

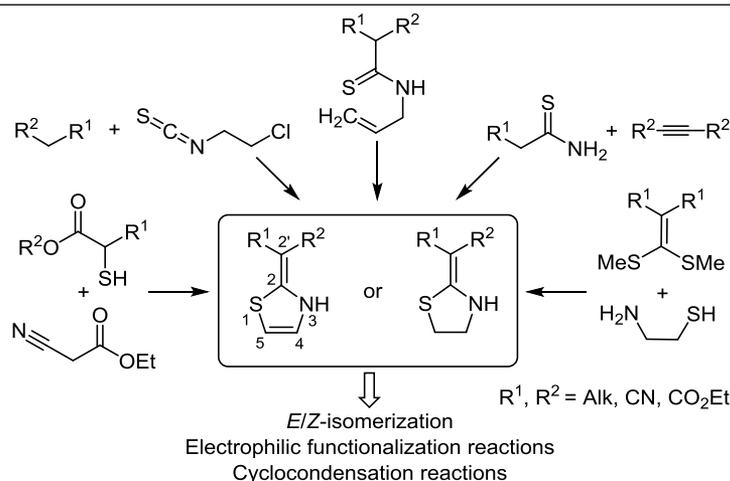
2-Илиден-1,3-тиазолидины и их негидрированные аналоги: методы получения и химические свойства

Мария Б. Литвинчук^{1*}, Антон В. Бентя¹, Наталия Ю. Сливка², Михаил В. Вовк¹

¹ Институт органической химии НАН Украины,
ул. Мурманская, 5, Киев, 02094, Украина; e-mail: mariia.litvinchuk@gmail.com

² Восточноевропейский национальный университет им. Леси Украинки,
пр. Воли, 13, Луцк 43025, Украина; e-mail: natali.slyvka@ukr.net

Поступило 7.04.2020
Принято после доработки 29.05.2020



В обзоре обобщены и систематизированы литературные данные по методам синтеза и химическим свойствам 2-илиден-1,3-тиазолидинов и 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов. Выделены два общих подхода к их получению: конструирование 2-илиден-1,3-тиазолидинового цикла из ациклических предшественников в одном синтетическом процессе и введение 2-илиденового фрагмента в 1,3-тиазолидиновый цикл. Рассмотрены основные химические превращения 2-илиден-1,3-тиазолидинов и 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов, которые включают реакции селективной функционализации и гетероциклизации по илиденовому фрагменту и тиазолидиновому остову. Библиография обзора состоит из 97 литературных источников, опубликованных с 2000 по 2020 г.

Ключевые слова: 2-илиден-1,3-тиазолидины, 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолы, функционализация, циклоконденсация, электрофильная циклизация

2-Илиден-1,3-тиазолидины и их негидрированные аналоги – 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолы – в последние два десятилетия привлекают пристальное внимание исследователей как перспективные гетероциклические системы, которые существенно дополняют синтетический и биологический потенциал хорошо изученных 4-тиазолидинонов, занимающих одну из ключевых позиций в современной медицинской химии.^{1,2} Производные 2-илиден-1,3-тиазолидинов находят применение в гетероциклической химии как ценные синтетические блоки,^{3–7} характеризуются выраженным спектром бактерицидных,⁸ противоопухолевых,⁹ противовоспалительных¹⁰ свойств, а также являются неконкурент-

ными ингибиторами металлопротеиназы агреканызы¹¹ и фосфолипазы A2.¹² В свою очередь, производные 2,3-дигидро-1,3-тиазолов проявляют противопаразитарную активность в отношении *Trypanosoma brucei*,¹³ а также выступают лигандами каннабиноидных рецепторов CB₂¹⁴ и ингибиторами киназ GSK3 β и JNK3.¹⁵ Не менее значимым является недавно обнаруженное свойство представителя данного типа соединений – производного 2-(1,1-дицианометил)роданина – выступать в качестве эффективного акцептора в дизайне сенсбилизированных красителями солнечных элементов.^{16–21}

В силу изложенного выше не теряет своей актуальности создание новых и усовершенствование уже

известных методов синтеза 2-илидензамещенных 1,3-тиазолидинов и родственных им 2,3-дигидро-1,3-тиазолов.

Анализ литературных источников показал, что в обзорных статьях,^{1,2,22,23} обобщающих методы синтеза 1,3-тиазолидин-4-онов, практически не раскрываются закономерности получения 2-илиден-1,3-тиазолидинов и 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов, которые за счет наличия специфических экзофункциональных групп являются структурами с более мощным синтетическим потенциалом. По этой причине нам представлялось целесообразным систематизировать и обобщить данные за последние два десятилетия, касающиеся как методов получения, так и химических превращений 2-илиден-1,3-тиазолидинов и их структурных аналогов.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Методы получения 2-илиден-1,3-тиазолидинов и 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов можно разделить на две группы: 1) конструирование 2-илидензамещенных 1,3-тиазолидинового и 2,3-дигидро-1,3-тиазольного циклов из ациклических исходных соединений; 2) создание 2-илиденового фрагмента в 1,3-тиазолидиновом цикле.

1.1. Конструирование 2-илидензамещенных 1,3-тиазолидинового и 2,3-дигидро-1,3-тиазольного циклов из ациклических исходных соединений

1.1.1. Электрофильная внутримолекулярная циклизация алкенилтиоамидов

Одним из сравнительно новых методов получения разнообразных 5-замещенных 2-илиден-1,3-тиазолидинов является электрофильная внутримолекулярная циклизация (ЭВЦ) разнообразных *N*-аллилтиоамидов при воздействии галогенов.

Реакция *N*-аллилтиоамидов **1** с I_2 , Br_2 или *N*-бромсукцинимидом (NBS) сопровождается галогенциклизацией с образованием 5-галогензамещенных 2-илиден-1,3-тиазолидинов **3** с хорошими выходами (схема 1).^{24–26} В случае солеобразных *N,S*-кетенацеталей **2** использо-

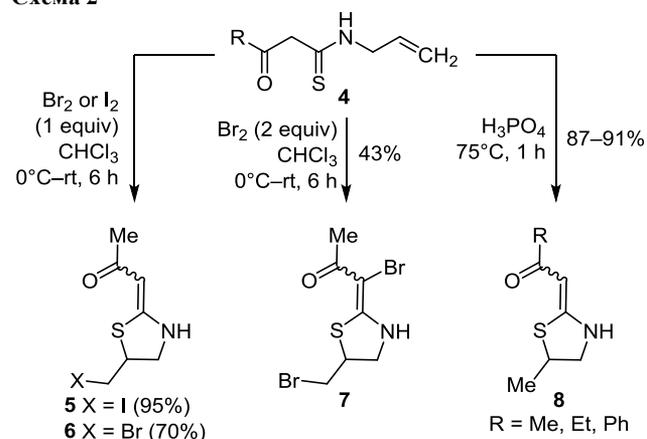
вание NBS не приводит к продуктам галогенциклизации, последние были выделены только при взаимодействии солей **2** с двукратным избытком Br_2 или трехкратным избытком I_2 .²⁴

Подобным образом *N*-аллилтиоамиды **4** подвергаются ЭВЦ при действии эквивалентного количества I_2 с образованием производных 2-илиден-5-иодметил-1,3-тиазолидина **5** (схема 2).^{24,27}

Взаимодействие 3-оксо-*N*-(проп-2-ен-1-ил)бутантиоамида **4** с эквивалентным количеством Br_2 приводит к 5-бромметил-2-илиден-1,3-тиазолидину **6**, а при действии двукратного избытка Br_2 также происходит и бромирование илиденового фрагмента, что приводит к образованию дибромпроизводного **7** (схема 2).²⁴

N-Аллилтиоамиды **4** при нагревании в *ortho*- H_3PO_4 претерпевают катализируемую кислотой циклизацию с образованием 2-илиден-1,3-тиазолидинкетонов **8** (схема 2). Благодаря простой синтетической процедуре и высоким выходам данный метод может быть рекомендован для получения 5-членных β -кето-замещенных *N,S*-циклических ацеталей.²⁷

Схема 2



В свою очередь, *N*-аллилтиоамиды циклических оксокислот **9** при взаимодействии с диоксандибромидом образуют интермедиаты **10**, которые при обработке 10% водным раствором $NaHCO_3$ легко превращаются в соответствующие продукты **11** (схема 3).²⁸

Схема 3

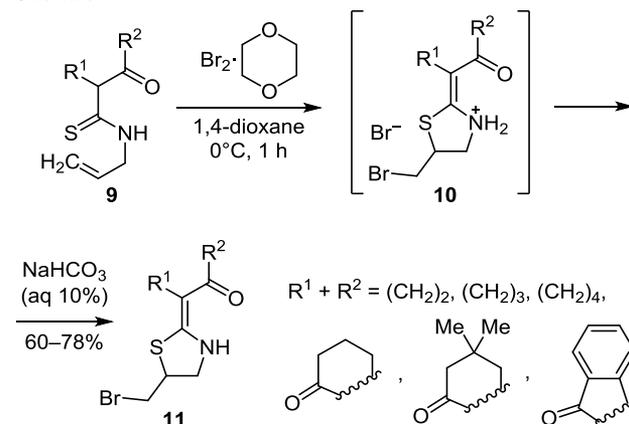
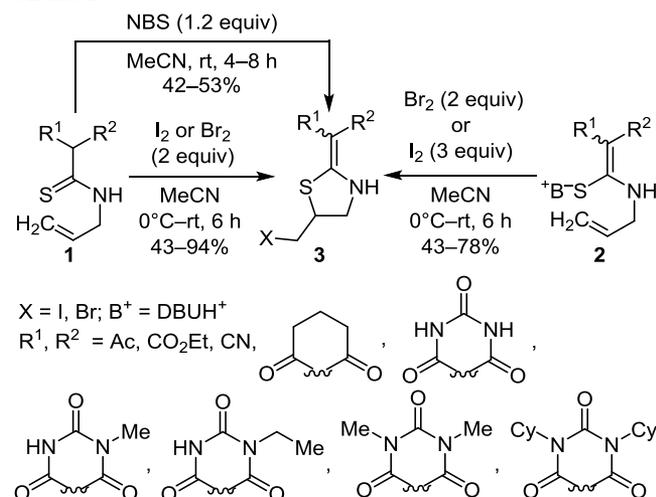
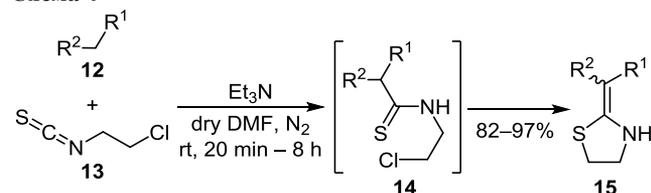


Схема 1

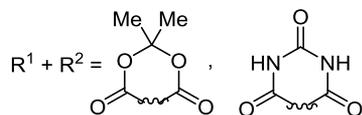


Внутримолекулярная циклоконденсация ациклических и циклических метиленактивных соединений **12** с β -хлорэтилтиоцианатом **13** в присутствии Et_3N протекает с формированием промежуточных N - β -хлорэтилтиоамидов **14** и приводит к образованию разнообразных 2-илиден-1,3-тиазолидинов **15** с высокими выходами (схема 4).²⁹

Схема 4



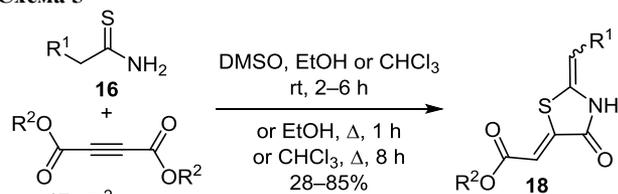
$R^1 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3, \text{C}(\text{O})\text{NHPh}$
 $R^2 = \text{Ac}, \text{CN}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$



1.1.2. Присоединение тиоамидов к ацетилендикарбоксилатам

Хорошо изученным методом получения производных 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-онов **18**, содержащих дополнительную экзоциклическую двойную связь в положении С-5, является циклоконденсация тиоамидов **16** со сложными эфирами ацетилендикарбоновых кислот **17** (схема 5).³⁰⁻³⁵

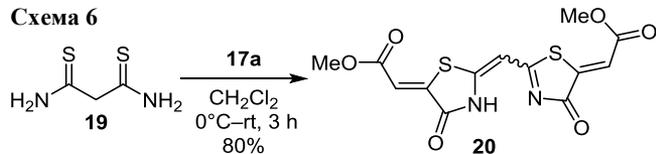
Схема 5



$R^1 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{C}(\text{O})\text{NHR}, \text{C}(\text{O})\text{NR}_2$ ($R = \text{Alk}, \text{Ar}$),
 $\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}, \text{C}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CH}_2,$
 CH_2 (isoindolin-2-yl-1,3-dione), $\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2, \text{P}(\text{O})(\text{OEt})\text{Ph},$
 $\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2, \text{P}(\text{S})\text{Ph}_2, \text{SP}(\text{S})(\text{OEt})_2, \text{SO}_2\text{Ph}$

Применение в подобном превращении пропанбис-(тиоамида) (**19**) позволило получить дикарбоксилат **20** с выходом 80% (схема 6).³⁶

Схема 6

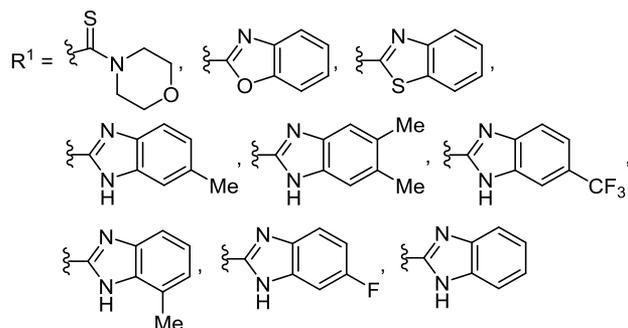


1.1.3. Применение реакции Ганча и ее модифицированного варианта

Одним из эффективных способов получения биологически перспективных функционализированных 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-онов **22** является синтез

Ганча – взаимодействие сложных эфиров α -галогенкарбоновых кислот **21** с тиоамидами **16** (схема 7).^{11,37}

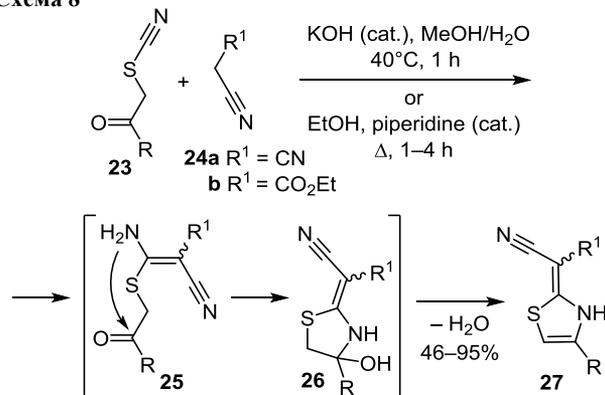
Схема 7



$R^2 = \text{H}, \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}; R^3 = \text{Et}; R^2, R^3 = (\text{CH}_2)_2; X = \text{Cl}, \text{Br}$

К модифицированному варианту синтеза Ганча можно отнести реакцию α -тиоцианатокетонов **23** с малондинитрилом **24a** или этил-2-цианоацетатом **24b** в присутствии основания с образованием 2-илиденпроизводных тиазола **27** (схема 8).³⁸⁻⁴⁰ Начальным этапом этого процесса является образование продуктов присоединения SH -кислоты **24a,b** по группе CN соединения **23**. Внутримолекулярная циклизация интермедиатов **25** в тиазолидины **26** и последующая дегидратация приводят к образованию целевых продуктов **27**.

Схема 8

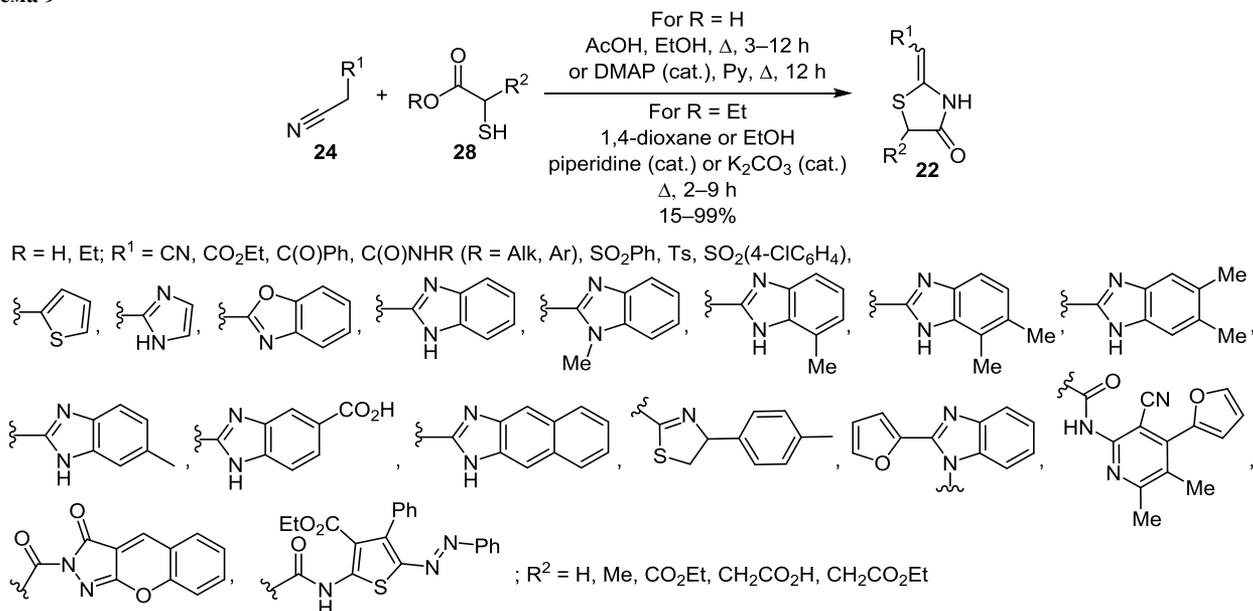


$R = \text{Me}, \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, \text{CH}_2\text{CH}(\text{NHC}(\text{O})\text{CF}_3)\text{CO}_2\text{Me}$

1.1.4. Циклоконденсация 2-сульфанилкарбонатов и их эфиров с нитрилами

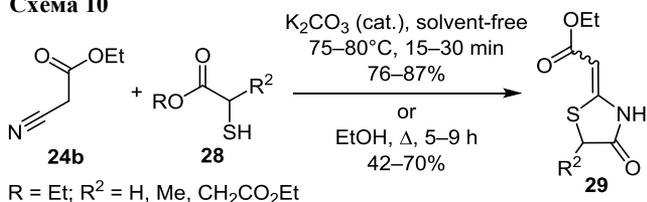
2-Сульфанилкарбоновые кислоты и их сложные эфиры **28** взаимодействуют с разнообразными метиленактивными нитрилами **24** с образованием 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-онов **22** с выходами 15–99%^{11,41-54} (схема 9). Показано, что наличие каталитического количества DMAP в случае некоторых 2-сульфанилкарбонатов повышает выходы целевых продуктов **22** с 60 до 85%.⁴¹

Схема 9



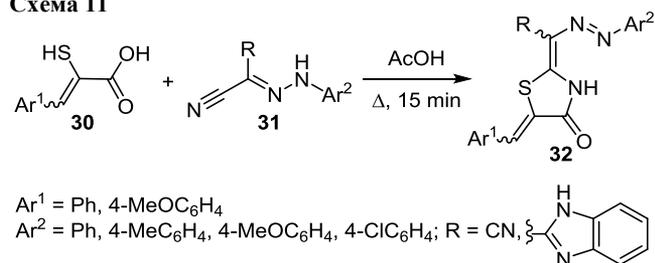
Взаимодействие этилцианоацетата **24b** с производными α -сульфанилкислот **28** без растворителя в присутствии каталитического количества K₂CO₃ при температуре 75–80 °C протекает за 15–30 мин, при этом выходы тиазолидин-4-онов **29** достигают 87% (схема 10).^{6,55} Реакция в EtOH более продолжительна и менее эффективна.

Схема 10



3-Арил-2-сульфанилакриловые кислоты **30** аналогично α -сульфанилкислотам **28** легко вступают в реакции с 2-арилгидразонитрилами **31** при кипячении в AcOH с образованием соответствующих 2-илидензамещенных соединений **32** (схема 11).⁵⁶

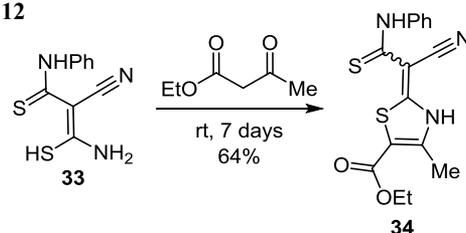
Схема 11



1.1.5. Другие методы синтеза

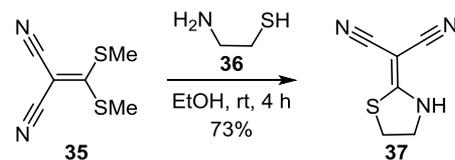
Одним из методов создания 1,3-тиазолидинового цикла является циклоконденсация дитиоамида цианмалоновой кислоты **33** с ацетоуксусным эфиром, приводящая к образованию 2-илиденпроизводного **34** (схема 12).⁵⁷

Схема 12



Конденсация 2-бис(метилтиометил)малонитрила **35** с цистеамином **36** является еще одним примером циклоконденсации, в результате которой в растворе EtOH при комнатной температуре образуется 2-дицианоэтилен-1,3-тиазолидин **37** с высоким выходом (схема 13).⁵⁸

Схема 13

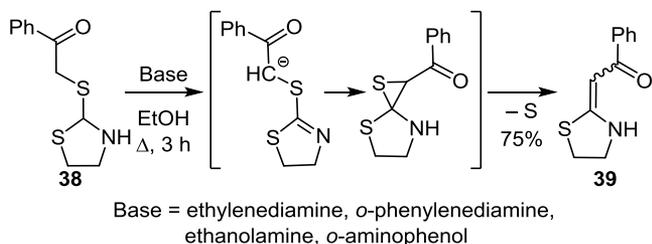


1.2. Введение 2-илиденового фрагмента в 1,3-тиазолидиновый цикл

В отличие от большинства рассмотренных выше синтетических подходов к формированию 2-илиден-тиазолидинов, непосредственное введение в их структуры 2-илиденового фрагмента исследовано в значительно меньшей степени и базируется на реакциях с участием 2-тиопроизводных 1,3-тиазолидинов.

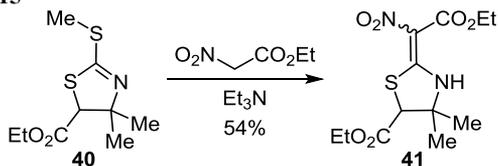
Так, депротонирование фенолсульфанильного фрагмента 2-(4,5-дигидротиазол-2-илтио)-1-фенилэтанола **38** при воздействии 1,2-*N,N*- или *N,O*-оснований приводит к спироциклизации по атому С-2 1,3-тиазолидинового цикла. Далее в результате отщепления серы образуется соединение **39** (схема 14).⁵⁹

Схема 14



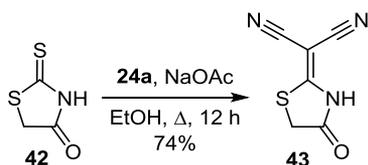
2-Метилтиазиолин **40** при взаимодействии с α -нитроэтилацетатом в условиях основного катализа подвергается нуклеофильному замещению с образованием тиазолидина **41** (схема 15).⁶⁰

Схема 15



Конденсация роданина **42** с эквимолярным количеством малондинитрила **24a** в присутствии NaOAc приводит к образованию 4-оксо-1,3-тиазолидин-2-илиденпропандинитрила **43** с высоким выходом (схема 16).⁶¹

Схема 16



2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Производные 2-илиден-1,3-тиазолидинов и 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов обладают интересными физико-химическими свойствами и мощным синтетическим потенциалом. При анализе их свойств целесообразно выделить следующие основные типы трансформаций:

- 1) *E/Z*-изомеризация и таутомерия;
- 2) реакции электрофильной функционализации (галогенирование, ацилирование, конденсации с карбонильными соединениями и их синтетическими эквивалентами, азосочетание);
- 3) реакции циклоконденсации;
- 4) реакции галогенсодержащих 2-илиден-1,3-тиазолидинов (2-бромалкилиден- и 5-галогенометил-производных);
- 5) другие типы реакций.

2.1. *E/Z*-Изомеризация и таутомерия

Важной особенностью 2-илиден-1,3-тиазолидинов, определяющей их свойства, динамическое поведение и реакционную способность, является взаимодействие между электронодонорными циклическими гетероатомами и электроноакцепторными группами (EWG),

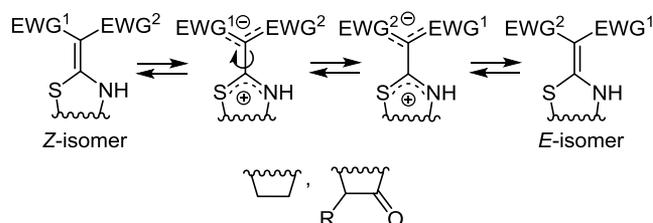


Рисунок 1. Взаимопревращение *Z/E*-изомеров 2-илиден-1,3-тиазолидинов.

которое реализуется через двойную связь C=C.^{62,63} Такое взаимодействие наиболее значимо в случаях, когда заместители в 2-илиденной части различаются ($\text{EWG}^1 \neq \text{EWG}^2$), вследствие чего указанные соединения теоретически могут существовать как *Z*- или *E*-изомеры, что отражается в их спектрах ЯМР ^1H удвоением соответствующих сигналов. На практике часто наблюдается взаимодействие изомеров, поскольку они относятся к типу пуш-пульных алкенов, содержащих электронодонорные группы на одном конце связи C=C и электроноакцепторные группы на другом. В результате этих электронных взаимодействий уменьшается порядок двойной π -связи (понижается барьер вращения) и, наоборот, порядки связей C–N_{цикла}, C–S_{цикла}, C–EWG¹ и C–EWG² увеличиваются (рис. 1).^{62,63}

Количественное соотношение изомеров обычно определяют сравнением интенсивностей сигналов в спектрах ЯМР ^1H . Часто наиболее существенное отличие в значениях химических сдвигов наблюдается для протонов NH *Z*- и *E*-изомеров, поэтому их удобно использовать для отнесения сигнала к соответствующему изомеру.²⁹

На соотношение *Z/E*-изомеров наиболее существенно влияют два фактора: строение соответствующего 2-илиден-1,3-тиазолидина (возможность образования внутримолекулярных водородных связей, эффект сопряжения) и свойства растворителя (диэлектрическая проницаемость, полярность и сольватирующая способность). Влияние структурного фактора ярче выражено в слабополярных растворителях, плохо сольватирующих протоны NH, а в сильнополярной среде, например в ДМСО-*d*₆, значение этого фактора уменьшается.²⁹

Для некоторых NH-незамещенных 2-илиден-1,3-тиазолидинов и продуктов их реакций предполагается существование амино-иминной таутомерии (рис. 2).

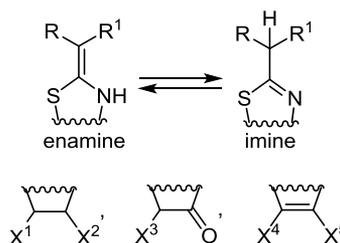


Рисунок 2. Амино-иминная таутомерия 2-илиден-1,3-тиазолидинов.

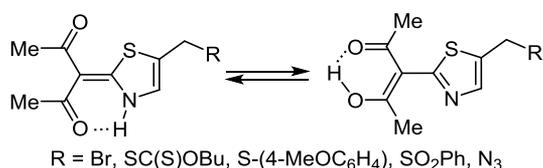


Рисунок 3. Амино-иминная и кето-енольная таутомерия 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов.

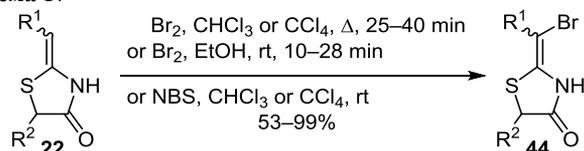
Для диацилированных 2-илиден-2,3-дигидро-1,3-тиазолов возможно сочетание амино-иминной и кето-енольной таутомерии (рис. 3).²⁶

2.2. Реакции электрофильной функционализации

2.2.1. Галогенирование

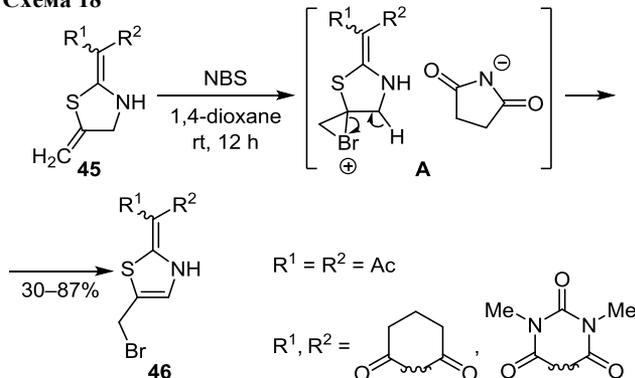
NH-Незамещенные 2-илиден-1,3-тиазолидины являются классическим примером циклических дезактивированных енаминных структур с двумя нуклеофильными центрами: эндоциклическим атомом N и экзоциклическим атомом C-2'. В силу этого реакции с электрофильными реагентами, в зависимости от электронных и структурных параметров тиазолидиновой системы, электрофильного реагента, а также условий реакций, могут протекать по каждому из них. Так, соединения **22** подвергаются бромированию по положению C-2' в присутствии Br₂ или NBS с образованием производных **44** (схема 17).^{75–77}

Схема 17



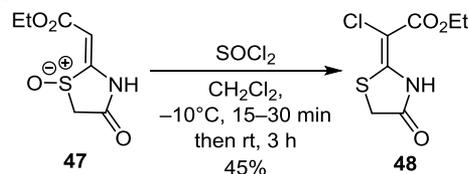
В свою очередь, 5-метилзамещенные соединения **45** взаимодействуют с NBS при комнатной температуре в эквимольном соотношении с образованием 5-бромметилтиазолов **46** – новых перспективных тиазолсодержащих алкилирующих агентов. Вероятно, превращение реализуется через образование склонных к депротонированию бромониевых интермедиатов **A** (схема 18).²⁶

Схема 18



В условиях реакции Пуммерера S-оксид **47** при взаимодействии с SOCl₂ образует (Z)-этил-2-хлор-2-(4-оксотиазолидин-2-илиден)ацетат **48** с выходом 45% (схема 19).⁷⁸

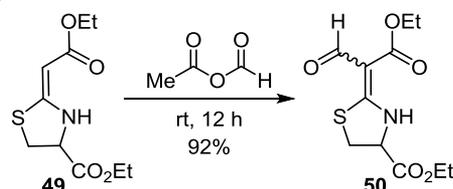
Схема 19



2.2.2. Ацилирование

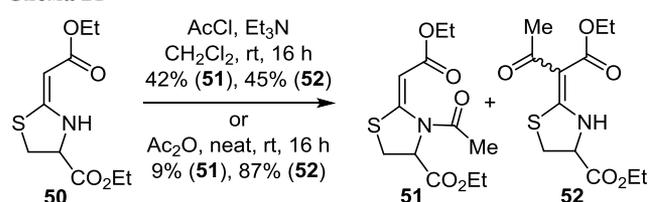
В зависимости от ацилирующего реагента реакции 2-илиден-1,3-тиазолидинов могут протекать по атому C-2', атому N или одновременно по обоим атомам. При использовании ацетомуравьиного ангидрида в качестве ацилирующего агента и реакционной среды 2-илиден-1,3-тиазолидин **49** ацилируется по атому C-2', образуя соединение **50** (схема 20).⁷⁹

Схема 20



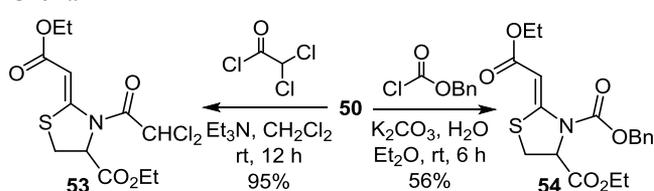
В то же время при действии AcCl или Ac₂O на соединение **50** образуется смесь продуктов N- и C-2'-ацилирования – соединений **51** и **52** соответственно. В случае AcCl реакция протекает в присутствии Et₃N с образованием продуктов **51** и **52** в соотношении 1:1. При использовании Ac₂O реакцию проводят без основания и растворителя, при этом преобладающим является продукт **52** (87%, схема 21).⁷⁹

Схема 21



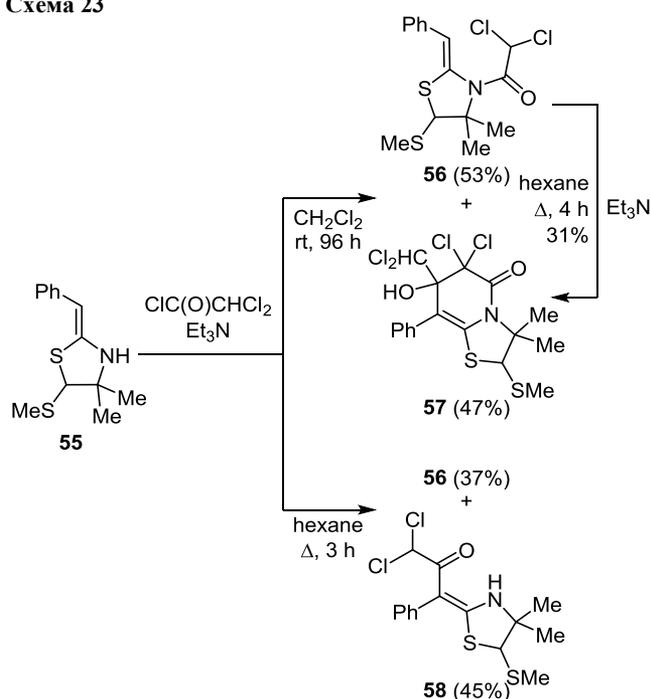
При использовании дихлорацетилхлорида и бензилхлорформиата в присутствии основания (Et₃N или K₂CO₃) 2-илиден-1,3-тиазолидин **50** претерпевает N-ацилирование и образует производные **53** и **54** (схема 22).⁷⁹

Схема 22



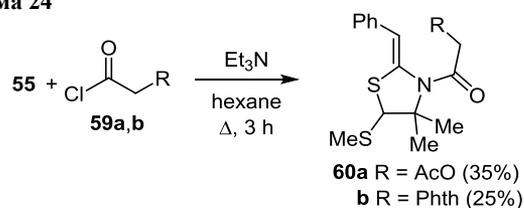
Ацилирование тиазолидина **55** дихлорацетилхлоридом отличается низкой регио- и хемоселективностью и, в зависимости от условий реакции, приводит к образованию смеси продуктов **56–58** (схема 23).⁶⁷

Схема 23



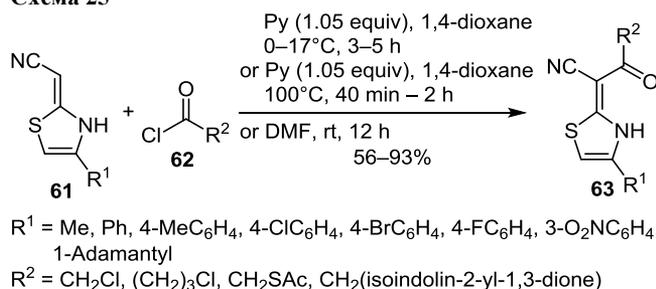
При взаимодействии соединения **55** с ацетоксиацетилхлоридом **59a** и фталимидацетилхлоридом **59b** в кипящем гексане удалось выделить только продукты *N*-ацилирования **60a,b** с низкими выходами (схема 24).⁶⁷

Схема 24



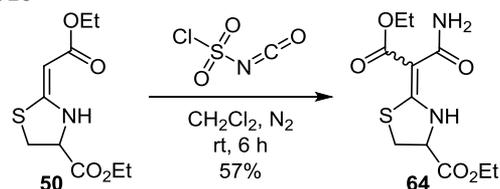
Цианоэтилиденпроизводные **61** селективно ацилируются по положению С-2' различными хлорангидридами **62** с образованием продуктов **63**, которые являются перспективными синтетическими блоками для дальнейшей гетероциклизации (схема 25).^{64–66,68–70,80}

Схема 25



2-Илиден-1,3-тиазолидин **50** селективно ацилируется хлорсульфонилоизоцианатом по атому С-2' с образованием продукта **64**⁷⁹ (схема 26).

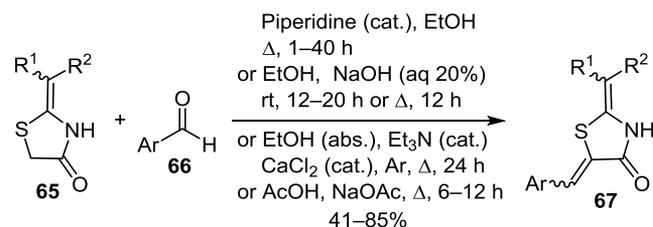
Схема 26



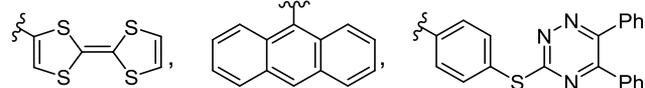
2.2.3. Конденсации с карбонильными соединениями и их синтетическими эквивалентами

Незамещенные по положению С-5 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-оны **65** легко вступают в реакцию конденсации Кнёвенагеля с различными ароматическими и гетероароматическими альдегидами **66**, образуя бисилиденпроизводные **67** (схема 27).^{16–21,42,61,71,73,81–83}

Схема 27



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{CN}; \text{R}^2 = \text{CN}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{C(O)NH}_2, \text{C(O)NH-4-SO}_2\text{NH}_2\text{-C}_6\text{H}_4$
 $\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, 4\text{-FC}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-BrC}_6\text{H}_4, 4\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4, 3,4,5\text{-(MeO)}_3\text{C}_6\text{H}_2, 3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}_2\text{C}_6\text{H}_3, 4\text{-(4-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{)OC}_6\text{H}_4$



Продукты **67**, полученные в ходе реакции конденсации Кнёвенагеля 2-(4-оксотиазолидин-2-илиден)-малононитрила с донорными красителями, преимущественно модифицированными тиенилформильными фрагментами, в последние годы активно исследуются как перспективные сенсibiliзирующие красители для солнечных батарей. Их структуры с указанием литературных источников^{16–21} представлены на рис. 4.

Карбамоилзамещенные по 2-илиденовому фрагменту 1,3-тиазолидины **22** взаимодействуют с ароматическими альдегидами с образованием в ходе двойной конденсации по положениям С-5 и С-2' продукта **68** (схема 28).⁸³ Подобная конденсация описана также и для 5-илидензамещенного тиазолидина **69**, который в ходе повторной конденсации с ароматическими альдегидами образует продукты **70** с умеренными выходами (схема 28).⁸¹

В отличие от реакций с ариальдегидами, взаимодействие тиазолидинона **71** с изатином **72** в кипящем диоксане в присутствии каталитического количества пиперидина приводит исключительно к образованию

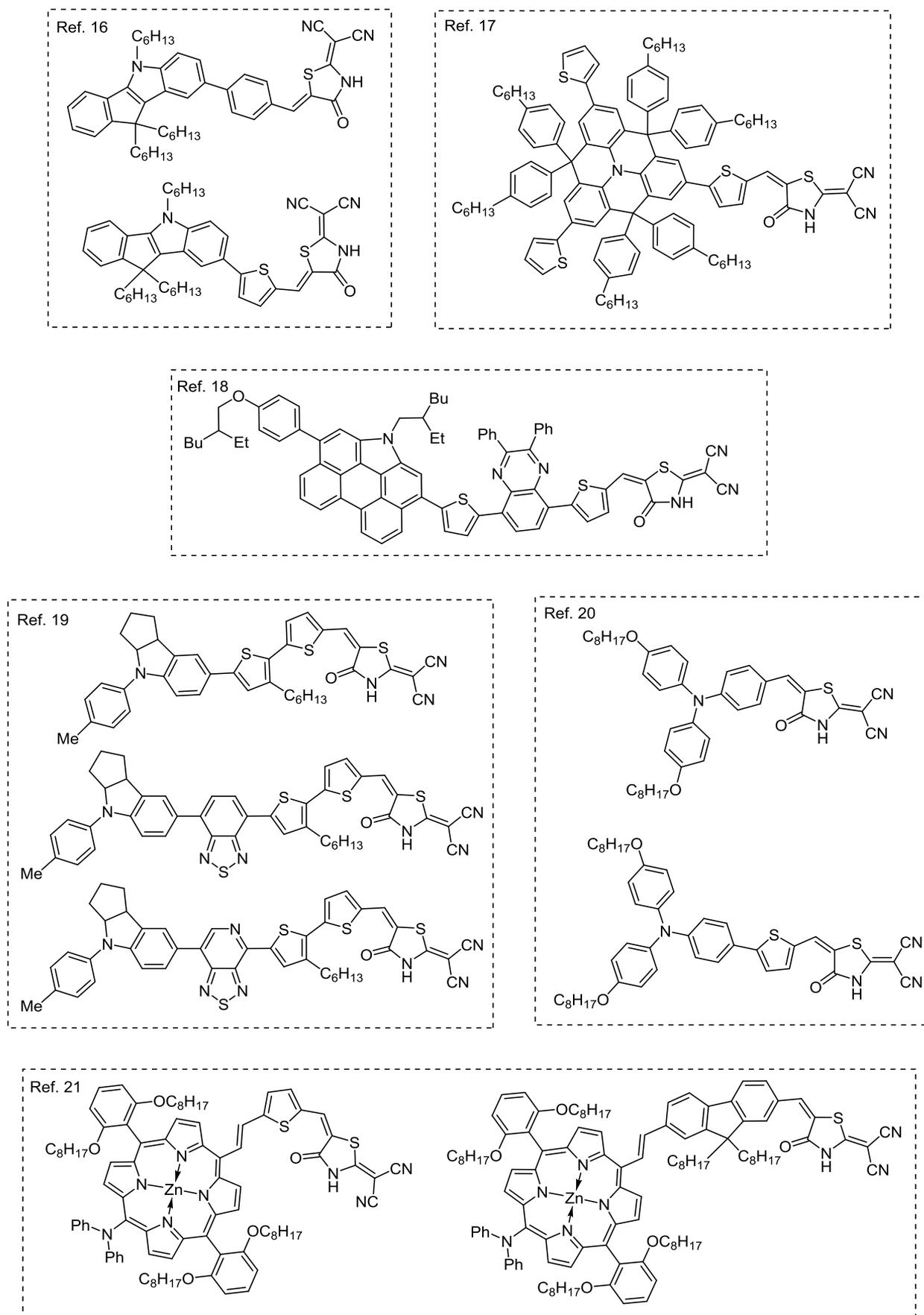
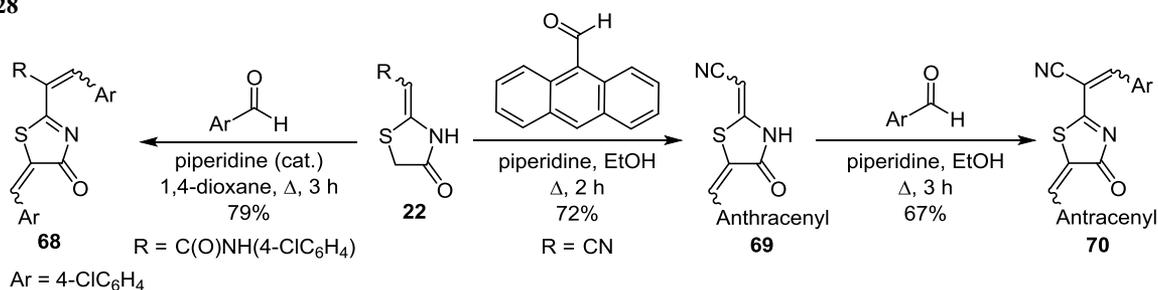


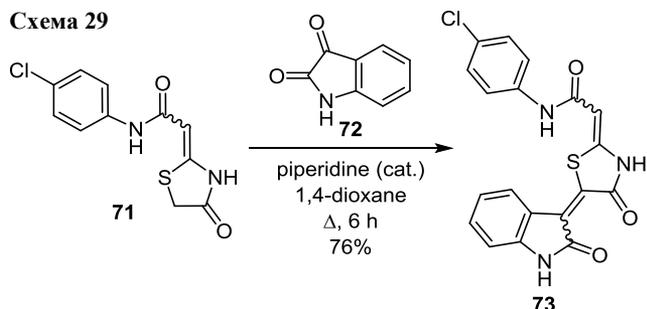
Рисунок 4. Структуры сенсбилизирующих красителей для солнечных батарей.

Схема 28



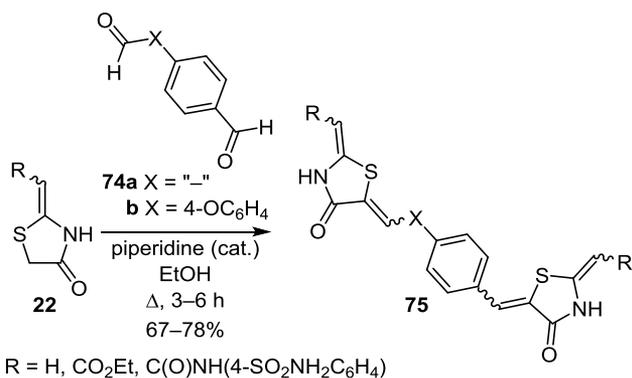
продукта конденсации по положению 5 – соединения **73** (схема 29).⁸³

Схема 29



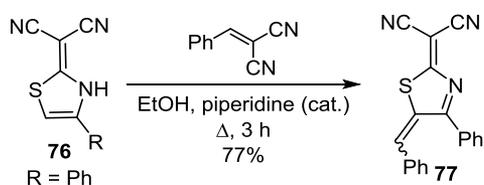
Тиазолидиноны **22** вступают в реакцию с обеими альдегидными группами терефталового альдегида **74a** или 4,4'-оксибизальдегида **74b** с образованием бис(5-илиденпроизводных) **75** с выходами 67–78% (схема 30).^{42,73,83}

Схема 30



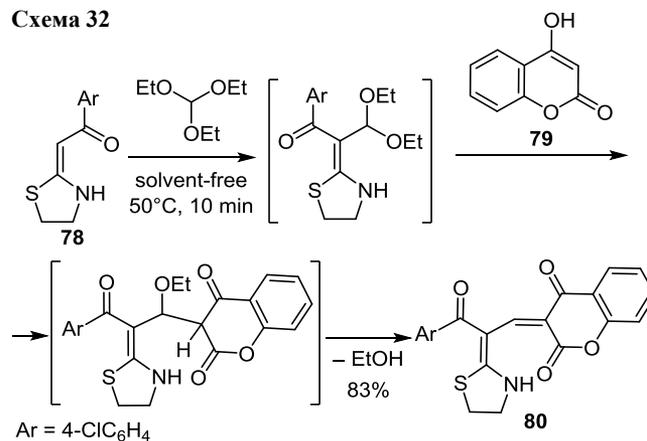
В качестве электрофильной составляющей в конденсации с 2-(4-фенилтиазол-2(3*H*)-илиден)малонитрилом **76** ($\text{R} = \text{Ph}$) авторы работы³⁸ применили бензилиденмалонитрил, что позволило получить 2-(5-бензилиден-4-фенилтиазол-2(5*H*)-илиден)малонитрил **77** с высоким выходом (схема 31).

Схема 31



Тиазолидин **78** взаимодействует с триэтоксиметаном и 4-гидроксикумарином (**79**) без растворителя и катализатора с образованием илиденпроизводного **80** (схема 32).⁸⁴ Вероятно, изначально формируется интермедиат, который вступает в альдольную конденсацию с 4-гидроксикумарином (**79**), что сопровождается элиминированием EtOH и последующей ароматизацией.

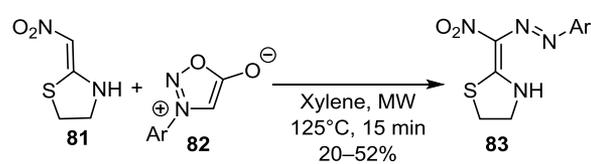
Схема 32



2.2.4. Азосочетание

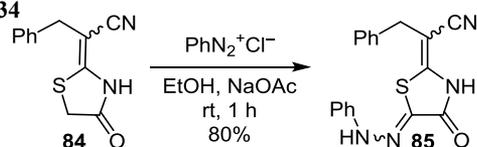
В результате реакции 2-нитрометил-1,3-тиазолидина **81** с катионами арилдиазония, генерированными *in situ* при микроволновом облучении мезоионных *N*-арилсиднонов **82**, образуются азосоединения **83** (схема 33).⁸⁵

Схема 33



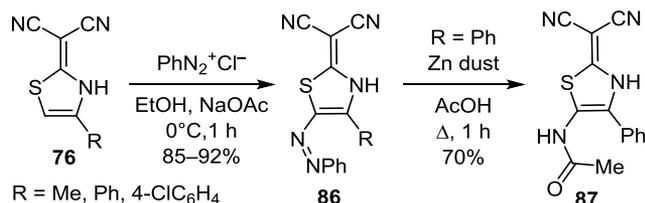
Дизамещенный 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-он **84** при комнатной температуре взаимодействует со свежеприготовленным хлоридом фенилдиазония по атому С-5 с образованием азосоединения **85** (схема 34).⁷²

Схема 34



Авторы работ^{38,39} показали, что 4-замещенные 2,3-дигидро-1,3-тиазолы **76** взаимодействуют с хлоридом фенилдиазония при охлаждении в присутствии NaOAc, образуя 2-алкилиден-5-фенилдиазенил-2,3-дигидро-1,3-тиазолы **86** с высокими выходами. Производное **86**, в котором R = Ph, легко восстанавливается цинковой пылью в соответствующий ацетамид **87** (схема 35).³⁸

Схема 35

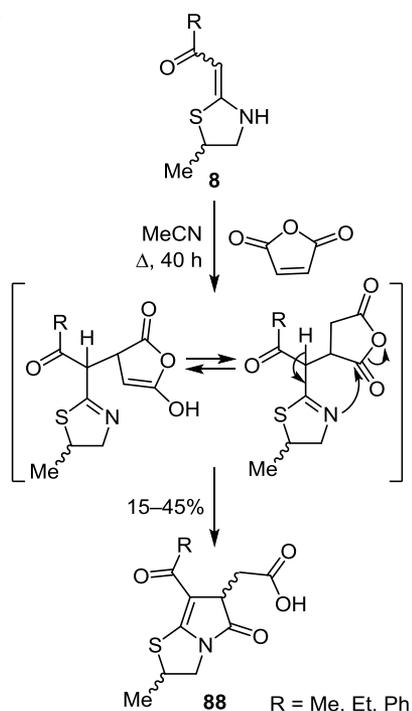


2.3. Циклоконденсации

Наличие в 2-илиден-1,3-тиазолидинах и их негидрированных аналогах енаминного фрагмента создает благоприятные условия для их использования в качестве синтетических блоков в процессах аннелирования пиррольного, пиридинового и пиримидинового циклов.

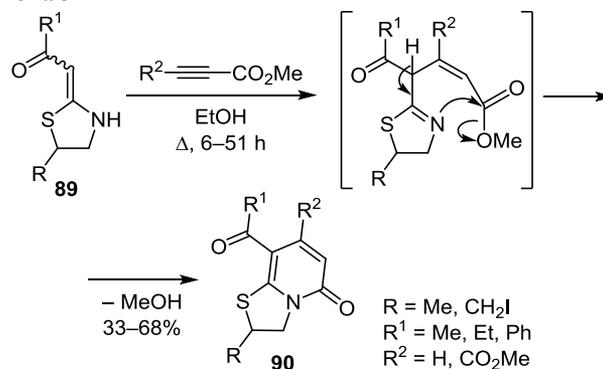
Так, при длительном кипячении в MeCN ацилпроизводные 2-илиден-1,3-тиазолидинкетонов **8** вступают в реакцию циклоприсоединения с малеиновым ангидридом, образуя с умеренными выходами тетрагидропирроло[2,1-*b*]тиазолилуксусные кислоты **88** в виде смеси диастереомеров в соотношении ~1:1 (схема 36).²⁷

Схема 36



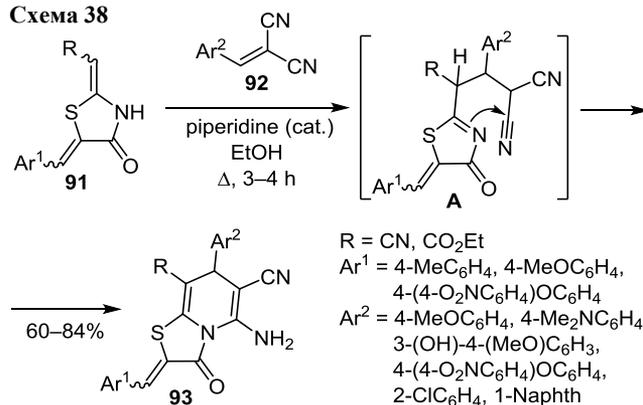
Кетоны **89** подвергаются [3+3]-циклоконденсации с пропаргилатами и ацетилендикарбоксилатами при кипячении в EtOH с образованием тиазоло[3,2-*a*]пиридинов **90** (схема 37).²⁷

Схема 37



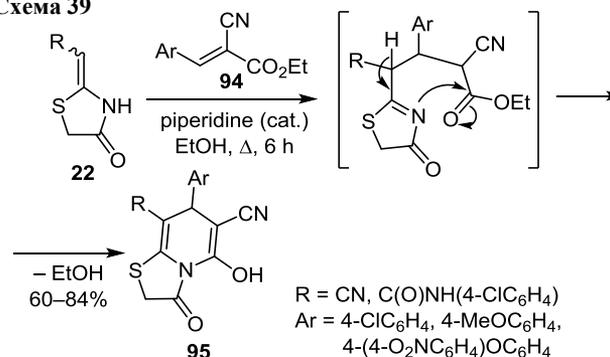
5-Арилиден-2-илиден-1,3-тиазолидин-4-оны **91** взаимодействуют с арилиденмалонитрилами **92** с образованием 5-амино-7-арил-2-арилиден-3-оксо-2,3-дигидро-7*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-6-карбонитрилов **93** (схема 38).^{73,83} При этом аннелирование полифункционального пиридинового цикла протекает через присоединение арилиденмалонитрила **92** к активированной двойной связи исходного соединения **91** с образованием ациклического интермедиата **A** и с последующей внутримолекулярной циклизацией и таутомеризацией.

Схема 38



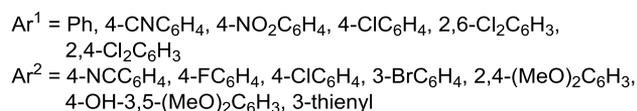
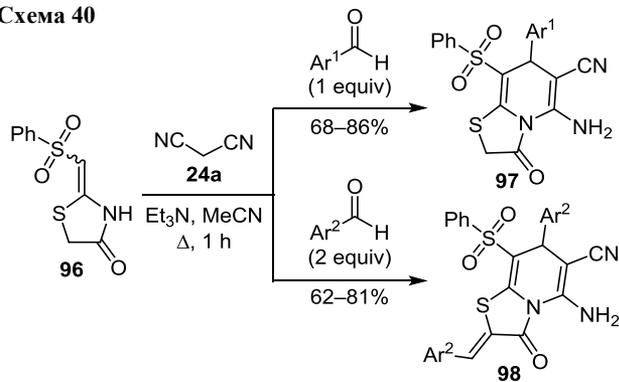
При взаимодействии 2-илиден-1,3-тиазолидин-4-онов **22** с ариленовыми производными циануксусного сложного эфира **94** в присутствии пиперидина в каталитическом количестве образуются 7-арил-5-гидрокси-3-оксо-2,3-дигидро-7*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиридин-6-карбонитрилы **95** (схема 39).^{73,83}

Схема 39



Однореакторная трехкомпонентная конденсация 2-фенилсульфонилметилтиазолидин-4-она **96**, ароматического альдегида и малононитрила (**24a**), в зависимости от количества альдегида, приводит к образованию тиазолопиримидин-4-онов **97** или их 2-арилиден-производных **98** (схема 40).⁴⁷

Схема 40



Реакция NH-гетероцикла [1,3]тиазоломалононитрила **76** с цианоалкенами **99** отличается своей спецификой: в ходе реакции реализуется как присоединение по Михаэлю с образованием интермедиата **100**, так и гетероциклизация с образованием интермедиата **101**. Элиминирование молекулы HCN завершает процесс образования [1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидин-8-карбонитрилов **102** (схема 41).⁸⁶ В свою очередь, продуктами конденсации соединения **76** с тиомочевинной (**103a**) или нитратом гуанидина (**103b**) являются производные 5*H*-тиазоло[3,2-*c*]пиримидина **104** (схема 41).⁸⁶

Кетоны **8** в мягких условиях региоселективно взаимодействуют с 1-хлорбензилизонианатами **105** с образованием смеси диастереомеров 8-ацил-2,3,6,7-тетрагидро-5*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*c*]пиримидин-5-онов **106** и

Схема 41

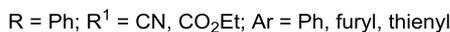
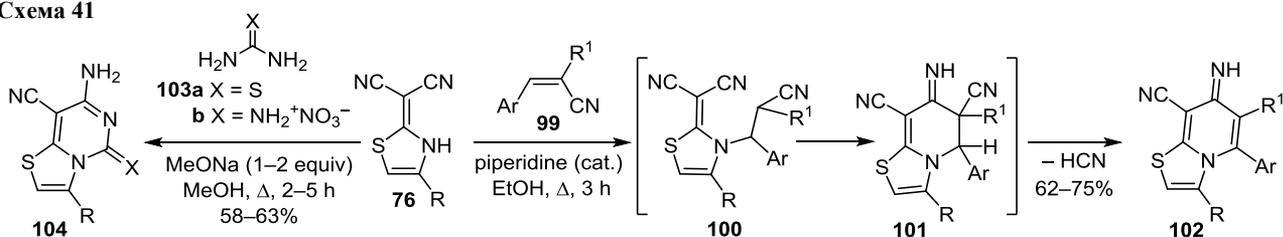
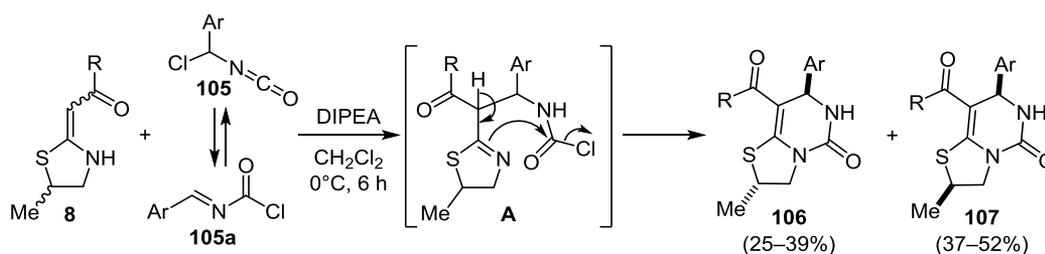


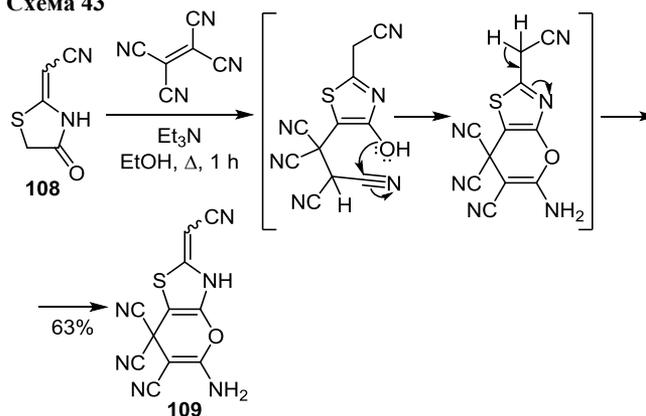
Схема 42



107. Вероятно, на первой стадии происходит амидоалкилирование электрообогащенного атома С-2' тиазолидинов **8** *N*-хлорформилиминной формой изоцианата **105a** с образованием интермедиата **A**. Последующая атака тиазолидинового атома N на хлоркарбамоильную группу позволяет получить производные **106** и **107** (схема 42).⁸⁷

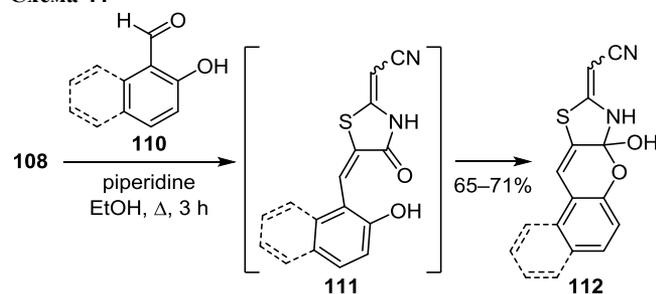
Интересной представляется реакция 2-(4-оксо-тиазолидин-2-илиден)ацетонитрила **108** с тетрацианоэтиленом, которая реализуется не с участием илденового фрагмента, а затрагивает исключительно атом С-5 тиазолидинового цикла, приводя к образованию 2,3-дигидро-7*H*-пирано[2,3-*d*][1,3]тиазола **109** (схема 43).⁷³

Схема 43



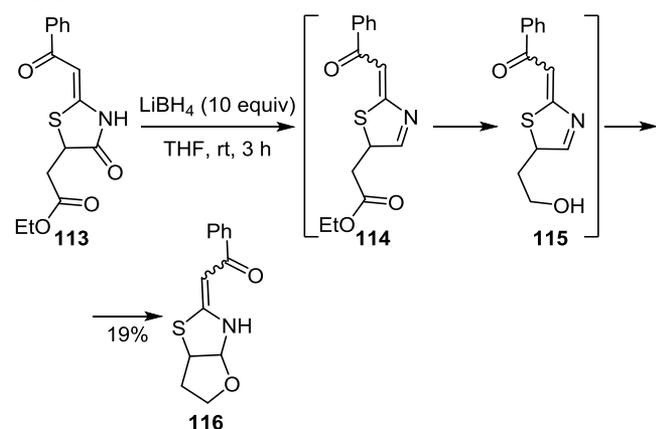
Соединение **108** аналогично взаимодействует с салициловым и 2-гидрокси-1-нафтольным альдегидами **110**, образуя бензо(нафто)[*e*]пирано[2,3-*d*]тиазолы **112** (схема 44).⁷³ Предполагается, что продукты первоначальной конденсации альдегидов **111** подвергаются внутримолекулярной циклизации в результате последующего нуклеофильного присоединения группы OH нафталинового/бензильного фрагментов по связи С(4)=О тиазолидинового цикла.

Схема 44



Установлено,⁸⁸ что при обработке полифункционального тиазолидина **113** 10-кратным избытком LiBH_4 наблюдается последовательное восстановление амидной и сложноэфирной групп с образованием интермедиатов **114** и **115**. Дальнейшее присоединение группы OH интермедиата **115** к связи $\text{C}=\text{N}$ приводит к замыканию фуранового цикла и образованию тетрагидрофуру[2,3-*d*][1,3]тиазола **116** с низким выходом (схема 45).

Схема 45

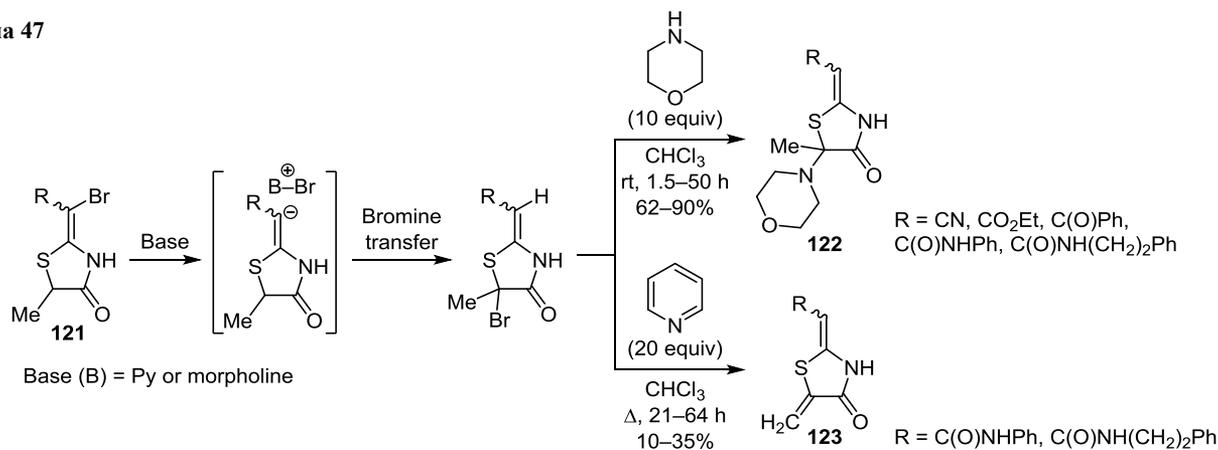


2.4. Реакции галогенсодержащих 2-илиден-1,3-тиазолидинов

2.4.1. Превращение 2-(бромалкилиден)производных

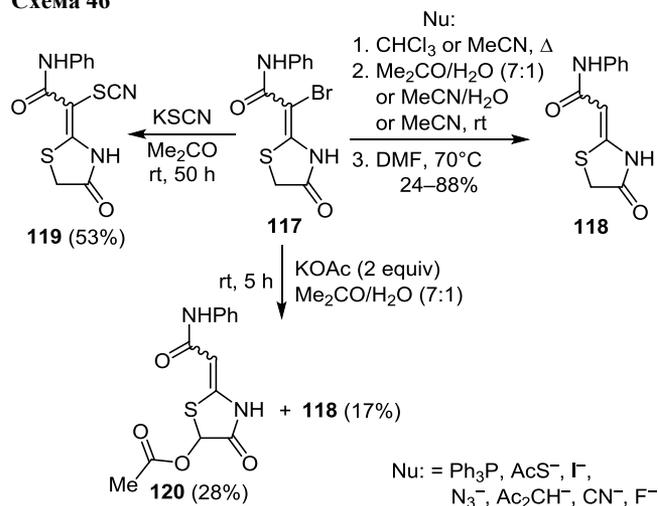
Ряд мягких (Ph_3P , AcS^- , Γ^- , Ac_2CH^-), промежуточных (CN^- , N_3^-) и жестких (F^-) нуклеофилов содействуют восстановительному дебромированию тиазолидинона

Схема 47



117 с образованием продуктов **118**. Реакция, вероятно, протекает за счет бромфильной атаки с последующим протонированием карбаниона. Однако под действием KSCN реализуется нуклеофильная атака по связи $\text{C}-\text{Br}$ с образованием карбаниона, который вступает в реакцию с образовавшимся *in situ* BrSCN , что приводит к формированию тиоцианата **119**. В случае реакции с KOAc в смеси растворителей $\text{Me}_2\text{CO}-\text{H}_2\text{O}$ наряду с продуктом восстановительного дебромирования **118** образуется также 5-ацетоксипроизводное **120** (схема 46).⁷⁶

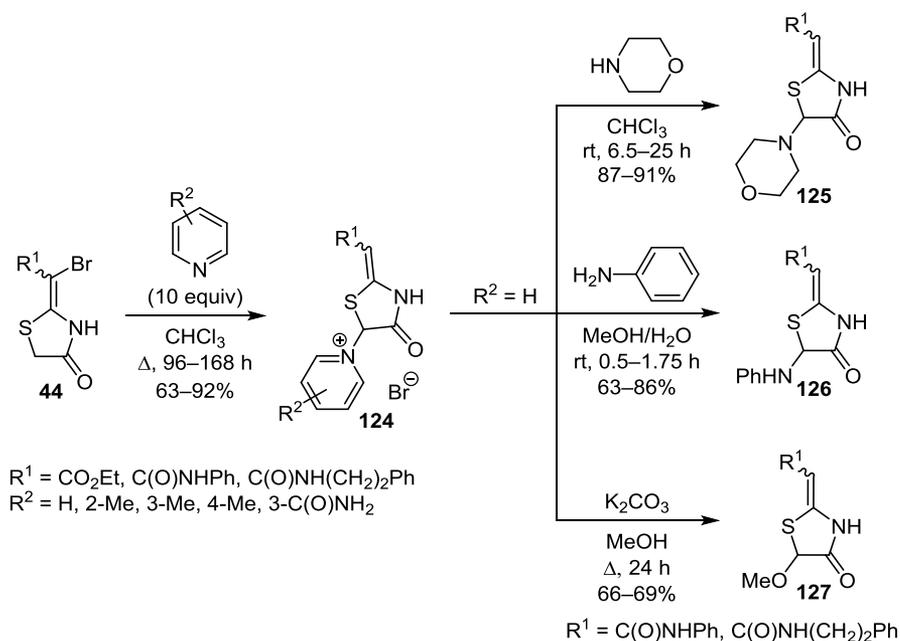
Схема 46



При взаимодействии 2-(бромалкилиден)-5-метил-1,3-тиазолидин-4-онов **121** с морфолином при комнатной температуре образуются 5-морфолинозамещенные производные **122**, а при длительном кипячении в присутствии пиридина – 2-алкилиден-5-метилен-1,3-тиазолидин-4-оны **123** с низкими выходами (схема 47).⁷⁶ Предполагается, что механизмы протекания реакций подобны, но последним этапом является или нуклеофильное замещение брома в случае морфолина, или элиминирование HBr в случае пиридина.⁷⁶

2-Бромалкилиден-1,3-тиазолидин-4-оны **44** при длительном кипячении с пиридином или его производными образуют соответствующие бромиды пиридиния **124**, которые далее вступают в реакцию замещения с *N*- и *O*-нуклеофилами, что приводит к 5-замещенным

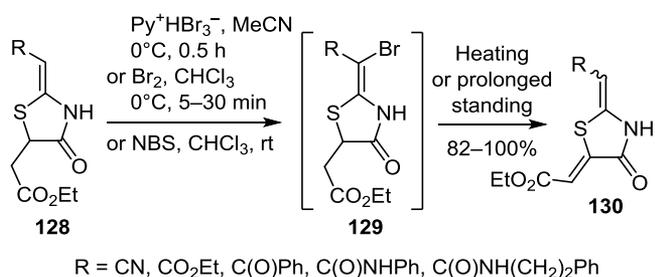
Схема 48



производным **125–127** с высокими выходами (схема 48).^{76,89–91}

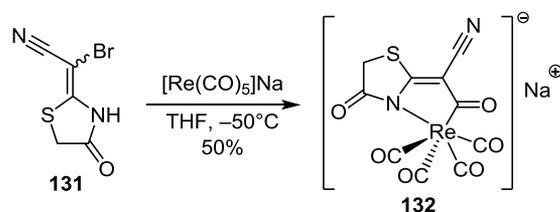
Бромирование илденевого фрагмента 5-замещенных 2-алкилиден-1,3-тиазолидин-4-онов **128** трибромидом пиридиния,⁹² Br_2 или NBS^{75,77} с последующим дегидробромированием промежуточных продуктов **129** является удобным синтетическим подходом к соединениям с двумя экзоциклическими двойными связями, которые образуются в виде смеси (2*E*,5*Z*)- и (2*Z*,5*Z*)-изомеров **130** (схема 49).

Схема 49



Для 2-(1-бромалкилиден)-1,3-тиазолидин-4-она **131**, содержащего цианогруппу в положении С-2', описана реакция с пентакарбонилренатом натрия, которая приводит к образованию нового рениевого анионного металлокомплекса **132** (схема 50).⁹³

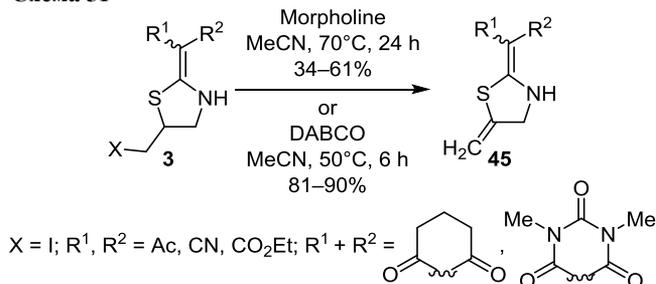
Схема 50



2.4.2. Превращение 5-галогенметилпроизводных

При обработке 5-иодметилтиазолидинов **3** морфолином при 70°C ²⁴ или DABCO при 50°C ²⁶ происходит отщепление HI и образование соединений **45** с экзоциклической двойной связью. В реакции с морфолином, по данным хромато-масс-спектрометрии, также образуется до 10% продуктов замещения иода на остаток морфолина, которые легко удаляются в процессе очистки целевых соединений (схема 51).²⁴

Схема 51



Алкилирующие свойства генерированных *in situ* 2-алкилиден-5-бромметил-2,3-дигидро-1,3-тиазолов **46** были продемонстрированы на примере однократных реакций с *S*-, *N*- и *O*-нуклеофилами. Это позволило получить 5-сульфанилметилпроизводные **133**, **134**, 5-сульфонилметилпроизводные **135**, 5-азидометилпроизводные **136** и 5-ацилоксипроизводные **137** из соединений **45** (схема 52).²⁶

Алкилирование пиридина бромметилпроизводными **46** приводит к пиридиниевым солям **138**, которые в ходе реакции восстановления NaBH_4 в EtOH были превращены в производные *N*-тиазолилметилтетрагидропиридина **139** (схема 53).²⁶

Структурная модификация барбитурата **140** такими *S*-нуклеофилами, как тиоцианат, тиоацетат или

Схема 52

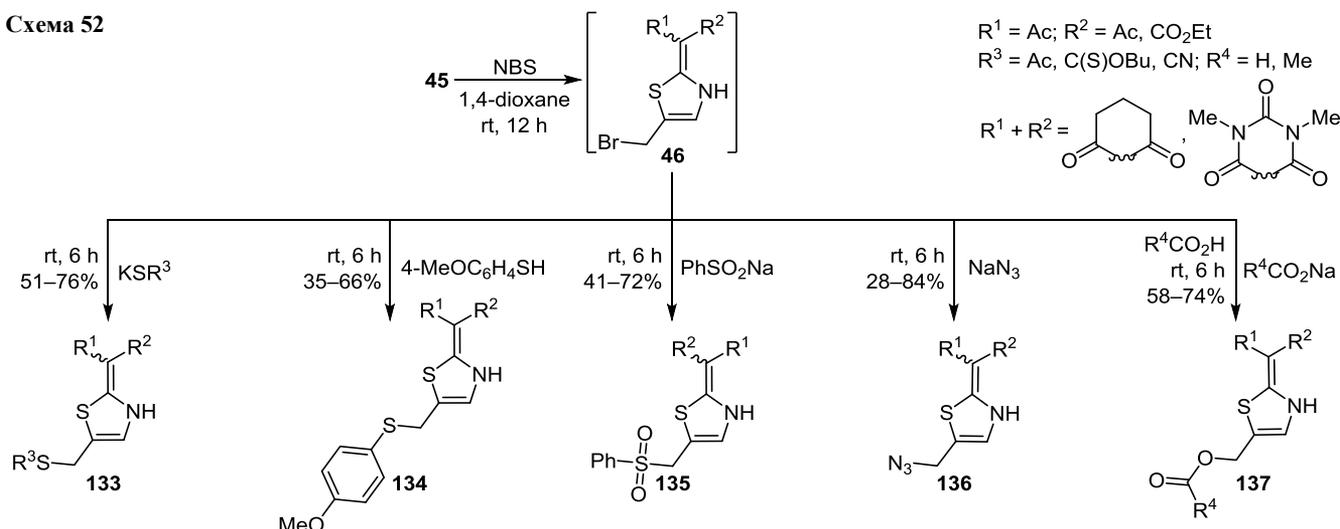
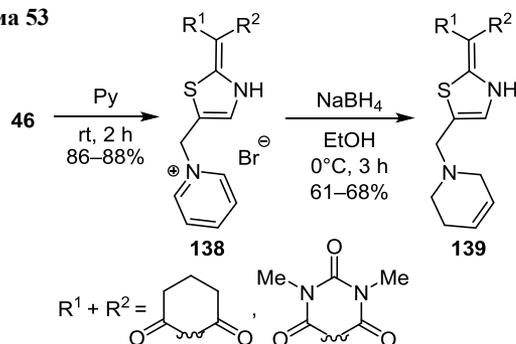
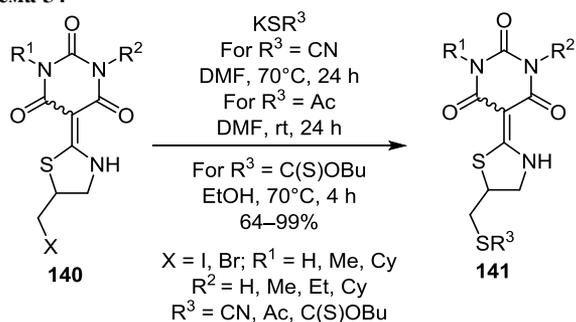


Схема 53



бутилксантогенат калия, была использована для получения биоактивных соединений **141** (схема 54).²⁵

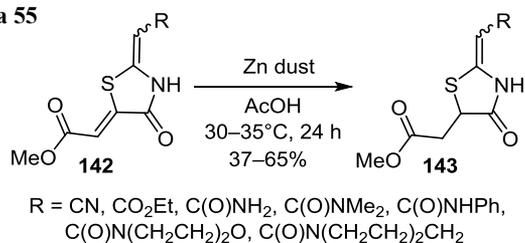
Схема 54



2.5. Другие типы реакций

5-Илиденовая связь тиазолидинонов **142** легко и селективно восстанавливается цинковой пылью с образованием производных **143** (схема 55),⁹⁴ которые в растворе ДМСО-*d*₆ существуют преимущественно в

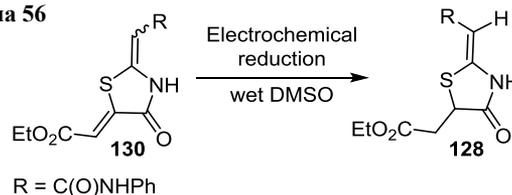
Схема 55



виде *E*-изомеров, что, вероятно, обусловлено их большей термодинамической стабильностью благодаря внутримолекулярной водородной связи N–H...O=C.³⁰

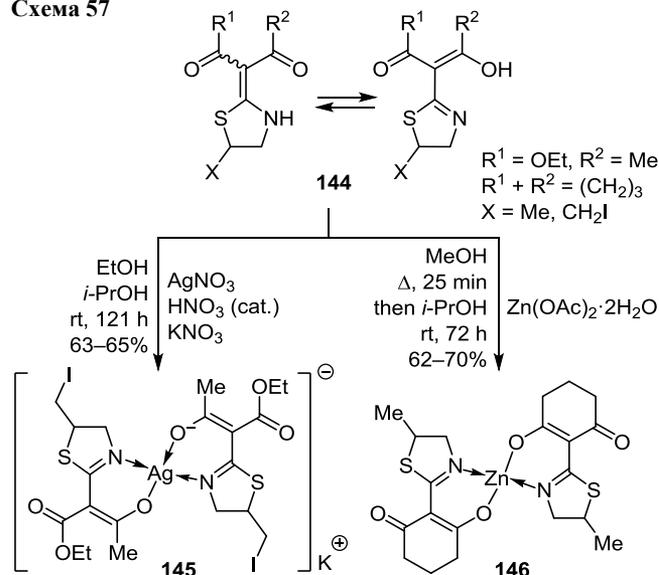
Селективным электрохимическим восстановлением в растворе ДМСО 2,5-диалкилиден-1,3-тиазолидин-4-она **130**, существующего в виде смеси (*2E,5Z*)- и (*2Z,5Z*)-изомеров, получено производное **128** в виде только *Z*-изомера (схема 56).^{95,96}

Схема 56



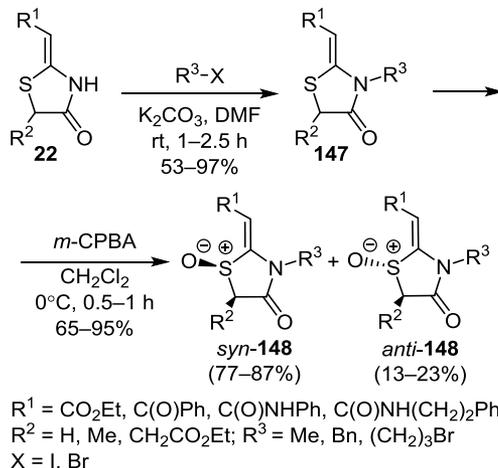
Способные к amino-иминной таутомерии тиазолидины **144** являются новым типом *N,O*-бидентантных лигандов для образования комплексных соединений **145** и **146** с ионами Ag(I) и Zn(II) соответственно (схема 57).⁷⁴

Схема 57



1,3-Тиазолидин-4-оны **22** в мягких условиях алкилируются по атому азота с образованием производных **147** (схема 58).^{55,97} Реакция последних с *m*-хлорнадбензойной кислотой протекает с высокой диастереоселективностью и приводит к образованию S-оксидов **148**.⁹⁷

Схема 58



Таким образом, анализ литературных источников показывает, что введение илденевого фрагмента в положение С-2 тиазолидинового или 2,3-дигидротиазольного циклов сказывается на их внутримолекулярных электронных взаимодействиях (явления изомерии и таутомерии), а также существенно расширяет диапазон синтетического применения. Многообразие химических свойств указанных соединений в большинстве случаев обусловлено наличием в них дезактивированных енаминных фрагментов, что позволяет эффективно использовать их в реакциях линейной функционализации и гетероциклизации. Не менее важным в практическом отношении является процесс структурной модификации положения С-5 тиазолидинового цикла, позволяющий получать новые акцепторные тиазолидины с двумя илденевыми фрагментами и создавать на их основе красители для солнечных батарей.

Список литературы

- Jain, A. K.; Vaidya, A.; Ravichandran, V.; Kashaw, S. K.; Agrawal, R. K. *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, *20*, 3378.
- Tripathi, A. C.; Gupta, S. J.; Fatima, G. N.; Sonar, P. K.; Verma, A.; Saraf, S. K. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *72*, 52.
- Zeng, F.; Liu, P.; Shao, X.; Li, Z.; Xu, X. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 59808.
- Bondžić, B. P.; Džambaski, Z.; Bondžić, A. M.; Marković, R. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 9556.
- Stojanović, M.; Marković, R. *Synlett* **2009**, 1997.
- Stojanović, M.; Marković, R.; Kleinpeter, E.; Baranac-Stojanović, M. *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 575.
- Rašović, A.; Steel, P. J.; Kleinpeter, E.; Marković, R. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 1937.
- Salem, M. A. *Croat. Chem. Acta* **2017**, *90*, 7.
- Hanna, M. M.; George, R. F. *Chem. Pharm. Bull.* **2012**, *60*, 1195.
- Helal, M. H. M.; Salem, M. A.; El-Gaby, M. S. A.; Aljahdali, M. *Eur. J. Med. Chem.* **2013**, *65*, 517.

- Sogame, S.; Suenaga, Y.; Atobe, M.; Kawanishi, M.; Tanaka, E.; Miyoshi, S. *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *71*, 250.
- Takagi, M.; Nishibe, T.; Ishimitsu, K. EP Patent 1410822 A1.
- Jacobs, R. T.; Ding, C. *Annu. Rep. Med. Chem.* **2010**, *45*, 277.
- Meyer, M. D.; Dart, M. J.; Carroll, W. A.; Patel, M. V.; Kolasa, T.; Wang, X. US Patent 2008/0255123A1.
- Gaillard, P.; Gotteland, J.-P.; Jeanclaude-Etter, I.; Schwarz, M.; Thomas, R. J. WO Patent 03/106455A1.
- Qian, X.; Yan, R.; Hang, Y.; Lv, Y.; Zheng, L.; Xu, C.; Hou, L. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 274.
- Zhao, D.-X.; Bian, L.-Y.; Luo, Y.-X.; Zhang, M.-D.; Cao, H.; Chen, M.-D. *Dyes Pigm.* **2017**, *140*, 278.
- Yu, F.; Cui, S.-C.; Li, X.; Peng, Y.; Yu, Y.; Yun, K.; Zhang, S.-C.; Li, J.; Liu, J.-G.; Hua, J. *Dyes Pigm.* **2017**, *139*, 7.
- Wu, Z.; Li, X.; Li, J.; Hua, J.; Ågren, H.; Tian, H. *Chem.–Asian J.* **2014**, *9*, 3549.
- Mao, J.; He, N.; Ning, Z.; Zhang, Q.; Guo, F.; Chen, L.; Wu, W.; Hua, J.; Tian, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9873.
- Arteaga, D.; Cotta, R.; Ortiz, A.; Insuasty, B.; Martin, N.; Echegoyen, L. *Dyes Pigm.* **2015**, *112*, 127.
- Newkome, G. R.; Nayak, A. In *Advances in Heterocyclic Chemistry*; Katritzky, A. R.; Boulton, A. J., Eds.; Elsevier: New York, 1980, vol. 25, p. 83.
- Manjal, S. K.; Kaur, R.; Bhatia, R.; Kumar, K.; Singh, V.; Shankar, R.; Kaur, R.; Rawal, R. K. *Bioorg. Chem.* **2017**, *75*, 406.
- Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Slyvka, N. Yu.; Vovk, M. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2017**, *53*, 709. [*Журн. орган. химии* **2017**, *53*, 699.]
- Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Slyvka, N. Yu.; Vovk, M. V. *Ukr. J. Chem.* **2017**, *83*(10), 90. [*Укр. хим. журн.* **2017**, *83*(10), 90.]
- Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Slyvka, N. Yu.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2018**, *54*, 559. [*Химия гетероцикл. соединений* **2018**, *54*, 559.]
- Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Slyvka, N. Yu.; Vovk, M. V. *J. Org. Pharm. Chem.* **2018**, *16*, 18. [*Журн. орган. фарм. химии* **2018**, *16*, 18.]
- Wesołowska, A.; Jagodziński, T. S.; Sośnicki, J. G.; Hansen, P. E. *Pol. J. Chem.* **2001**, *75*, 387.
- Basheer, A.; Rappoport, Z. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9743.
- Morzherin, Yu. Yu.; Kosterina, M. F.; Berseneva, V. S.; Dehaen, W.; Bakulev, V. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2002**, *51*, 1292. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2002**, 1194.]
- Kosterina, M. F.; Morzherin, Yu. Yu.; Kramarenko, O. A.; Berseneva, V. S.; Matern, A. I.; Tkachev, A. V.; Bakulev, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 866. [*Журн. орган. химии* **2004**, *40*, 904.]
- Obydenov, K. L.; Khamidullina, L. A.; Galushchinskiy, A. N.; Shatunova, S. A.; Kosterina, M. F.; Kalinina, T. A.; Fan, Z.; Glukhareva, T. V.; Morzherin, Yu. Yu. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, *66*, 6239.
- Kozlov, V. A.; Lyssenko, K. A.; Churusova, S. G.; Yarovenko, S. V.; Petrovskii, P. V.; Odinet, I. L. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2009**, *184*, 830.
- Kozlov, V. A.; Odinet, I. L.; Lyssenko, K. A.; Churusova, S. G.; Yarovenko, S. V.; Petrovskii, P. V.; Mastryukova, T. A. *Heteroat. Chem.* **2005**, *16*, 159.
- Britsun, V. N.; Esipenko, A. N.; Lozinskii, M. O. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1437. [*Химия гетероцикл. соединений* **2005**, 1702.]
- Obydenov, K. L.; Kosterina, M. F.; Klimareva, E. L.; Bakulev, V. A.; Morzherin, Yu. Yu. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2011**, *60*, 1016. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2011**, 991.]
- Dyachenko, V. D.; Chernega, A. N.; Dyachenko, S. V. *Russ. J. Gen. Chem.* **2012**, *82*, 720. [*Журн. общ. химии* **2012**, *82*, 634.]

38. Al-Mousawi, S. M.; Moustafa, M. S.; Elnagdi, M. H. *Molecules* **2011**, 16, 3456.
39. Al-Mousawi, S. M.; Moustafa, M. S.; Elnagdi, M. H. *ARKIVOC* **2010**, (ii), 224.
40. Fedorov, A. E.; Shestopalov, A. M.; Belyakov, P. A. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2003**, 52, 2063. [*Изв. АН, Сер. хим.* **2003**, 1953.]
41. Obydenov, K. L.; Galushchinskiy, A. N.; Kosterina, M. F.; Glukhareva, T. V.; Morzherin, Yu. Yu. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, 53, 622. [*Химия гетероцикл. соединений* **2017**, 53, 622.]
42. Ammar, Y. A.; Aly, M. M.; Al-Sehemi, A. G.; Mohamed, Y. A.; Salem, M. A.; El-Gaby, M. S. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, 183, 1710.
43. Gaber, H. M.; Bagley, M. C.; Sherif, S. M.; Sayed, M. A. *Z. Naturforsch.* **2011**, 66b, 585.
44. Gouda, M. A.; Berghot, M. A.; El-Ghani, G. E. A.; Khalil, A. E.-G. M. *J. Heterocycl. Chem.* **2016**, 53, 1241.
45. Gouda, M. A.; Berghot, M. A.; Shoeib, A. I.; Khalil, A. M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, 185, 1455.
46. Tverdokhlebov, A. V.; Resnyanska, E. V.; Tolmachev, A. A.; Andrushko, A. P. *Synthesis* **2003**, 2632.
47. Altuğ, C.; Caner, E. C. *R. Acad. Sci., Ser. Ilc: Chim.* **2013**, 16, 217.
48. Tverdokhlebov, A. V.; Andrushko, A. P.; Tolmachev, A. A. *Synthesis* **2006**, 1433.
49. Refaat, H. M. *Eur. J. Med. Chem.* **2010**, 45, 2949.
50. Abdullaziz, M. A.; Abdel-Mohsen, H. T.; El Kerdawy, A. M.; Ragab, F. A. F.; Ali, M. M.; Abu-bakr, S. M.; Girgis, A. S.; El Diwani, H. I. *Eur. J. Med. Chem.* **2017**, 136, 315.
51. Rida, S. M.; Ashour, F. A.; El-Hawash, S. A. M.; El-Semary, M. M.; Badr, M. H.; Shalaby, M. A. *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, 40, 949.
52. Marković, R.; Vitnik, Ž.; Baranac, M.; Juranic, I. *J. Chem. Res.* **2002**, 10, 485.
53. Marković, R.; Baranac, M.; Džambaski, Z.; Stojanović, M.; Steel, P. J. *Tetrahedron* **2003**, 59, 7803.
54. Khodairy, A. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2697.
55. Stojanović, M.; Marković, R.; Kleinpeter, E.; Baranac-Stojanović, M. *Tetrahedron* **2011**, 67, 9541.
56. Metwally, N. H. *Indian J. Chem., Sect. B: Org. Chem. Incl. Med. Chem.* **2000**, 39, 757.
57. Basheer, A.; Rappoport, Z. *J. Org. Chem.* **2008**, 73, 1386.
58. Bakavoli, M.; Beyzaie, H.; Rahimizadeh, M.; Eshghi, H.; Takjoo, R. *Molecules* **2009**, 14, 4849.
59. Saravanan, S.; Mohan, P.; Muthusubramanian, S. *J. Sulfur Chem.* **2011**, 32, 71.
60. White, J. D.; Furuta, T. *Heterocycles* **2009**, 79, 347.
61. Insuasty, A.; Ortiz, A.; Tigreros, A.; Solarte, E.; Insuasty, B.; Martín, N. *Dyes Pigm.* **2011**, 88, 385.
62. Rašović, A.; Blagojević, V.; Baranac-Stojanović, M.; Kleinpeter, E.; Marković, R.; Minić, D. M. *New J. Chem.* **2016**, 40, 6364.
63. Džambaski, Z.; Stojanović, M.; Baranac-Stojanović, M.; Minić, D.; Marković, R. *J. Serb. Chem. Soc.* **2011**, 76, 317.
64. Volovenko, Yu. M.; Volovnenko, T. A.; Dobrydnev, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2006**, 42, 594. [*Химия гетероцикл. соединений* **2006**, 680.]
65. Volovenko, Yu. M.; Volovenko, T. A.; Tverdokhlebov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2001**, 37, 1011. [*Химия гетероцикл. соединений* **2001**, 1101.]
66. Tverdokhlebov, A. V.; Lyashenko, A. B.; Volovenko, Yu. M.; Tolmachev, A. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2004**, 40, 1536. [*Химия гетероцикл. соединений* **2004**, 1783.]
67. Shi, J.; Linden, A.; Heimgartner, H. *Helv. Chim. Acta* **2013**, 96, 1462.
68. Volovenko, Yu. M.; Resnyanska, E. V.; Tverdokhlebov, A. V. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2002**, 67, 365.
69. Volovenko, Yu. M.; Resnyanskaya, E. V.; Tverdokhlebov, A. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2002**, 38, 324. [*Химия гетероцикл. соединений* **2002**, 360.]
70. Volovenko, Yu. M.; Tverdokhlebov, A. V.; Gorulya, A. P.; Shishkina, S. V.; Zubatyuk, R. I.; Shishkin, O. V. *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 663.
71. Thabet, H. K.; Ubeid, M. T.; El-Feky, S. A. *J. Chem. Res.* **2015**, 39, 567.
72. Al-Mousawi, S. M.; Moustafa, M. S.; Elnagdi, M. H. *Heterocycles* **2008**, 75, 1371.
73. El-Hag Ali, G. A. M.; Abd El-Rahman, M. T.; Helal, M. H. M.; El-Gaby, M. S. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2008**, 183, 3023.
74. Borovyk, P. V.; Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Orysyk, S. I.; Zborovskiy, Yu. L.; Slyvka, N. Yu.; Orysyk, V. V.; Pekhnyo, V. I.; Vovk, M. V. *Ukr. J. Chem.* **2019**, 85(3), 3. [*Укр. хим. журн.* **2019**, 85(3), 3.]
75. Marković, R.; Džambaski, Z.; Baranac, M. *Tetrahedron* **2001**, 57, 5833.
76. Baranac-Stojanović, M.; Tatar, J.; Stojanović, M.; Marković, R. *Tetrahedron* **2010**, 66, 6873.
77. Marković, R.; Baranac, M. *Synlett* **2000**, 607.
78. Džambaski, Z.; Toljić, Đ.; Bondžić, B.; Marković, R.; Baranac-Stojanović, M. *Tetrahedron* **2013**, 69, 9819.
79. Avent, A. G.; Loakes, D.; Young, D. W. *J. Chem. Res.* **2006**, 2006, 580.
80. Khilya, O. V.; Volovnenko, T. A.; Turov, A. V.; Zubatyuk, R. I.; Shishkin, O. V.; Volovenko, Yu. M. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2011**, 47, 1141. [*Химия гетероцикл. соединений* **2011**, 1385.]
81. Elhagali, G. A. M.; Elsayed, G. A.; Eliswey, R. A.; El-Sherif, A. A. *J. Iran. Chem. Soc.* **2018**, 15, 1243.
82. Insuasty, B.; Insuasty, A.; Tigreros, A.; Quiroga, J.; Abonia, R.; Nogueras, M.; Cobo, J.; Derita, M.; Zacchino, S. *J. Heterocycl. Chem.* **2011**, 48, 347.
83. Ammar, Y. A.; Mohamed, Y. A.; El-Hagali, G. A. M.; Abd El-Aal, A. S.; El-Gaby, M. S. A. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2010**, 185, 1386.
84. Yu, F.-C.; Hao, X.-P.; Jiang, X.-Y.; Yan, S.-J.; Lin, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, 35, 1625.
85. Dürüst, Y.; Sağırılı, A. *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 6380.
86. El-Din, A. S. *Sulfur Lett.* **2003**, 26, 35.
87. Litvinchuk, M. B.; Bentya, A. V.; Slyvka, N. Yu.; Rusanov, E. B.; Vovk, M. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2020**, 56, 101. [*Химия гетероцикл. соединений* **2020**, 56, 101.]
88. Marković, R.; Baranac, M.; Stojanović, M. *Synlett* **2004**, 1034.
89. Marković, R.; Pavlovich, J. G.; Baranac, M. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2005**, 180, 1411.
90. Baranac-Stojanović, M.; Marković, R. *Synlett* **2006**, 729.
91. Baranac-Stojanović, M.; Tatar, J.; Kleinpeter, E.; Marković, R. *Synthesis* **2008**, 2117.
92. Markovic, R.; Baranac, M.; Džambaski, Z. *Heterocycles* **2004**, 63, 851.
93. Sazonov, P. K.; Džambaski, Z.; Shtern, M. M.; Marković, R.; Beletskaya, I. P. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 29.
94. Morzherin, Yu. Yu.; Kosterina, M. F.; Bezborodov, A. S.; Berseneva, V. S.; Luyten, I.; Dehaen, W.; Bakulev, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2000**, 36, 113. [*Химия гетероцикл. соединений* **2000**, 119.]
95. Cekić-Lasković, I.; Minić, D. M.; Baranac-Stojanović, M.; Marković, R.; Volanschi, E. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2009**, 83, 1571.
96. Cekić-Lasković, I.; Marković, R.; Minić, D. M.; Volanschi, E. *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 5257.
97. Džambaski, Z.; Marković, R.; Kleinpeter, E.; Baranac-Stojanović, M. *Tetrahedron* **2013**, 69, 6436.