
2. Шевхеймер Г. А., Зволинский В. И., Кобраков К. И. // *ХГС*. — 1986. — № 4. — С. 435.
3. Тартаковский В. А. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1984. — № 1. — С. 165.
4. Баранский А., Келарев В. И. // *ХГС*. — 1990. — № 4. — С. 435.
5. Elburg P. A., Honig G. W. N., Reinhoudt D. N. // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 6397.
6. EPV 163855 / K. Siokawa, Sh. Tsuboi, Sh. Kagabu, K. Moriya // *C. A.* — 1986. — Vol. 104. — 224896.
7. Bryce M. R., Gardiner J. M., Horton P. J., Smith S. A. // *J. Chem. Res. Synop.* — 1989. — N 1. — P. 1.
8. Busch K., Groth U. M., Kuehnle W., Schoellkopf U. // *Tetrahedron*. — 1992. — Vol. 48. — P. 5607.
9. Zschiesche R., Reissig H.-U. // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 1685.
10. Zschiesche R., Reissig H.-U. // *Ann.* — 1989. — N 6. — S. 551.
11. Black D. St. C., Johonstone L. M. // *Austral. J. Chem.* — 1984. — Vol. 37. — P. 117.
12. Turner M. J., Luckenbach L. A., Turner E. L. // *Synth. Commun.* — 1986. — Vol. 16. — P. 1377.
13. Coda A. C., Desimoni G., Invernizzi A. G., Righetti P. P., Seneci P. F., Tacconi G. // *Gazz. chim. ital.* — 1985. — Vol. 115. — P. 111.
14. Vavrecka M., Janowitz A., Hesse M. // *Tetrah. Lett.* — 1991. — Vol. 32. — P. 5543.
15. Cariou M., Hazard M. C. R., Jubault M., Tallec A. // *Can. J. Chem.* — 1983. — Vol. 61. — P. 2359.
16. Miyashita M., Awen B. Z. E., Yoshikoshi A. // *Chem. Lett.* — 1990. — N 2. — P. 239.
17. Shim S. Ch., Huh K. T., Kim K. D., Oh D. H., Kim W. S. // *Taehem Hwahakhoe Chi.* — 1986. — Vol. 30. — P. 389; *C. A.* — 1987. — Vol. 106. — 138194.

18. *Benhaoua H., Piet J.-C., Danion-Bougot R., Toupet., Carrie R.* // Bull. Soc. Chim. France. — 1987. — N 2. — P. 325.
19. *Benhaoua H., Danion-Bougot R., Carrie R.* // Bull. Soc. Chim. France. — 1989. — N 1. — P. 409.
20. *Tischer Th., Toke L., Toth G.* // Acta Chim. Hung. — 1990. — Vol. 127. — P. 171.
21. *Deprez P., Köyer J., Husson H.-Ph.* // Synthesis. — 1991. — N 9. — P. 759.
22. *Hassner A., Murthy K. S. K.* // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 28. — P. 4097.
23. *El-Abbady S. A., Al-Ahmaday A. A., Moustafa A. H.* // Indian. J. Chem. — 1992. — Vol. 31B. — P. 24.
24. *Miyashita M., Awen B. Z. E., Yoshikoshi A.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1989. — N 13. — P. 841.
25. *Boberg F., Garburg K. H., Gerlich K.-J., Pipereit E., Ruhr M.* // Ann. — 1985. — N 2. — S. 239.
26. *Barton D. H. R., Motherwell W. B., Simon E. S., Zard S. Z.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1986. — N 12. — P. 2243.
27. *Sera A., Fukumoto Sh., Yoneda T., Yamada H.* // Heterocycles. — 1986. — Vol. 24. — P. 697.
28. *Sera A., Fukumoto Sh., Tamura M., Takabatake K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1991. — Vol. 64. — P. 1787.
29. *Barton D. H. R., Zard S. Z.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1985. — N 16. — P. 1098.
30. *Ono N., Muratani E., Ogawa T.* // J. Heterocycl. Chem. — 1991. — Vol. 28. — P. 2053.
31. *Ono N., Marujama K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1988. — Vol. 61. — P. 4470.
32. *Avalos M., Babiano R., Bautista J., Fernandez J. I., Jimenez J. L., Palacios J. C., Plumet J., Rebollo F.* // Carbohydr. Res. — 1989. — Vol. 186. — P. C7.
33. *Benedetti F., Berti F., Nitti P., Pitacco G., Valentin E.* // Gazz. chim. ital. — 1990. — Vol. 120. — P. 25.
34. *Mishra Sh. C., Mishra R. A.* // J. Electrochem. Soc. India. — 1990. — Vol. 39. — P. 51; C. A. — 1990. — Vol. 113. — 180186.
35. *Ijaz A. S., Parrick J.* // Sci. Int. (Lahore). — 1989. — Vol. 1. — P. 364; C. A. — 1991. — Vol. 114. — 6204.
36. *Rajeswari S., Drost K. J., Cava M. P.* // Heterocycles. — 1989. — Vol. 29. — P. 415.
37. *Kearney T., Harris Ph. A., Jackson A., Joule J. A.* // Synthesis. — 1992. — N 8. — P. 769.
38. *Murphy B. P., Banks H. D.* // Synth. Commun. — 1985. — Vol. 15. — P. 321.
39. *Li Y., Wang G., Zhang D., Miao F., Liu X., Cao J., Guo H.* // Sci. China. Ser. B. — 1989. — Vol. 32. — P. 522; C. A. — 1991. — Vol. 114. — 6638.
40. *Zhang R., Liao X., Gao Zh.* // Synthesis. — 1990. — N 9. — P. 801.
41. *Tominada Yo., Shiroshita Yo., Hosomi A.* // J. Heterocycl. Chem. — 1988. — Vol. 25. — P. 1745.
42. *Ayyanger N. R., Lugade A. G., Rajadhyaksha M. N.* // Indian J. Chem. — 1986. — Vol. 25B. — P. 1126.
43. *Manuel M., Rodriguez E., Roffe I., Galbis J. A.* // J. Org. Chem. — 1958. — Vol. 53. — P. 5648.
44. *Guillen M. G., Jimenez J. L. C.* // Carbohydr. Res. — 1988. — Vol. 180. — P. 1.
45. *Gomez-Guillen M., Hans-Hans F., Simon J. M. L., Martin-Zanora M. E.* // Carbohydr. Res. — 1989. — Vol. 189. — P. 349.
46. *Bottaro J. C., Schmidt R. J.* // J. Org. Chem. — 1990. — Vol. 55. — P. 1916.
47. *Pat. 2008341 Span. / A. E. Quintanilla, A. A. Sanchez* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 164218.
48. *Pat. 2008770 Span. / V. R. M. Claramunt, F. A. Martinez, A. E. Quintanilla* // C. A. — 1991. — Vol. 114. — 164220.
49. *Krowczynski A., Kozerski L.* // Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. — 1986. — Vol. 34. — P. 341.
50. *EPV 154178 / K. Shiokawa, Sh. Tsuboi, Sh. Kagabu, M. Koishi* // C. A. — 1986. — Vol. 104. — 109672.
51. *Pat. 60,218386 Japan / K. Shiokawa, Sh. Tsuboi, Sh. Tshibe, K. Moriyé* // C. A. — 1986. — Vol. 104. — 148924.
52. *Pat. 62,48681 Japan / K. Shiokawa, Sh. Tshibe, K. Moriyé* // C. A. — 1987. — Vol. 107. — 198324.
53. *EVP 369526 / J. H. Davies, M. Pearson, A. C. Wilson* // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 212004.
54. *Reddy N. A. V., Maiti S. N., Micetich R. G.* // J. Chem. Res. Synop. — 1990. — N 1. — P. 32.
55. *Gomez-Sanchez A., Hidalgo F. J., Chiara J. L.* // J. Heterocycl. Chem. — 1987. — Vol. 24. — P. 1757.
56. *Shimizu T., Hayashi Y., Teramura K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1986. — Vol. 59. — P. 2038.
57. *Latif N., Asaad F. M., Hoshi H.* // Ann. — 1987. — N 6. — S. 495.
58. *Krowczynski A., Kozerski L.* // Heterocycles. — 1986. — Vol. 24. — P. 1209.
59. *Boyer J. H., Manimaran Th., Ramakrishnan V. T.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. — 1987. — N 10. — P. 2163.
60. *Лодыжникова Т. Д., Соловьев Н. А., Алтухов К. В., Перекалин В. В., Беркова Г. А.* // ЖОрХ. — 1988. — Т. 24. — С. 644.
61. *Подгурский А. И., Злотин С. Г., Лукьянов О. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1986. — № 1. — С. 232.
62. *Tanaka S., Kamijama K., Kohmoto Sh., Yamamoto M., Yamada K.* // Kogakubu Kenkyu Hokoku (Chiba Daigaku). — 1987. — Vol. 39. — P. 25; C. A. — 1989. — Vol. 110. — 75253.

63. EPV 481802 / *Sh. Sh. Chen, A. Hsu, G. A. Doss, M. E. Goldman, S. K. Balani, A. D. Theoharides, J. M. Hoffman, S. M. Pitztenberger, H. G. Ramjit et al.* // C. A. — 1992. — Vol. 117. — 131074.
64. Pat. 3438884 FRG / *A. Vogel, G. Bormann* // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 178263.
65. Pat. 3420784 FRG / *J. Stoltefuss, F. R. Franckowiak, M. Schramm, G. Thomas, R. Gross* // C. A. — 1986. — Vol. 105. — 60531.
66. *Troschuetz R., Lueckel A.* // Arch. Pharm. — 1991. — Bd 342. — S. 73.
67. *Takahashi M., Nozaki Ch., Shibasaki Y.* // Chem. Lett. — 1987. — N 6. — P. 1229.
68. Pat. 648021 Switz. / *U. Hergartner* // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 6238.
69. *Mertens H., Troschutz R.* // Arch. Pharm. — 1986. — Bd 319. — S. 947.
70. *Mertens H., Troschutz R.* // Arch. Pharm. — 1987. — Bd 320. — S. 1143.
71. *Wan D.* // Kexue Tongbao. — 1986. — Vol. 31. — P. 1034; C. A. — 1987. — Vol. 106. — 176132.
72. *Yamada F., Hasegawa T., Wakita M., Sugiyama M., Somei M.* // Heterocycles. — 1986. — Vol. 24. — P. 1223.
73. *Tokumitsu T.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1990. — Vol. 63. — P. 1921.
74. *Schafer H., Gruner M., Grossmann G., Gewald K.* // Monatsh. Chem. — 1991. — Bd 122. — S. 959.
75. *Шефер Х., Гевальд К., Шмидт М.* // ХФС. — 1983. — № 11. — С. 1471.
76. А. с. 1147712 СССР / *А. Ю. Петров, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин* // Б. И. — 1985. — № 12. — 93.
77. *Bassoli A., Maddinelli G., Rindone B., Tollari S., Chioccare F.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1987. — N 3. — P. 150.
78. *Molina P., Tresneda P. M.* // Synthesis. — 1989. — N 11. — P. 878.
79. *Oppolzer W., Robbiani Ch.* // Helv. Chim. Acta. — 1983. — Vol. 66. — P. 1119.
80. *Benckroun-Mouniz N., Dugat D., Gramain J. C.* // Tetrah. Lett. — 1992. — Vol. 33. — P. 4001.
81. EPV 136636 / *K. Shiokawa, Sh. Kagabu, Sh. Tsuboi* // C. A. — 1985. — Vol. 103. — 37495.
82. Pat. 61,227571 Japan / *K. Shiokawa, Sh. Tsuboi, Sh. Toshiba, K. Morie* // C. A. — 1987. — Vol. 106. — 67342.
83. *Rajappa S., Sreenivasan R.* // Indian. J. Chem. — 1985. — Vol. 24B. — P. 795.
84. *Misra B. K., Rao Y. R., Mahapatra S. N.* // Indian J. Chem. — 1983. — Vol. 22B. — P. 485.
85. *Соколов Н. А., Тыщенко И. Г., Райчонок Т. П., Булгакова Л. Т.* // Вестн. АН БССР. — 1985. — № 2. — С. 70.
86. *Ременников Ф. Я., Шаваран С. С., Болдырев И. В., Куриленко Л. К., Клебанов Б. М., Кухарь В. П.* // Хим.-фарм. журн. — 1991. — Т. 25. — С. 35.
87. *Garcia T. M. J., Macias C. A., Velez C. H.* // Synth. Commun. — 1992. — Vol. 22. — P. 1319.
88. *Ferland J.-M., Demerson Ch. A., Humber L. G.* // Canad. J. Chem. — 1985. — Vol. 63. — P. 361.
89. *Rajappa S., Sreenivasan R.* // Indian. J. Chem. — 1987. — Vol. 26B. — P. 107.
90. *Dehaen W., Hassner A.* // J. Org. Chem. — 1991. — Vol. 56. — P. 896.
91. *Bowman W. R., Brown D. S., Chaffin J. D. E., Symons C. R., Jackson S. W., Willcocks N. A.* // Tetrah. Lett. — 1991. — Vol. 32. — P. 2285.
92. *Barlaam B., Boivin J., Zard Z.* // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 7429.
93. *Hirotsani S., Zen Sh.* // Bull. Chim. Pharm. — 1983. — Vol. 31. — P. 2944.
94. *Ballani R., Petriani M., Rosini G.* // Tetrahedron. — 1990. — Vol. 46. — P. 7531.
95. *Hrnciak P., Culak J.* // Coll. Czech. Chem. Commun. — 1984. — Vol. 49. — P. 1421.
96. *Fernandez-Fernandez R., Galan J., Gomez-Sandez A.* // J. Chem. Res. Synop. — 1987. — N 7. — P. 222.
97. *Fernandez-Fernandez R., Gomez-Sandez A., Rico M., Bellanato J.* // J. Chem. Res. Synop. — 1987. — N 7. — P. 220.
98. *Boberg F., Garburg K.-H., Gorlich K.-J., Pipereit E.* // J. Heterocycl. Chem. — 1986. — Vol. 23. — P. 1853.
99. *Boberg F., Ruhr M., Garming A.* // Ann. — 1984. — N 2. — S. 223.
100. *Boberg F., Garburg K.-H., Gorlich K.-J., Pipereit E., Ruhr M.* // Ann. — 1984. — N 5. — S. 911.
101. *Melot J. M., Texier-Boullet F., Foucaud A.* // Tetrahedron. — 1988. — Vol. 44. — P. 2215.
102. *Bauchat P., Le R. E., Foucaud A.* // Bull. Chem. Soc. France. — 1991. — N 3—4. — P. 267.
103. *Dauzonne D., Josien H., Demerseman P.* // Tetrahedron. — 1990. — Vol. 46. — P. 7359.
104. *Dehaen W., Hassner A.* // Tetrah. Lett. — 1990. — Vol. 31. — P. 743.
105. *Hassner A., Dehaen W.* // Chem. Ber. — 1991. — Bd 124. — S. 1184.
106. *Itoh Sh., Nii K., Mure M., Ohshiro Y.* // Tetrah. Lett. — 1987. — Vol. 28. — P. 3975.
107. *Hausser F. M., Badhdanov V. M.* // J. Org. Chem. — 1988. — Vol. 53. — P. 4676.
108. *Rao T. S., Deshpande Sh., Nathur H. H., Trivedi G. K.* // Heterocycles. — 1984. — Vol. 22. — P. 1943; C. A. — 1984. — Vol. 101. — 210807.
109. *Takkellapati S. R., Mathur H. H., Trivedi G. K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1985. — Vol. 58. — P. 3665.

110. *Neirabeyeh M. A., Koussini R., Guillaumet G.* // *Synth. Commun.* — 1990. — Vol. 20. — P. 783.
111. *Dauzonne D., Royer R.* // *Synthesis.* — 1984. — N 4. — P. 348.
112. *Dauzonne D., Royer R.* // *Synthesis.* — 1983. — N 10. — P. 836.
113. *Annunziata R., Cinquini M., Cozzi F., Raimondi L.* // *Tetrah. Lett.* — 1989. — Vol. 30. — P. 5013.
114. *Hassner A., Dehaen W.* // *J. Org. Chem.* — 1990. — Vol. 55. — P. 5505.
115. *Annunziata R., Cinquini M., Cozzi F., Dondio G., Raimondi L.* // *Tetrahedron.* — 1987. — Vol. 43. — P. 2369.
116. *Williams T. M., Hudcosky R. J., Hunt C. A., Shepard K. L.* // *J. Heterocycl. Chem.* — 1991. — Vol. 28. — P. 13.
117. *Riad B. Y., Abdou S. E., Attaby F. A., Mansour S. A.* // *Sulfur Lett.* — 1987. — Vol. 6. — P. 105.
118. *Baruah P. D., Mikherjee S., Mahajan M. P.* // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46. — P. 1951.
119. Pat. 58,109475 Japan / *Daiichi Seiyaku Co.* // C. A. — 1983. — Vol. 99. — 175746.
120. *Baraldi P. G., Barco A., Benetti S., Pallini G. P., Simoni D., Zanirato V.* // *Tetrahedron.* — 1987. — Vol. 43. — P. 4669.
121. *Лахович Ф. А., Янкова Т. В., Королева Е. В., Лис Л. Т., Ахрем А. А.* // *ЖОрХ.* — 1988. — Т. 24. — С. 1665.
122. *Бондарь Н. Ф., Омельченко Т. Н., Скунская Р. В., Лахович Ф. А.* // *ЖОрХ.* — 1989. — Т. 25. — С. 206.
123. *Лукевиц Э., Дирненс В. В.* // *Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим.* — 1990. — № 2. — С. 235.
124. *Jager V., Schroter D.* // *Synthesis.* — 1990. — N 7. — P. 556.
125. *Baranski A., Kula J., Cholewka E.* // *Pol. J. Chem.* — 1990. — Vol. 64. — P. 753.
126. *Keana J. F. W., Little G. M.* // *Heterocycles.* — 1983. — Vol. 20. — P. 1291; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 6374.
127. *Murthy K. S. K., Hassner A.* // *Tetrah. Lett.* — 1987. — Vol. 28. — P. 97.
128. *Curran D. P., Jacobs P. B.* // *Tetrah. Lett.* — 1985. — Vol. 26. — P. 2031.
129. *Kozikowski A. P., Mugrge B. B., Wang B. C., Xu Zh-bao* // *Tetrah. Lett.* — 1983. — Vol. 24. — P. 3705.
130. *Shimizu T., Hayashi Y., Teramura K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1984. — Vol. 57. — P. 2531.
131. *Rahman A., Younas M., Khan N. A.* // *J. Chem. Soc. Pak.* — 1983. — Vol. 5. — P. 243; C. A. — 1984. — Vol. 101. — 54969.
132. EPV 339899 / *Sh. B.Markofsky, S. A. Kothe* // C. A. — 1990. — Vol. 112. — 178950.
133. *Furukawa J., Nishioka Y., Hashimoto Sh.* // *Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ.* — 1983. — Vol. 24. — P. 69; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 103218.
134. *Furukawa J., Kitano Y., Hashimoto Sh.* // *Sci. Eng. Rev. Doshisha Univ.* — 1991. — Vol. 32. — P. 37; C. A. — 1991. — Vol. 115. — 195012.
135. *Sugiyama T., Ohno A., Oka Sh., Susumi H.* // *Kidorui.* — 1988. — Vol. 12. — P. 112; C. A. — 1988. — Vol. 109. — 230867.
136. *Coutouli-Argyropoulou E.* // *Tetrah. Lett.* — 1984. — Vol. 25. — P. 2029.
137. *Shimizu T., Hayashi Y., Teramura K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1985. — Vol. 58. — P. 2519.
138. *Shimizu T., Hayashi Y., Shibafuchi H., Teramura K.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1987. — Vol. 60. — P. 1948.
139. *Grant R. D., Pinhey J. T.* // *Austral. J. Chem.* — 1984. — Vol. 37. — P. 1231.
140. *Ono H., Watanabe N., Fujiki S., Suzuki H.* // *Synthesis.* — 1987. — N 5. — P. 471.
141. *Knight J., Parsons Ph. J.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1987. — N 3. — P. 189.
142. *Baum K., Tzeng D.* // *J. Org. Chem.* — 1985. — Vol. 50. — P. 2736.
143. *Nesi R., Chimishi S., Sarti-Fantoni P., Buzzi A., Giomi D.* // *Heterocycles.* — 1985. — Vol. 23. — P. 1465.
144. Pat. 51263 Hung. / *S. Elek, K. Marossy, M. Mihok, B. J. Mihok, L. Many, G. Janzco, K. Lempert, G. Doleschall, J. Fetter et al.* // C. A. — 1990. — Vol. 113. — 231360.
145. *Iuan Ch., Li Ch.* // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* — 1992. — Vol. 69. — P. 75; C. A. — 1992. — Vol. 117. — 171559.
146. *Мельников В. В., Целинский И. В., Мельников А. А., Терпигарев А. Н., Трубицын А. Е.* // *ЖОрХ.* — 1984. — Т. 20. — С. 658.
147. *Hong L., Chen L., Yang Ke* // *Huaxue Xuebao.* — 1989. — Vol. 47. — P. 509; C. A. — 1990. — Vol. 112. — 54584.
148. *Takahashi K., Kaji E., Zen Ch.* // *Nippon Kagaku Kaishi.* — 1983. — N 11. — P. 1678; C. A. — 1984. — Vol. 100. — 191766.
149. *Zen Ch., Kaji E., Takahashi K.* // *Nippon Kagaku Kaishi.* — 1986. — N 1. — P. 55; C. A. — 1987. — Vol. 106. — 84444.
150. *Rosini G., Galarini R., Marotta E., Righi P.* // *J. Org. Chem.* — 1990. — Vol. 55. — P. 781.

151. *Rosini G., Marotta E., Righi P., Seerden J. P.* // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 6258.
152. *Boyer J. H., Manimaran Th.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1989. — N 8. — P. 1381.
153. *Melot J.-M., Texier-Boulet F., Foucaud A.* // *Synthesis.* — 1988. — N 7. — P. 558.
154. *Denmark S. E., Moon Y.-Ch., Cramer Ch. J., Dappen M. S.* // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46. — P. 7373.
155. *Denmark S. E., Dappen M. S., Cramer Ch. J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1986. — Vol. 108. — P. 1306.
156. *Denmark S. E., Moon Y.-Ch., Senanayake C. B. W.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. 112. — P. 311.
157. *Denmark S. E., Senanayake C. B. W., Ho G.-D.* // *Tetrahedron.* — 1990. — Vol. 46. — P. 4857.
158. *Denmark S. E., Schnute M. E.* // *J. Org. Chem.* — 1991. — Vol. 56. — P. 6738.
159. *Tohda Ya., Yamawaki N., Matsui H., Kawashima T., Arida M., Mori Yu.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.* — 1988. — Vol. 61. — P. 461.
160. *Boberg F., Ruhr M., Garburg K.-H., Garming A.* // *J. Heterocycl. Chem.* — 1986. — Vol. 23. — P. 759.
161. *Yato M., Ohwada T., Shudo K.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1990. — Vol. — 112. — P. 5341.
162. *O'Bannon P. E., Daily W. P.* // *Tetrah. Lett.* — 1988. — Vol. 29. — P. 5719.
163. *Rao T. V., Ekkundi V. S., Kumar G.* // *J. Chem. Res. Synopsis.* — 1986. — N 3. — P. 116.
164. *Asaro F., Pitacco G., Valentin E.* // *Tetrahedron.* — 1987. — Vol. 43. — P. 3279.
165. *Nitti P., Pitacco G., Rinaldi V., Valentin E.* // *Groatica Chem. Acta.* — 1986. — Vol. 59. — P. 165.
166. *Katritzky A. R., Rubio O., Awartani R., Latif N., Nawal M., Assad F. M.* // *Heterocycles.* — 1984. — Vol. 22. — P. 1155; *C. A.* — 1984. — Vol. 101. — 55080.
167. *Kienzle F., Fellmann J.-Y., Stadlwieser J.* // *Helv. Chim. Acta.* — 1984. — Vol. 67. — P. 789.
168. *Seebach D., Brook M. A.* // *Helv. Chim. Acta.* — 1985. — Vol. 68. — P. 319.
169. *Лодыжникова Т. Д., Алтухов К. В., Соловьев Н. А.* // *ЖОрХ.* — 1986. — Т. 22. — С. 2618.
170. *Harris Ph. A., Jackson A., Joule J. A.* // *Tetrah. Lett.* — 1989. — Vol. 30. — P. 3193.
171. *Tzend D., Baum K.* // *J. Org. Chem.* — 1983. — Vol. 48. — P. 5384.
172. *Zen Sh., Nishino T., Harada K.* // *Bull. Chim. Pharm.* — 1983. — Vol. 31. — P. 4181.
173. *Boyer J. H., Morgan T., Pillai T. P.* // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* — 1983. — N 23. — P. 1388.
174. *Rajappa S., Advani B. G.* // *Proc. Indian Acad. Sci. Ser. Chem. Sci.* — 1982. — Vol. 91. — P. 463; *C. A.* — 1983. — Vol. 99. — 70613.
175. *Li R., Liu Zh., Chen H., Lin W.* // *Zhongguo Yiyao Gongye Zazhi.* — 1991. — Vol. 22. — P. 514; *C. A.* — 1992. — Vol. 116. — 235491.
176. *Pat. 62,294670 Japan / Y. Morimoto, T. Kamei* // *C. A.* — 1988. — Vol. 109. — 92988.
177. *EPV 115323 / F. Iwata, K. Harada, R. Sugise* // *C. A.* — 1984. — Vol. 101. — 230554.
178. *EPV 135956 / M. Harris* // *C. A.* — 1985. — Vol. 103. — 123494.
179. *Pat. 4531002 USA / M. Harris* // *C. A.* — 1986. — Vol. 104. — 5886.
180. *Pat. 4923987 USA / M. Harris, G. Heyes, A. Jackson* // *РЖХ.* — 1991. — 4 O 371II.
181. *Haywood Ph. A., Martin-Smith M., Cholerton T. Y.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* — 1987. — N 5. — P. 951.
182. *Reddy A. V. N., Maiti S. N., Singh J. P., Micetich R. G.* // *Synth. Commun.* — 1989. — Vol. 19. — P. 3021.
183. *Pat. 60,155170 Japan / K. Ikeda, Sh. Kubota, Y. Miyagi, T. Araki* // *РЖХ.* — 1986. — 17 O 306 II.