

О. В. Донская, Г. В. Долгушин, В. А. Лопырев

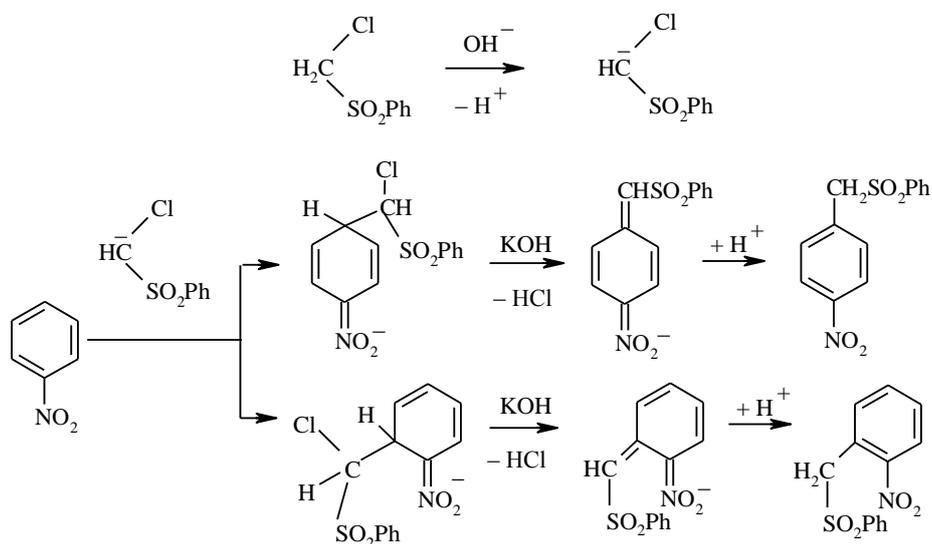
**ВИКАРИОЗНОЕ НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ ВОДОРОДА
В НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ПИРРОЛАХ, АЗОЛАХ
И БЕНЗАННЕЛИРОВАННЫХ СИСТЕМАХ НА ИХ ОСНОВЕ***

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные об участии нитрозамещенных пирролов, азолов и их бензаннелированных производных в реакциях викариозного нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: азолы, бензолы, индолы, нитрозамещенные пиррола, викариозное нуклеофильное замещение.

Реакции нуклеофильного замещения в ароматическом ряду относятся к числу фундаментальных процессов теоретической органической химии, продолжающих привлекать пристальное внимание исследователей. В конце 70-х гг., в основном благодаря работам М. Макоши и его учеников [1], в арсенал синтетической органической химии было введено понятие викариозного нуклеофильного замещения (vicarious – замещающий, выполненный за другого). Характерным примером такого процесса является реакция нитробензола с хлорметилфенилсульфоном, в результате которой образуется смесь *орто*- и *пара*-нитробензилфенилсульфонов.



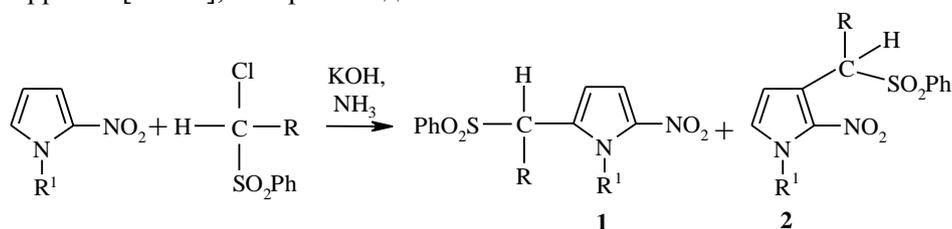
* Посвящается юбилею академика РАН М. Г. Воронкова.

В реакциях этого типа происходит присоединение остатка карбаниона в *орто*- или *пара*- положение к нитрогруппе, сопровождающееся отщеплением от промежуточного σ^H -аддукта аниона галогенида, а не гидрида. Таким образом, галоген выполняет роль уходящей группы вместо водорода кольца, который не способен к отщеплению в виде аниона. Этот процесс, по предложению М. Макоши, был обозначен как "vicarious nucleophilic substitution of hydrogen", т. е. "викариозное нуклеофильное замещение (ВНЗ) водорода" [2, 3]. Интерес к этим реакциям существенно возрос после того, как с помощью ВНЗ был осуществлен синтез таких ранее труднодоступных соединений, как 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, 1,3-диамино-2,4,6-тринитробензол [4], 2,4-динитро-1,3-фенилендиамин [5] и 4-амино-3,5-динитропиразол [6, 7]. ВНЗ в шестичленных ароматических и гетероароматических системах достаточно подробно освещено в обзорах [2, 3, 8–12].

Единственный обзор, специально посвященный ВНЗ в гетероциклических соединениях, среди которых мало пятичленных гетероциклов, опубликован в 1991 г. [13]. Между тем интенсивные исследования в этой области продолжают. Например, в недавно опубликованном обзоре по синтезу производных индола и хинолина отмечается большое значение реакции ВНЗ в конструировании таких систем [14], поэтому мы сочли целесообразным рассмотреть опубликованные за последние 10 лет сведения о ВНЗ в нитрозамещенных пирролах, азолах и их бензаннелированных производных.

Пирролы

В литературе описано несколько примеров ВНЗ в N-замещенных 2-нитропирролах [15–17], которые сведены в табл. 1.



Как видно из данных табл. 1, природа заместителя у атома азота оказывает определяющее влияние на местоположение входящей группы, Электронодонорные алкильные заместители ориентируют реакцию ВНЗ

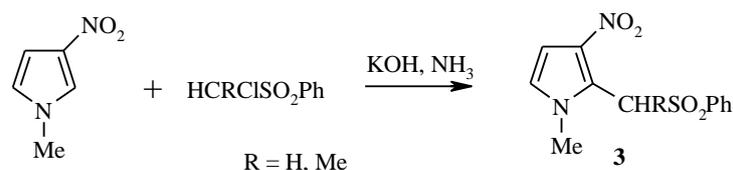
Таблица 1

Строение и выходы продуктов ВНЗ (1 и 2) нитропирролов с хлорметилсульфонами

R ¹	R	Положение CHRSO ₂ Ph	Выход, %	
			1	2
Me	H	5	90	—
Me	Me	5	82	—
<i>n</i> -Pr	H	5	93	—
<i>i</i> -Pr	H	5	68	—
<i>p</i> -Ts	H	3	—	83
CH ₂ OMe	H	3, 5	74	14

исключительно в положение 5. Группа SO_2 – сильный акцептор электронов – направляет реакцию в положение 3, а в случае 1-метоксиметил-2-нитропиррола образуется смесь продуктов с преобладанием 5-замещенного изомера **1**.

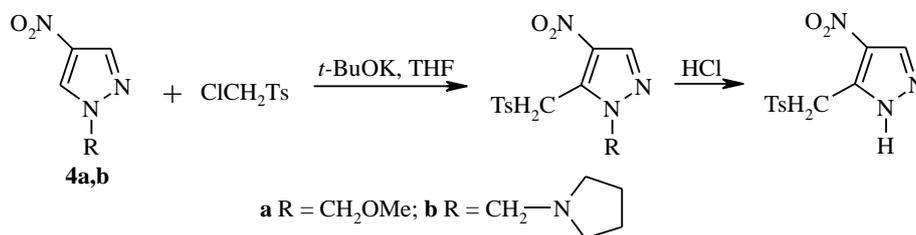
Пока нельзя сделать конкретных выводов о влиянии природы заместителя у атома азота на протекание ВНЗ в 3-нитропирролах. Известна только одна работа по ВНЗ с участием 1-метил-3-нитропиррола и хлорфенилсульфона (KOH , NH_3), причем в качестве единственного продукта реакции выделен 2-замещенный 1-метил-3-нитропиррол **3** [17]. В более раннем сообщении [15] авторы ошибочно определили структуру конечного продукта как 5-замещенный 1-метил-3-нитропиррол, но в результате дальнейших исследований пришли к структуре **3** [13].



Пиразолы

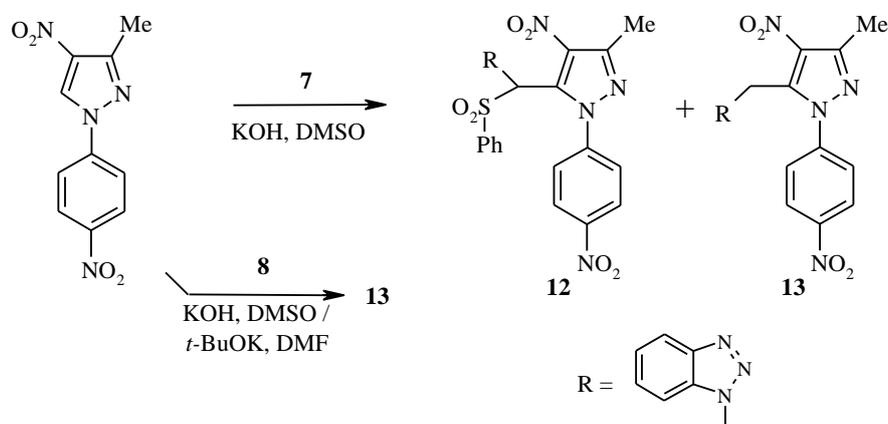
1-Н-Нитропирролы и не замещенные по "пиррольному" атому азота нитропиразолы, как и другие нитроазолы, обладают выраженными кислотными свойствами, поэтому при проведении реакции ВНЗ (в системах типа KOH в ДМСО, ДМФА или ТГФ) должно наблюдаться депротонирование субстрата, что затрудняет, в свою очередь, взаимодействие нуклеофила с образующимися анионами. Это вносит определенные ограничения в процесс ВНЗ.

Существенно расширить область применения реакции ВНЗ удалось при введении защитных групп по "пиррольному" атому субстрата. В качестве последних успешно использовались пирролидинометильная и метоксиметильная группы [18]. Так, 4-нитропирразол алкилировали хлорметилметиловым эфиром, полученный продукт **4** вводили в реакцию ВНЗ, после чего гидролизом была удалена защитная группа [18].



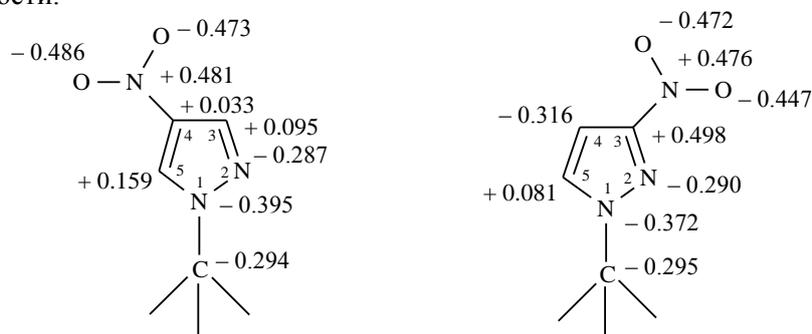
В этой связи удивительны сообщения об успешном проведении ВНЗ с использованием в качестве субстратов не замещенных по атому азота 2,4-динитро-, 2,5-динитро- и 2,4,5-тринитропирролов и 3,5-динитропирразола [4–7, 19]. По-видимому, в этих случаях сказывается сильное электроноакцепторное влияние нескольких нитрогрупп.

3-Метил-4-нитро-1-(4-нитрофенил)пиразол в реакциях с реагентами **7** и **8** может подвергаться как ВНЗ, так и ОНЗ, причем в этих процессах может участвовать как гетероцикл, так и бензольное ядро. Однако показано [21], что замещение происходит исключительно в положение 5 пиразольного цикла.



В случае сульфона **7** (KOH, ДМСО) образуются продукт ОНЗ **12** (41–45%) и продукт ВНЗ **13** в следовых количествах. При реакции с сульфоксидом **8** происходит исключительно ВНЗ и соединение **13** получается с выходами 82 (KOH, ДМСО) и 32% (*t*-BuOK, ДМФА).

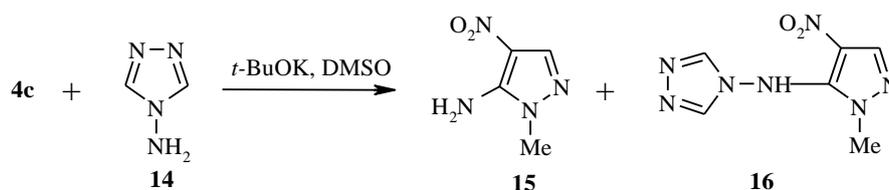
Изучено взаимодействие 1-метил-3-нитро- и 1-метил-4-нитропиразолов с галогенидами 1,1,1-триметилгидразиния [22] и 4-амино-1,2,4-триазолом [23]. Ранее эти реагенты с успехом использовались при аминировании некоторых нитропроизводных ароматических углеводородов [24, 25]. 1-Метил-4-нитропиразол при обработке галогенидами 1,1,1-триметилгидразиния аминируется по атому C₍₅₎ азольного цикла, причем изомерный ему 1-метил-3-нитропиразол в эту реакцию не вступает. Для объяснения столь серьезного различия в поведении этих изомеров в процессах аминирования нами проведены расчеты *ab initio* (RHF 6-31G* [26]) 1-метил-3-нитро- и 1-метил-4-нитропиразолов. Расчеты (рисунок) показали существенные различия в плотности зарядов на атомах этих соединений, что хорошо согласуется с наблюдаемыми различиями в их реакционной способности.



Заряды на атомах в молекулах 1-метил-4-нитропиразола и 1-метил-3-нитропиразола по данным расчетов *ab initio* RHF 6-31G*

Как видно из рисунка, максимальный положительный заряд в 1-метил-4-нитропиразоле сосредоточен на атоме C₍₅₎ и существенно превышает таковой у атома C₍₃₎. Это хорошо согласуется с наблюдаемым нами процессом аминирования 1-метил-4-нитропиразола **4c** по положению 5. В то же время, согласно расчетным данным, в 1-метил-3-нитропиразоле нуклеофильная атака может протекать только по атому C₍₅₎, хотя нуклеофильность этого субстрата значительно ниже, чем 1-метил-4-нитроизомера. Этим, вероятно, и объясняются наши неудачные попытки провести аминирование 1-метил-3-нитропиразола [22]. Тем не менее, несмотря на простоту такой интерпретации, анализ распределения зарядов не вносит полной ясности в механизм ВНЗ, так как в некоторых случаях реакции идут вопреки этому фактору.

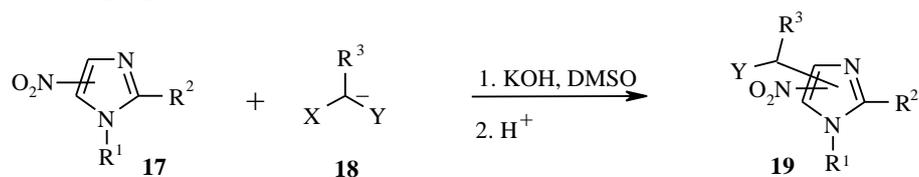
В продолжение изучения аминирования 1-метил-4-нитропиразола **4c** в качестве аминирующего реагента был применен 4-амино-1,2,4-триазол **14** [23], ранее с успехом использованный для аминирования нитробензола и некоторых его производных [25]. При этом наряду с ожидаемым продуктом аминирования 5-амино-1-метил-4-нитропиразолом (**15**), выход которого составил 20%, из реакционной смеси был выделен 4-(1-метил-4-нитропиразол-5-иламино)-1,2,4-триазол (**16**) с выходом 13%.



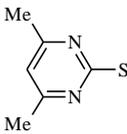
Первоначально было сделано предположение, что образование продукта **16** происходит на первой стадии взаимодействия, и в дальнейшем он трансформируется в конечный пиразол **15** за счет гетеролиза по связи N–N. Однако эксперименты по предполагаемому превращению **16**→**15** в условиях ВНЗ показали, что это не так – во всех случаях из реакционной смеси выделялось исходное соединение **16** и никаких следов нитропиразола **15** обнаружено не было.

Имидазолы

Алкилзамещенные нитропроизводные имидазола реагируют с карбанионами, содержащими уходящие группы при карбанионных центрах, образуя продукты ВНЗ водорода по положениям, активированным нитрогруппами [27]. Таким образом, в 1-алкил-4-нитроимидазолах замещение происходит исключительно по положению 5 [28]; нитрогруппа в этом положении направляет входящий заместитель по атомам C₍₂₎ и C₍₄₎ (табл. 2) [27].

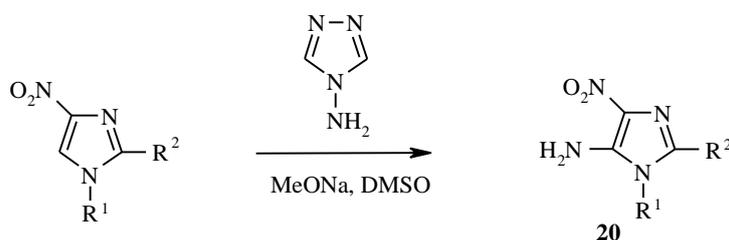


Выходы продуктов ВНЗ нитроимидазолов с различными карбанионами

17			18				Выход 19 , %
R ¹	R ²	Положение NO ₂	X	Y	R ³	Положение YR ³ CH–	
Me	H	4	Cl	SO ₂ Ph	H	5	83
Me	H	5	Cl	CN	H	4	10
Me	H	5		CN	H	4	58
Me	H	5		Cl	SO ₂ Ph	H	4
Me	H	5	Cl	CN	Me	2	13
Me	H	5	Cl	CN	Me	4	21
Me	Me	5	Cl	SO ₂ Ph	H	2	23
Me	Me	5	Cl	SO ₂ Ph	H	4	73
(CH ₂) ₂ COOH	Me	5	Cl	SO ₂ Ph	H	4	64

В 1,2-диметил-5-нитроимидазоле ВНЗ осуществляется по единственно свободному положению имидазольного цикла – атому C₍₄₎ [27].

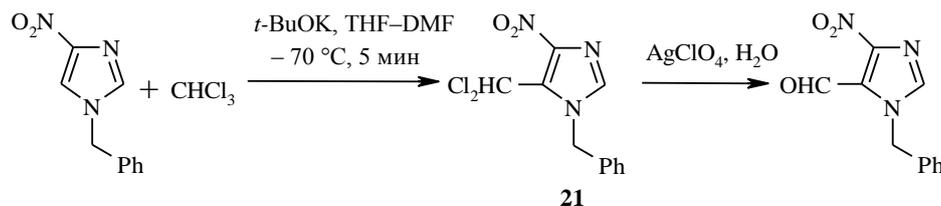
1-Арил-4-нитроимидазолы и 1-арил-2-метил-4-нитроимидазолы под действием 4-амино-1,2,4-триазола в ДМСО в присутствии алкоголятов щелочных металлов вступают в реакцию ВНЗ с образованием 5-амино-1-арил-4-нитроимидазолов **20** [29–31].



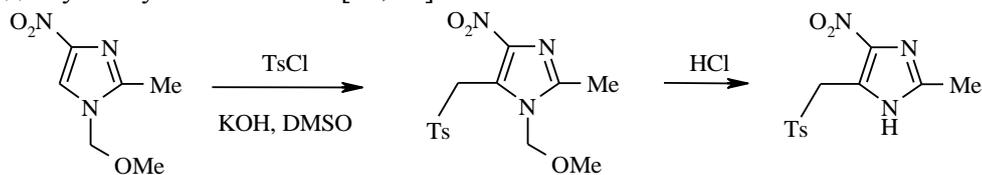
20 (выход, %) R¹ = Ph, R² = Me (45); R¹ = C₆H₄OMe-4, R² = Me (72); R¹ = C₆H₄Cl-3, R² = Me (0); R¹ = Ph, R² = H (30)

Использование метанола вместо ДМСО уменьшает выход целевого продукта за счет частичной деструкции имидазольного цикла [32].

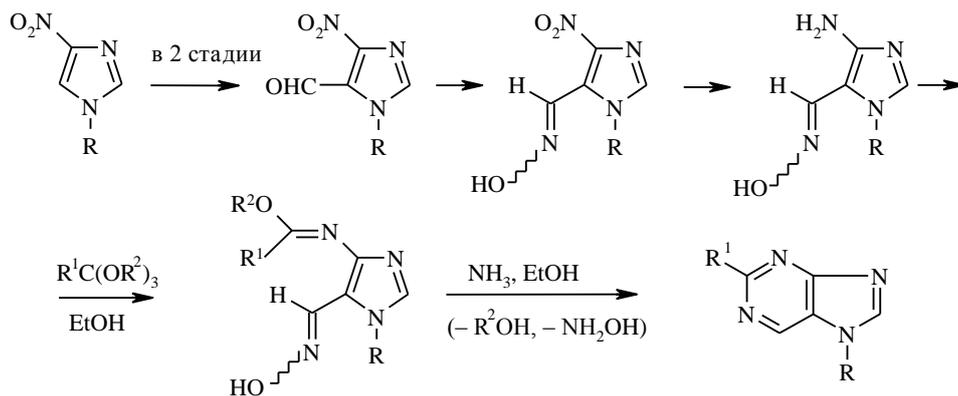
В отличие от моногалогенометилпроизводных, ди- и тригалогенометилзамещенные нитроимидазолы могут быть легко получены по реакции ВНЗ [12, 33, 34]. Так, из 1-бензил-4-нитроимидазола и хлороформа с выходом 82% получено соответствующее 5-дихлорметилпроизводное, гидролизованное далее в относительно труднодоступный 1-бензил-4-нитроимидазол-5-карбальдегид (выход 78%).



В 1,2-дизамещенных-4-нитроимидазолах ВНЗ происходит по единственно доступному положению 5 [18, 21].



Реакция ВНЗ является ключевой стадией при синтезе N-7-замещенных пуринов из 1-R-4-нитроимидазолов [35].

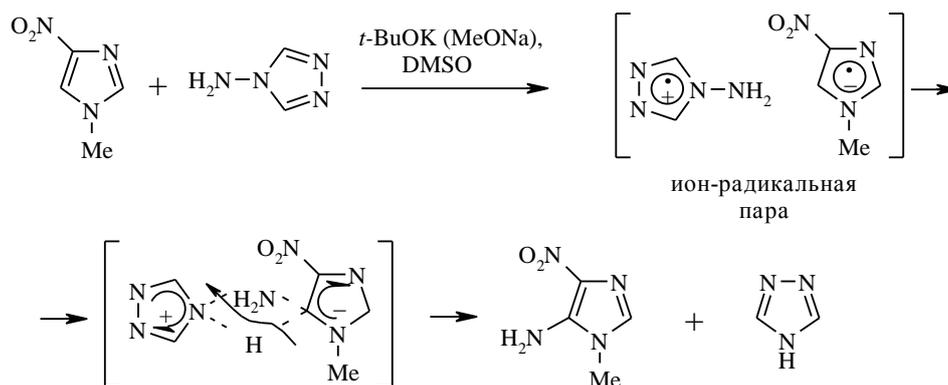


R, R¹, R²: Me, H, Et; CH₂Ph, H, Et; Me, Me, Et; CH₂Ph, Me, Et; CH₂Ph, *n*-Bu, Me

Несмотря на столь широкое применение ВНЗ, его механизм до настоящего времени исследован недостаточно. Отмечено [2] появление сине-фиолетовой окраски реакционной смеси, а при проведении ВНЗ в 1-метил-4-нитроимидазоле под воздействием аминирующих реагентов – иодида 1,1,1-триметилгидразиния и 4-амино-1,2,4-триазола в системе MeONa–ДМСО или *t*-BuOK–ДМСО мы наблюдали появление ярко-синей окраски реакционной смеси, быстро переходящей в красно-коричневую. Это позволило предположить образование в реакции промежуточных ион-радикальных частиц [36, 37], что дало нам основание обратиться к методу ЭПР с целью обнаружения возможных свободнорадикальных частиц при аминировании нитроимидазолов [38]. Действительно, при взаимодействии 1-метил-4-нитроимидазола, 1-метил-4-нитропиразола, а также нитробензола с указанными аминирующими реагентами в спектрах ЭПР зарегистрированы сигналы с хорошо разрешенной сверхтонкой структурой [37]. Характеристики сигналов ЭПР позволяют однозначно отнести их к первичным анион-радикалам субстрата [39], что может свидетельствовать о наличии в реакции одноэлектронного переноса. Квантово-химический расчет анион-радикала 1-метил-4-нитроимидазола методом UHF/6-31G* показал, что наибольшая спиновая плотность сосредоточена в положении 5 имидазольного цикла [38].

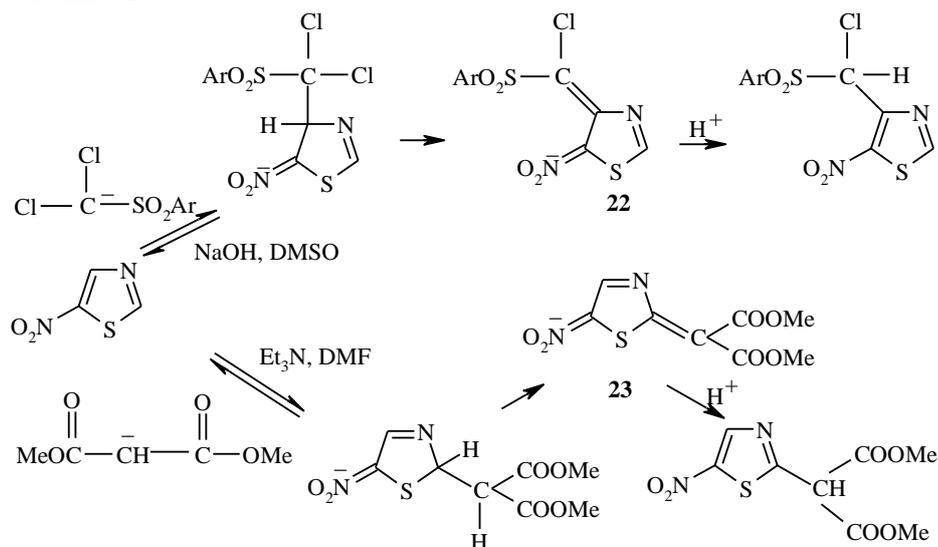
В отсутствие C-аминирования (в случае 2-метил- и 1,2-диметил-4-нитроимидазолов) сигналы ЭПР первичных анион-радикалов не были зарегистрированы, как не зарегистрированы сигналы ЭПР ни в одном из холостых опытов, когда в реакционной смеси отсутствовал хотя бы один из ее компонентов [38].

Полученные результаты могут свидетельствовать о наличии в реакции канала одноэлектронного переноса и, таким образом, викариозное С-аминирование 1-метил-4-нитроимидазола, по-видимому, осуществляется по ион-радикальному механизму. Наиболее вероятным процессом является не передача электрона по цепи [40], а "схлопывание" ион-радикальной пары [41, 42]. Выход "из клетки" в раствор свободных ион-радикалов фиксируется методом ЭПР. Ниже приведена предполагаемая схема взаимодействия 1-метил-4-нитроимидазола с 4-амино-1,2,4-триазолом.



Тиазолы

Реакция ВНЗ в 2-хлор- и 2-бром-5-нитротиазоле происходит по единственно возможному реакционному центру субстрата – атому С₍₄₎ [43]. В то же время в самом 5-нитротиазоле имеется два возможных реакционных центра (С₍₄₎ и С₍₂₎). В этой же работе обнаружено различие в ориентации процесса ВНЗ в зависимости от природы используемого реагента. Так, 5-нитротиазол реагирует с карбанионом дихлорметилсульфона по положению 4, а с карбанионом диметилмалоната – по положению 2.

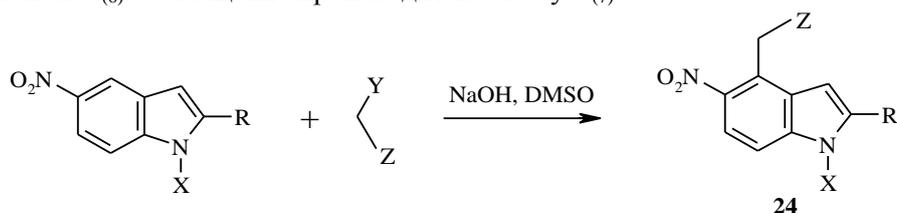


По мнению авторов, столь существенное различие в направлении реакции может быть объяснено на основании концепции кинетического или термодинамического контроля определяющей стадии. В несимметричном 5-нитротриазольном кольце нуклеофильное присоединение по положению 4 должно проходить быстрее. Однако образовавшийся при этом σ^H -аддукт **22** должен быть значительно менее стабильным, чем изомерный ему σ^H -аддукт **23**, образованный по положению 2 [43].

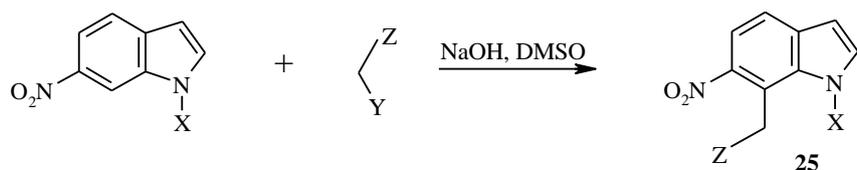
В литературе мы не обнаружили ни одного примера использования как вицинальных, так и симметричных триазолов в качестве субстратов при проведении реакций ВНЗ. Наши собственные попытки вовлечь в такие реакции 1-метил-3-нитро-1,2,4-триазол также оказались безуспешными. Однако недавно появилось сообщение об использовании 1-фенилсульфинилметил-1,2,4-триазола (**11**) в качестве алкилирующего реагента в реакции ВНЗ с 1-метил-4-нитропиразолом [21] (см. выше).

Индолы

Описано несколько примеров ВНЗ в 1- и 1,2-дизамещенных нитроиндолах [14, 18, 28, 44, 45], причем если группа NO_2 находится в положении 5, то заместитель вступает в положение 4, а если эта группа связана с атомом $\text{C}_{(6)}$ – замещение происходит по атому $\text{C}_{(7)}$.

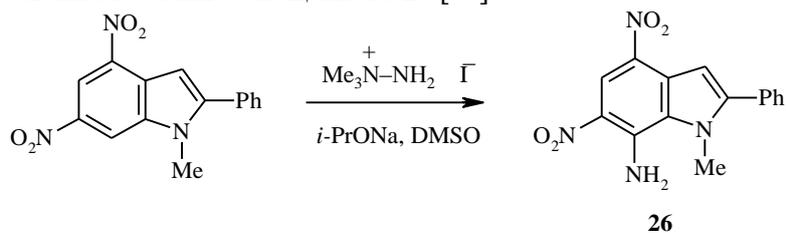


R, X, Y, Z: H, CH_2OMe , Cl, Ts; H, CH_2Ph , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, CN;
H, CH_2Ph , Cl, Ts; Me, Me, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, CN; Me, CH_2Ph , Cl, Ts;
Me, Ts, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, CN; Me, Ts, Cl, Ts. Выходы **24** 70–85%

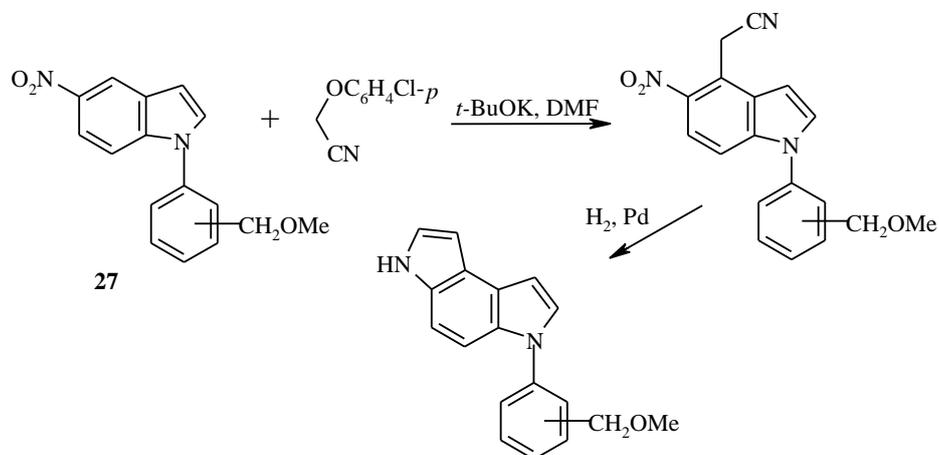


X, Y, Z: Me, Cl, Ts; CH_2OMe , $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, CN; CH_2OMe , Cl, *t*- BuSO_2 ; CH_2Ph , Cl, Ts;
 CH_2OMe , Cl, Ts; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, $\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl-4}$, CN; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, Cl, *t*- BuSO_2 ;
 $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-4}$, Cl, Ts; $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4(\text{OMe})_{2-3,4}$, Cl, Ts. Выходы **25** 70–91%

1-Метил-4,6-динитро-2-фенилиндол и его *para*-диэтиламинопроизводное аминируются иодидом триметилгидразиния исключительно по положению 7 с образованием 7-аминозамещенного **26** [46].

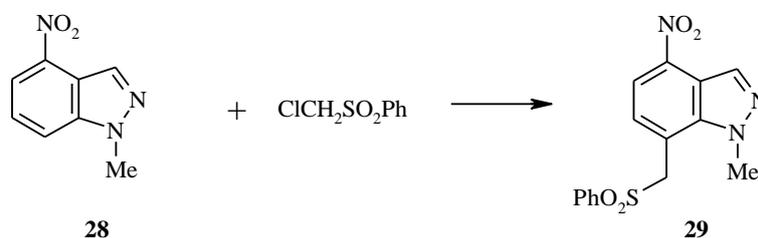


Цианометилирование 1-замещенного 5-нитроиндола **27** посредством реакции ВНЗ является ключевой стадией в получении пирроло[3,2-*e*]индола – исходного гетероциклического фрагмента противоопухолевого антибиотика СС-1065 [45].

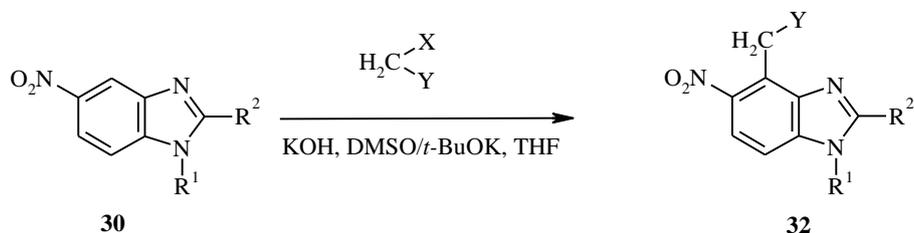


Бензазолы

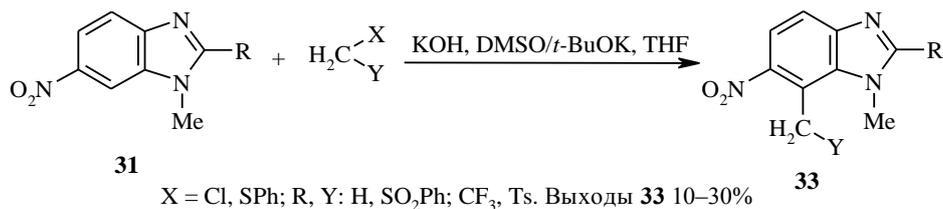
В 4-нитроиндазолах **28**, как и их 6-нитроизомерах, ВНЗ происходит по атому $C_{(7)}$ [47], причем строение продукта реакции **29** уточнено с помощью рентгеноструктурного анализа [48].



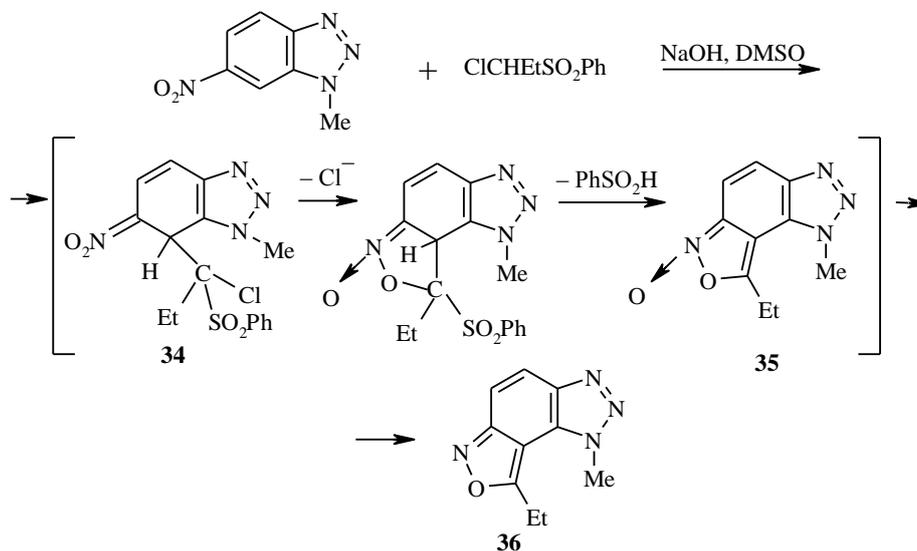
1-Замещенные-5-нитробензимидазолы [18, 49], как и их 6-нитроизомеры **31** [49], вступают в реакцию ВНЗ, хотя при этом отмечается, что их реакционная способность несколько понижена по сравнению с нитроиндазолами.



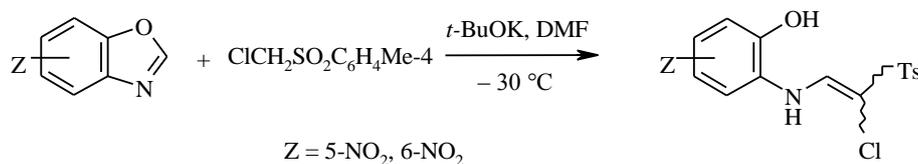
X = Cl, SPh; R¹, R², Y: H, CF₃, SO₂Ph; H, CF₃, CN. Выходы **32** 15–20%



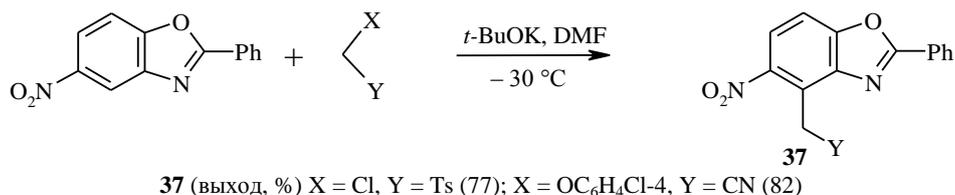
Нитропроизводные бензотриазолов проявляют некоторые особенности в реакции ВНЗ. Заместитель занимает как *орто*-, так и *пара*-положение [50] или исключительно *орто*-положение по отношению к нитрогруппе [21]. Предполагается, что из 1-метил-6-нитробензотриазола и α -хлорпропилфенилсульфона получается σ^H -аддукт **34**, который затем подвергается внутримолекулярной циклизации с образованием 8-этил-1-метилизоксазоло[4,3-*e*]бензотриазол-6-оксида (**35**). При пропускании реакционной смеси через силикагель с выходом 14% удалось выделить 8-этил-1-метилизоксазоло[4,3-*e*]бензотриазол (**36**) [50].



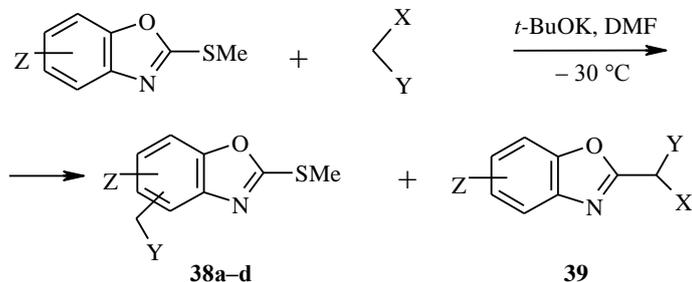
Не замещенные в положении 2 бензоксазол [51], а также его 5- или 6-нитропроизводные [52] реагируют в условиях ВНЗ с раскрытием бензоксазольного цикла.



Если у субстрата положение 2 заблокировано фенильным заместителем, то бициклическая система сохраняется и реакция протекает по положению 7.

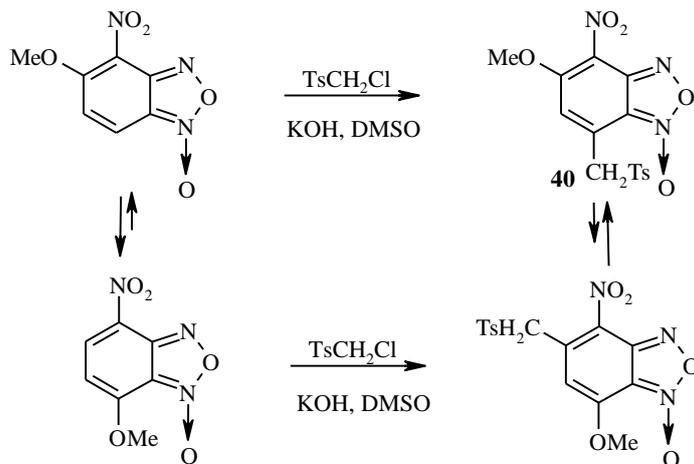


2-Метилтио-5-нитробензоксазол и его 6-нитроизомер образуют продукты замещения как по фениленовому (**38**), так и по оксазольному (**39**) циклам. Интересно отметить, что в 2-метилтио-5-нитробензоксазолах ВНЗ происходит по атому C₍₄₎, а у 6-нитроизомеров – по атому C₍₇₎ [52].



Z = 5-NO₂, 6-NO₂; X = Cl, OC₆H₄Cl-4; Y = Ts, CN;
 CH₂Y, выход **38**, %: 4-CH₂Ts, 23; 4-CH₂CN, 63; 7-CH₂Ts, 23; 7-CH₂CN, 60

4-Нитробензофуросан, а также его 5- и 7-метоксипроизводные взаимодействуют по механизму ВНЗ с хлорметилфенилсульфоном, *para*-толилхлорметилсульфоном и некоторыми другими производными в суперосновной среде по положениям 5 или 7. Во всех случаях в качестве конечных продуктов образуются более стабильные 7-изомеры (**40**) вследствие перегруппировки по Болтону–Катрицкому [53].



Триазоло- и тетразолопиридазины подвергаются ВНЗ водорода по атому C₍₈₎, причем кристаллическая структура продуктов реакции доказана с помощью рентгеноструктурного анализа [54].

Как следует из приведенного материала, ВНЗ водорода в активированных гетероциклических соединениях являются удобным, а в некоторых случаях и единственным методом введения различных функциональных групп и заместителей в активированные гетероциклические системы. Так, ВНЗ является ключевой стадией в синтезе пуриновых оснований из коммерчески доступных нитроимидазолов. Можно с уверенностью утверждать, что реакция ВНЗ водорода в ближайшее время займет

достойное место в синтетическом арсенале исследователей и углубит наши представления о тонких процессах, протекающих при синтезе органических соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. Golinski, M. Makosza, *Tetrahedron Lett.*, **37**, 3495 (1978).
2. М. Макоша, *Успехи химии*, **58**, 1298 (1989).
3. М. Макоша, *Изв. АН, Сер. хим.*, **3**, 531 (1996).
4. P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *Intern. Symp. on Energetic Material Technology*, Phoenix, 1995, 6 [preprint UCRL-121967].
5. P. F. Pagoria, R. D. Schmidt, A. R. Mitchell, *Nat. Amer. Chem. Soc. Meet.*, Orleans, 1996, 1 [preprint UCRL-JC-122488].
6. P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, L. E. Fried, *Lawrence*, Livermore National Laboratory, 1997, 1 [preprint UCRL-ID-125792].
7. P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, L. E. Fried, *Chemistry & Materials Science Progress Report; Summary of Selected Research and Development Topics*, Univ. of California, Livermore, 1997, 28 [preprint UCID-20622-97].
8. В. Н. Князев, В. Н. Дрозд, *ЖОрХ*, **31**, 3 (1995).
9. M. Makosza, J. Winiarski, *Acc. Chem. Res.*, **20**, 289 (1987).
10. М. Макоша, в кн. *Современные направления в органическом синтезе*, Мир, Москва, 1986, 518.
11. M. Makosza, *Polish J. Chem.*, **66**, 3 (1992).
12. M. Makosza, K. Wojciechowski, *Lieb. Ann. Rec.*, 1805 (1997).
13. M. Makosza, *Synthesis*, 103 (1991).
14. M. Makosza, K. Wojciechowski, *Heterocycles*, **54**, 445 (2001).
15. M. Makosza, E. Slomka, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **32**, 69 (1984).
16. E. Kwast, M. Makosza, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 121 (1990).
17. M. Makosza, E. Kwast, *Tetrahedron*, **51**, 8339 (1995).
18. M. K. Bernard, *Polish. J. Chem.*, **71**, 1413 (1997).
19. P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, L. E. Fried, *Chemistry & Materials Science Progress Report, Weapons Research and Development and Laboratory Directed Research and Development*, Univ. of California, Livermore, 1997, 7 [UCID-20622-96].
20. M. K. Bernard, M. Makosza, B. Szafran, U. Wrzecziono, *Lieb. Ann. Chem.*, **6**, 545 (1989).
21. M. K. Bernard, *Tetrahedron*, **56**, 7273 (2000).
22. В. А. Лопырев, В. Н. Елохина, О. В. Крылова, А. С. Нахманович, Л. И. Ларина, М. С. Сорокин, А. И. Вокин, *XTC*, 1254 (1999).
23. В. Н. Елохина, О. В. Крылова, Л. И. Ларина, А. С. Нахманович, М. С. Сорокин, К. А. Волкова, В. А. Лопырев, *XTC*, 551 (2000).
24. P. F. Pagoria, A. R. Mitchell, R. D. Schmidt, *J. Org. Chem.*, **61**, 2934 (1996).
25. A. R. Katritzky, K. S. Laurenso, *J. Org. Chem.*, **51**, 5039 (1986).
26. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. Y. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *GAUSSIAN 98, Revision A.6*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
27. M. Makosza, E. Kwast, *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, **35**, 287 (1987).
28. M. Makosza, M. Bialecki, *J. Org. Chem.*, **63**, 4878 (1998).
29. J. Suwinski, K. Swierczek, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 7941 (1992).
30. J. Suwinski, K. Swierczek, *Tetrahedron*, **49**, 5339 (1993).
31. J. Suwinski, W. Pawlus, E. Salwinska, K. Swierczek, *Heterocycles*, **37**, 1511 (1994).

32. J. Suwinski, K. Swierczek, *XTC*, 1214 (1996).
33. M. Makosza, Z. Owczarczyk, *J. Org. Chem.*, **54**, 5094 (1989).
34. S. Ostrowski, *Polish J. Chem.*, **68**, 2237 (1994).
35. S. Ostrowski, *Molecules*, **4**, 287 (1999).
36. M. Makosza, in *Intern. Conf. Reaction Mechanisms and Organic Intermediates*, Saint-Petersburg, Russia, June 11–14, 2001, 69.
37. O. V. Donskaya, V. N. Elokhina, T. I. Vakul'skaya, A. V. Vokin, L. I. Larina, V. A. Lopyrev, in *Intern. Conf. Reaction Mechanisms and Organic Intermediates*, Saint-Petersburg, Russia, June 11–14, 2001, 96.
38. O. V. Donskaya, V. N. Elokhina, T. I. Vakul'skaya, A. V. Vokin, L. I. Larina, V. A. Lopyrev, *Mendeleev Commun.*, in press.
39. Т. И. Вакульская, Л. И. Ларина, О. Б. Нефедова, Л. П. Петухов, М. Г. Воронков, В. А. Лопырев, *XTC*, 1398 (1979).
40. D. H. R. Barton, S. Greneur, W. B. Motherwell, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1601 (1983).
41. О. Ю. Охлобыстин, *Перенос электрона в органических реакциях*, Изд-во Рост. ун-та, Ростов, 1974.
42. З. В. Тодрес, *Ион-радикалы в органическом синтезе*, Химия, Москва, 1986.
43. M. Makosza, A. Rydz, Z. Wrobel, *Polish J. Chem.*, **69**, 918 (1995).
44. K. Wojciechowski, M. Makosza, *Synthesis*, **2**, 106 (1989).
45. D. L. Boger, D. S. Johnson, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **35**, 1439 (1996).
46. V. V. Rozhkov, A. M. Kuvshinov, S. A. Shevelev, *Heterocycl. Commun.*, **6**, 525 (2000).
47. J. Dudzinska-Uzarewicz, U. Wrzeciono, A. Frankiewicz, E. Linkowska, T. Kohler, P. Nuhn, *Pharmazie*, **43**, 611 (1988).
48. A. Gzella, U. Wrzeciono, J. Dudzinska-Uzarewicz, T. Borowiak, *Acta crystallogr.*, **45**, 642 (1989).
49. M. K. Bernard, *Polish J. Chem.*, **69**, 1120 (1995).
50. M. K. Bernard, C. Szoja, U. Wrzeciono, *Lieb. Ann. Chem.*, 755 (1990).
51. M. Makosza, J. Golinski, A. Rykowski, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 3277 (1983).
52. M. Makosza, J. Stalewski, *Tetrahedron*, **51**, 7277 (1995).
53. S. Ostrowski, K. Wojciechowski, *Can. J. Chem.*, **68**, 2239 (1990).
54. A. A. Katrusiak, S. Baloniak, A. S. Katrusiak, *Polish J. Chem.*, **70**, 1279 (1996).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033, Россия
e-mail: admin@irioch.irk.ru

Поступило в редакцию 28.06.2001
После доработки 27.08.2001