

А. С. Фисюк, М. А. Воронцова

## 4Н-1,3-ОКСАЗИНЫ И N-3-ОКСОАЛКИЛАМИДЫ: МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА

(ОБЗОР)

Обобщены данные по методам синтеза и свойствам N-3-оксоалкиламидов и 4Н-1,3-оксазинов, не содержащих функциональных групп в гетероцикле.

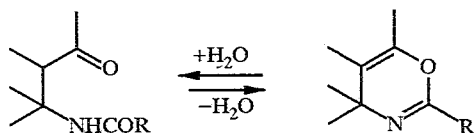
В первых работах в области химии 4Н-1,3-оксазинов, появившихся в конце прошлого столетия [1, 2], в качестве предшественников 4Н-1,3-оксазинов были использованы N-3-оксоалкиламиды. Развитие химии моноциклических производных 1,3-оксазина в последние три десятилетия связано с высокой биологической активностью, обнаруженной у некоторых функциональных производных 1,3-оксазинов, а также с возможностью их использования для синтеза других практически полезных соединений. Накопленный за эти годы экспериментальный материал обобщен в нескольких обзорах [3—7]. Однако имеющиеся сведения о методах синтеза, строения и свойствах 4Н-1,3-оксазинов не систематизированы, а иногда и просто противоречивы. В то же время известно, что эти соединения и продукты их гидролиза — N-3-оксоалкиламиды широко используются в синтезе гетероциклов и биологически активных веществ. Недавно опубликованный по этой теме обзор [8] посвящен в основном оксопроизводным 4Н-1,3-оксазинов. Экспериментальный материал по химии N-3-оксоалкиламидов, накопленный с прошлого столетия, не обобщался. Лишь в ряде обзорных работ, посвященных отдельным синтетическим методам, приводятся сведения об их синтезе [9—13].

Целью настоящего обзора является обобщение опубликованных до 1996 г. данных по химии ненасыщенных 4Н-1,3-оксазинов, не имеющих функциональных групп в гетероцикле, а также продуктов их гидролиза — N-3-оксоалкиламидов. Литературные данные о двух классах соединений объединены в одной работе по следующим причинам.

1. Для N-3-оксоалкиламидов и 4Н-1,3-оксазинов существует много общих методов получения, которые в зависимости от структуры реагентов или способа выделения продуктов реакции могут приводить к одним либо другим соединениям.

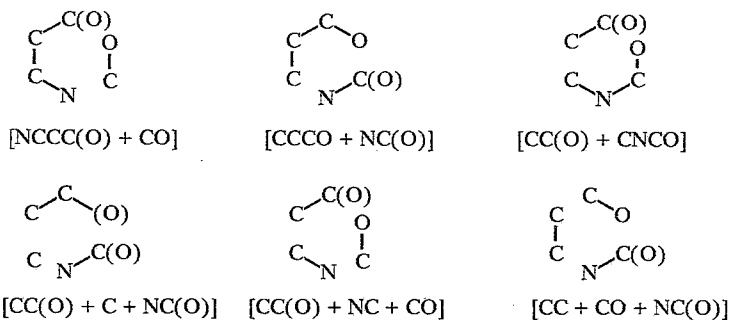
2. Поскольку 4Н-1,3-оксазины и N-3-оксоалкиламиды используются для синтеза друг друга, полезно знать их специфические методы получения.

3. В синтезе одних и тех же соединений могут быть использованы как N-3-оксоалкиламиды, так и 4Н-1,3-оксазины.



Разделение материала для рассматриваемых классов соединений по структурному признаку приведет к потере полезной информации для каждого из них.

Способы получения обсуждаемых соединений мы разделили на шесть типов, соответствующих шести формальным схемам.

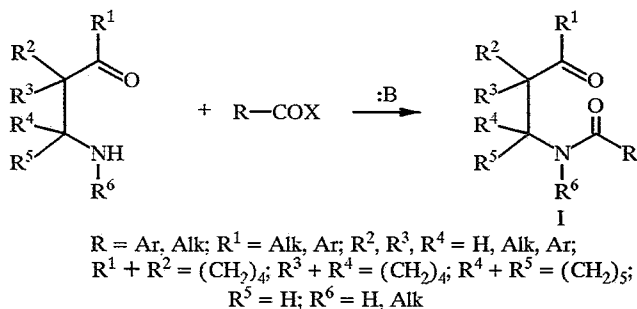


Формальные схемы отвечают числу и типу атомов исходных фрагментов, входящих в состав будущей цепи N-3-оксоалкиламида. Приводимые в скобках атомы кислорода могут присутствовать в молекуле исходного соединения или появиться позднее в результате превращения интермедиатов либо вследствие гидролиза 4Н-1,3-оксазинов.

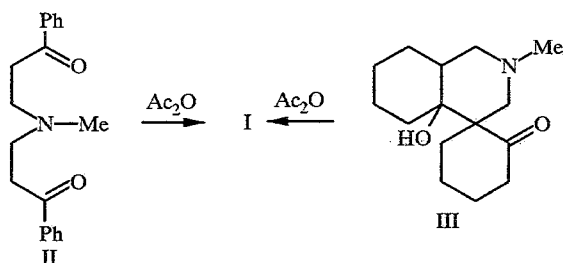
## 1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ 4Н-1,3-ОКСАЗИНОВ И N-3-ОКСОАЛКИЛАМИДОВ

### 1.1. Методы получения [NCCC(O) + CO]

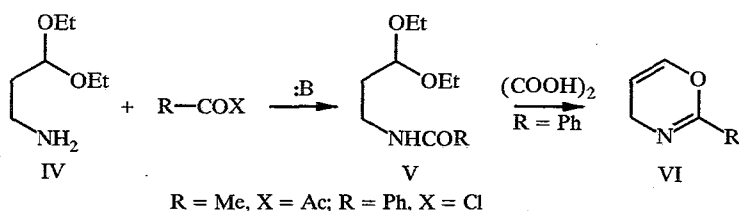
Ацилирование 1,3-аминокетонов или их солей в присутствии оснований ангидридами или галогенангидридами карбоновых кислот — один из методов синтеза N-3-оксоалкиламида I, с успехом применяемый и в настоящее время [2, 14—17].



Для получения N-метилзамещенных N-3-оксоалкиламида используются продукты конденсации первичных аминов в условиях реакции Манниха II, III [18, 19].



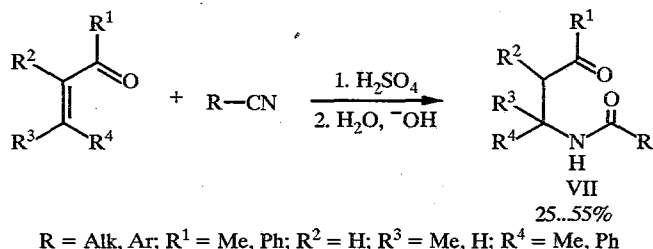
Ацилированием 1,3-аминоацетала IV получены амидоацетали V, которые могут быть гидролизованы до соответствующих N-3-оксоалкилами-дов [20] либо под действием щавелевой кислоты превращены в оксазины VI [1]:



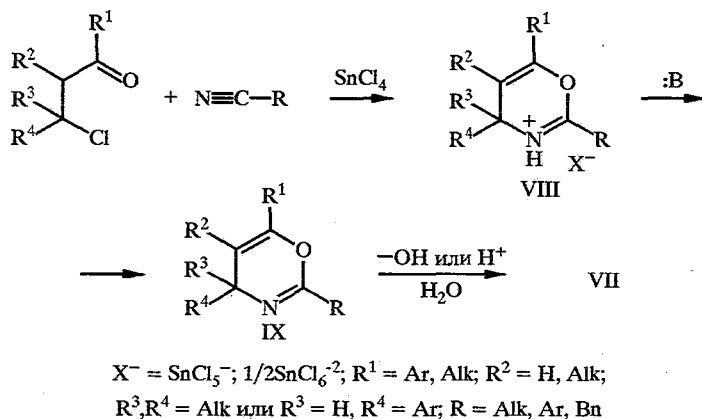
Несмотря на то, что N-3-оксоалкилами-ды этим методом могут быть получены с удовлетворительными выходами, низкая устойчивость многих исходных 1,3-аминокарбонильных соединений существенно ограничивают его возможности.

## 1.2. Методы получения [CCCO + NC(O)]

О взаимодействии  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов с нитрилами в присутствии кислот сообщалось в работах Риттера [21] и в более поздних исследованиях [22, 23]. Показано, что под действием серной кислоты и последующей обработки реакционной смеси водным раствором щелочи окись мезитила и фенилвинилкетон с нитрилами образуют N-3-оксоалкилами-ды VII.

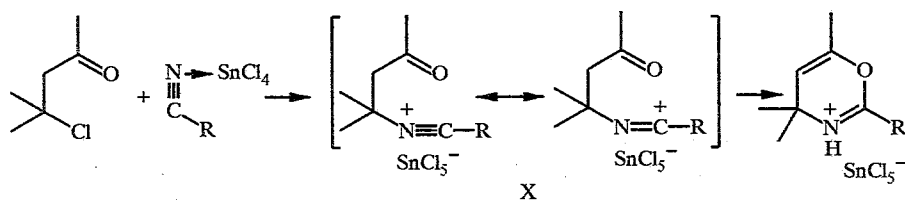


Более высокие выходы достигаются при взаимодействии 1,3-хлоркетонов с нитрилами в присутствии четыреххлористого олова. В этом случае, в зависимости от способа обработки реакционной смеси, могут быть выделены 4Н-1,3-оксазины IX, их соли VIII или N-3-оксоалкилами-ды VII [16, 24—27].

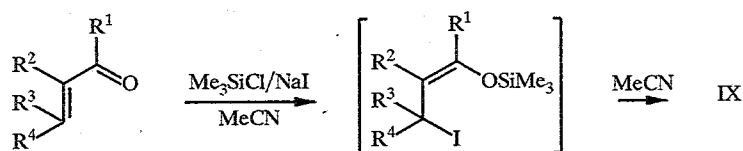


Взаимодействие нитрилов с 1,3-хлоркетонами, как и в случае реакции Риттера, протекает через стадию образования ациклического интермедиата X [23, 24], поэтому возможность присоединения нитрилов к 1,3-хлоркето-

нам, как и к  $\alpha,\beta$ -непредельным кетонам, должна зависеть от способности субстрата образовывать устойчивый карбокатион. Это хорошо согласуется с тем, что рассматриваемые в данном разделе синтетические методы дают хорошие результаты только при получении 4Н-1,3-оксазинов, содержащих в положении 4 гетероцикла две алкильные группы либо арильный заместитель.

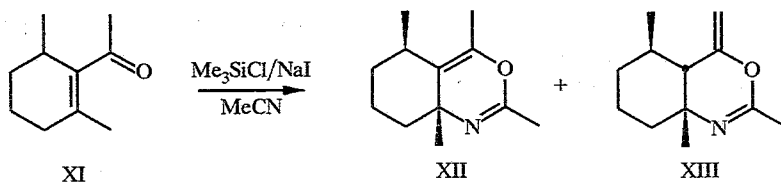


4Н-1,3-Оксазины легко подвергаются гидролизу. При их выделении из солей в качестве примесей часто образуются N-3-оксоалкиламиды. Этого недостатка лишен метод синтеза 4Н-1,3-оксазинов на основе  $\alpha,\beta$ -непредельных кетонов, нитрилов и триметилиодсилана [28], генерируемого в реакционной среде из  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$  и NaI. Как правило, метод позволяет получать практически чистые 4Н-1,3-оксазины с выходами 60...90%.

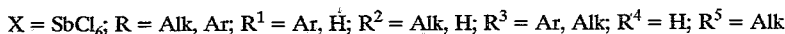
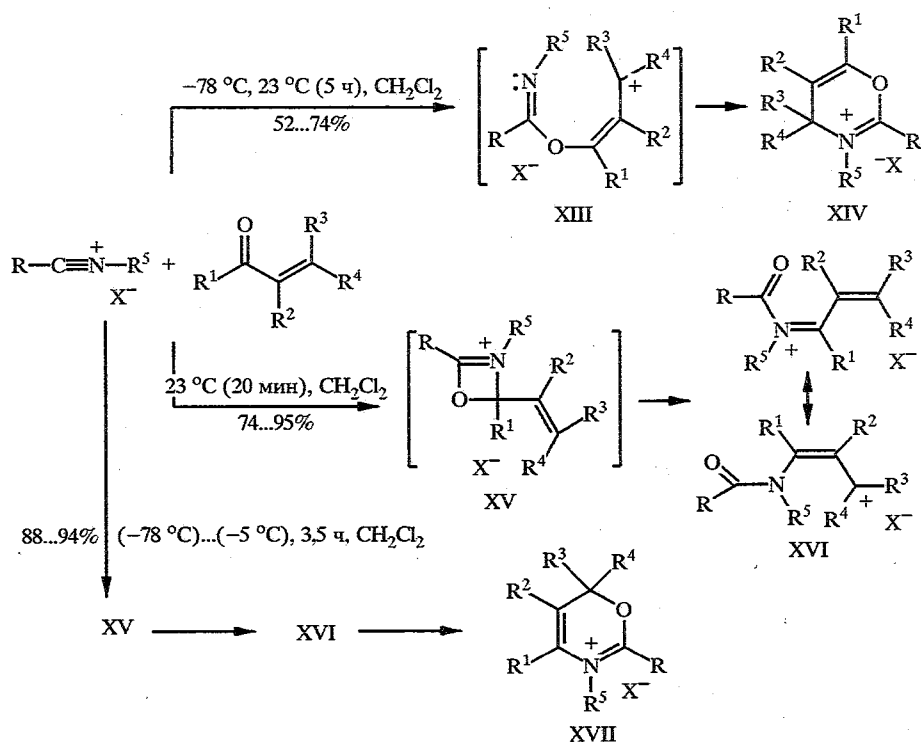


R = Me; R<sup>1</sup> = Alk, R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = Alk, R<sup>4</sup> = Alk, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup>, R<sup>2</sup> + R<sup>3</sup> = циклоалкил

Однако в случае  $\alpha,\beta$ -непредельного кетона XI была выделена смесь изомерных оксазинов XII и XIII в соотношении 1 : 5 соответственно.



N-Алкилгексахлорантимолаты нитриля вступают в реакцию с непредельными альдегидами и кетонами [29, 30]. Взаимодействие солей нитриля с халконом приводит к гексахлорантимолатам N-алкил-4Н-1,3-оксазиния XIV, а с кротоновым альдегидом и (E)-2-метил-2-бутеналем к солям 6Н-1,3-оксазиния XV. Эти результаты трудно объяснить, если предположить, что реакция протекает по согласованному механизму Дильса—Альдера как полярное  $[4 + 2^+]$ -циклоприсоединение. Авторы работы [29] считают более вероятным образование на первой стадии интермедиата XIII либо протекание согласованного  $[2 + 2^+]$ -циклоприсоединения карбонильной группы и тройной связи катиона нитриля с образованием интермедиата XV. Раскрытие четырехчленного цикла соединения XV может приводить к промежуточным соединениям XVI или XIII. Катион XIII может циклизироваться в соль 4Н-1,3-оксазиния XIV, а соединение XVI — в соль 6Н-1,3-оксазиния. В то же время, N-ацилиминиевые соли XVI достаточно стабильны и в ряде случаев могут быть выделены.



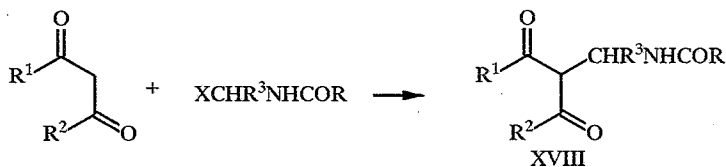
Эти выводы, однако, не являются окончательными и авторы работы [29] не исключают возможности того, что соли 4H-1,3-оксазина XIV являются продуктом перегруппировки изомерных им соединений XVII.

### 1.3. Методы получения [CC(O) + CNCO], [CC(O) + C + NC(O)], [CC(O) + NC + CO]

К обсуждаемому типу построения N-3-оксоалкиламидов и 4H-1,3-оксазинов относятся реакции амидоалкилирования. В качестве субстратов в этих реакциях используются карбонильные соединения, простые и сложные эфиры енолов, силиленоловые эфиры, енамины, алкины. В зависимости от типа активности субстрата применяются амидоалкилирующие реагенты с общей формулой RCON(R<sup>1</sup>)CH(R<sup>2</sup>)X, где X = Hal, OH, OAlk, OCOAlk, NHCOAlk, NHCOAr, NAlk<sub>2</sub>, NAlk<sub>3</sub><sup>+</sup>, бензотриазолил. Заместитель R<sup>1</sup> может быть водородом или алкилом, а R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> могут быть связаны в цикл. Амидоалкилирующие реагенты получают предварительно или непосредственно в реакционной среде, например, из амида и альдегида или имида и галогенангидрида карбоновой кислоты. Если предыдущая группа методов [CCSO + NC(O)] применяется для построения 4H-1,3-оксазинов, содержащих в положении 4 гетероцикла (или в β-положении от карбонила N-3-оксоалкиламидов) две алкильные группы или арил, то методом амидоалкилирования, как правило, получают 4H-1,3-оксазины и N-3-оксоалкиламиды, содержащие в этих положениях атомы водорода либо один алкильный или арильный заместитель. Это связано с доступностью амидоалкилирующих реагентов. Реакциям α-амидоалкилирования посвящен ряд обзоров Цаугга [9—12].

### 1.3.1. Амидоалкилирование карбонильных соединений

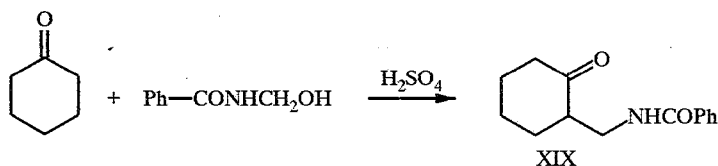
Одно из первых сообщений о получении *N*-3-оксоалкиламидов этим методом относится к 1930 г. В работах [31—33] описано амидометилирование 1,3-дикетонов и циклических 1,3-дикетонов *N*-гидроксиметилбензамидом в серной кислоте. Амидоалкилирование циклогександиона и ацетоуксусного эфира протекает также в уксусном ангидриде под действием бензилиденбисбензамида и -бисацетамидов [33, 34] с образованием *N*-3-оксоалкиламидов XVIII с низкими и умеренными выходами.



X = OH, NHCOR;

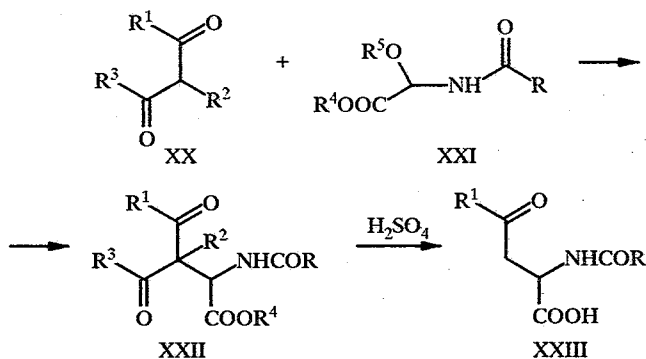
R = Me, Ar; R<sup>1</sup> = Me, Ph; R<sup>2</sup> = Ph, CO<sub>2</sub>Et; R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; R<sup>3</sup> = H, Ar

Циклогексанон в серной кислоте с метилолбензамидом образует 2-оксо-1-фенилкарбоксамидометилциклогексан (XIX) с выходом 70...80% [35].



В качестве амидоалкилирующих агентов в концентрированной серной кислоте можно использовать не только α-гидроксиалкиламиды. В этом случае реакционная способность амидоалкилирующих агентов определяется относительной электрофильностью образующихся из них карбокатионов [9], а природа уходящей группы несущественна. Поэтому выбирается самый доступный амидоалкилирующий агент, как правило α-гидроксиалкиламид.

Под действием сильных кислот α-гидроксигипсуровая кислота XXI вступает в реакцию с β-кетоэфирами и β-дикетонами XX [36, 37]. В концентрированной серной кислоте первичные продукты амидоалкилирования β-кетоэфиров XXII (R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H) превращаются в *N*-3-оксоалкиламиды XXIII. Однако в метансульфоновой кислоте, в смеси 10% серная кислота—уксусная кислота или под действием трехфтористого бора в CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> реакция приводит к соединениям XXII с выходами 40...90%. *N*-3-Оксоалкиламиды XXI (R<sup>4</sup> = Me, R<sup>2</sup> = H или Me) были получены также действием метилового эфира метоксигипсуровой кислоты XXI на соединения XX в трифторуксусной кислоте или в инертном растворителе в присутствии трехфтористого бора с выходами 40...80%.

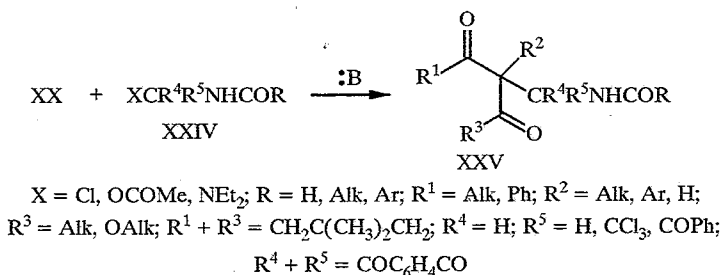


R = Ph; R<sup>1</sup> = Me, Ph; R<sup>2</sup> = H, Me; R<sup>3</sup> = Me, Ph, COOEt, COOMe;

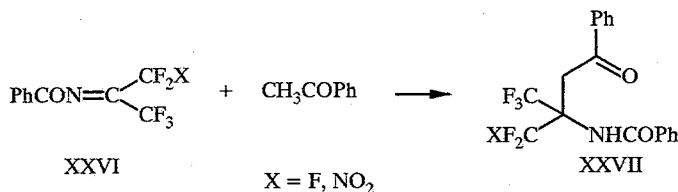
R<sup>5</sup> = R<sup>4</sup> = H, Me

Проведение амидоалкилирования в серной кислоте ограничено побочными реакциями, в которые вступают алифатические соединения в среде сильных кислот. Известно, что при реакции *N*-метилбензамида с циклогександионом-1,3 получают амидометилованный дикетон со следующими выходами: в концентрированной серной кислоте — 36%, в спиртовом растворе хлористого водорода — 20%, в уксусной кислоте в присутствии хлористого цинка — 40% и в уксусной кислоте в присутствии эфира трифтористого бора — 65% [9, 33].

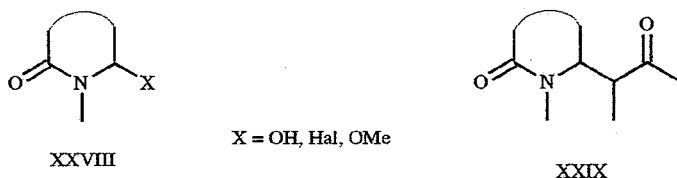
В ряде случаев достигаются хорошие результаты при проведении амидоалкилирования в основных средах. Например, 1-фенилкарбоксамидометил-1*H*-1,2,3-бензотриазол (PhCONHCH<sub>2</sub>Bt, Bt = бензотриазолил) при взаимодействии с литиевым енолятом циклогексанона в мольном соотношении 1 : 2,1 с выходом 85% образует *N*-3-оксоалкиламид XIX [38]. Амидоалкилированием β-дикетонов [32], циклических 1,3-дикетонов [39, 40], β-кетозэфиров [32, 41, 42—44] *N*-α-хлоралкиламидами XXIV (X = Cl) [32, 39, 43], *N*-α-ацетоксипалкиламидами XXIV (X = OCOMe) [42] и *N*-(диалкиламинометил)амидами XXIV (X = NEt<sub>2</sub>) [41] были получены соединения XXV. В качестве оснований использовались алколяты щелочных металлов, гидрид натрия, триэтиламин, едкий натр. Выходы *N*-3-оксоалкиламидов XXV изменяются в широких пределах. Использование эквимольных количеств енолята по отношению к амидоалкилирующему реагенту приводит к образованию значительного количества продуктов бисамидоалкилирования [38, 44].



*N*-α-Хлоралкиламиды при взаимодействии с основаниями могут превращаться в *N*-ацилимины, которые также являются неплохими амидоалкилирующими реагентами. Например, бензоилимины XXVI при нагревании с ацетофеноном без катализатора [45] образуют соединения XXVII.



Амидоалкилированием кетонов, ацетилацетона, циклических 1,3-дикетонов, ацетоуксусного эфира и его *S*-алкилированных производных гетероциклическими реагентами, имеющими строение XXVIII, были получены *N*-3-оксоалкиламиды общей формулы XXIX [46—49].

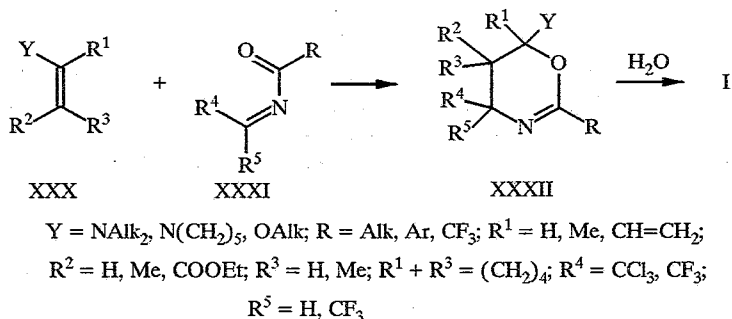


Амидоалкилирующие реагенты могут быть получены непосредственно в реакционной среде из альдегидов, амидов или нитрилов [11], поэтому амидоалкилирование можно осуществить как трехкомпонентную конденсацию. Конденсация ацетоуксусного эфира или ацетилацетона с ароматическими или алифатическими альдегидами и ацетонитрилом в присутствии ацетилхлорида и каталитических количеств  $\text{CoCl}_2$  позволила получить N-3-оксоалкилацетамиды XXV ( $\text{R} = \text{R}^1 = \text{Me}$ ;  $\text{R}^2 = \text{R}^5 = \text{H}$ ;  $\text{R}^3 = \text{Me}$ ,  $\text{OMe}$ ;  $\text{R}^4 = \text{Alk}$ ,  $\text{Ar}$ ) [50] с хорошими выходами.

### 1.3.2. Амидоалкилирование эфиров енолов и енаминов

Электроноизбыточные олефины, такие, как енамины, силиленоловые эфиры, простые и сложные эфиры енолов, легко вступают в реакцию амидоалкилирования.

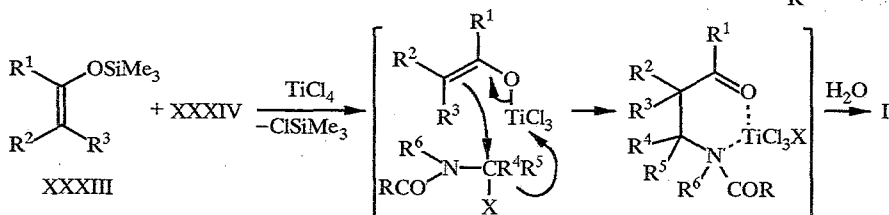
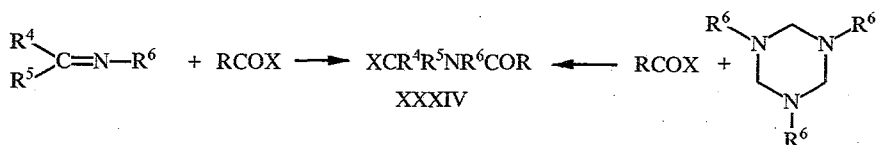
Взаимодействием виниловых эфиров [45, 51], 2-метоксипутадиена [52] и енаминов [10, 53] XXX с электрофильными N-ацилиминами XXXI были получены оксазины XXXII, а их последующий гидролиз привел к N-3-оксоалкиламидам I. Как правило, выходы соединений XXXII и I достаточно высоки. Ацилимины XXXI могут быть получены предварительно либо в реакционной среде из соответствующего N- $\alpha$ -галогеналкиламида и триэтиламина. На протекание реакции существенное влияние оказывает электронная природа как реагента, так и субстрата. В работе [10] отмечалось, что амидоалкилирование енамина XXX ( $\text{Y} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{Me}$ ) менее электрофильным ацетилимином XXXI ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^5 = \text{Ph}$ ), а также менее нуклеофильного фенилацетиленом и циклогексанона соединением XXXI ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^5 = \text{CCl}_3$ ), не происходит. Взаимодействие енамина ацетоуксусного эфира XXX ( $\text{Y} = \text{NMe}_2$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CO}_2\text{Et}$ ,  $\text{R}^3 = \text{H}$ ) с N- $\alpha$ -хлорметилтрифторацетамидом, с последующим гидролизом реакционной смеси, приводит к образованию N-3-оксоалкиламида XXV ( $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = \text{OEt}$ ) [54].



Винилацетат и N- $\alpha$ -алкокси-, N- $\alpha$ -галогеналкиламида XXIV ( $\text{X} = \text{OMe}$ ,  $\text{Cl}$ ;  $\text{R} = \text{Ph}$ ;  $\text{R}^4 = \text{H}$ ;  $\text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{COOMe}$ ) в присутствии кислот Льюиса [20, 55] также образуют оксазины XXXII ( $\text{Y} = \text{OCOMe}$ ,  $\text{R} = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^5 = \text{H}$ ,  $\text{COOMe}$ ). Выходы соединений XXXII достигают 80%.

В отличие от алкилвиниловых эфиров, енаминов и винилацетата амидоалкилирование силиленоловых эфиров XXXIII сразу же приводит к N-3-оксоалкиламидам I. N- $\alpha$ -Хлоралкиламида XXXIV, используемые в качестве амидоалкилирующих реагентов, получают, как правило, в реакционной среде [56, 57] из 1,3,5-триалкилгексагидро-1,3,5-триамина или имина и ацилхлорида. В качестве амидоалкилирующих реагентов могут применяться N- $\alpha$ -метоксиалкиламида ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^4 = \text{H}$ ,  $\text{R}^5 + \text{R}^6 = (\text{CH}_2)_3$ ,  $\text{X} = \text{OMe}$ ) [58]. Реакцию проводят в присутствии кислот Льюиса, обычно хлорида титана (IV) [12].

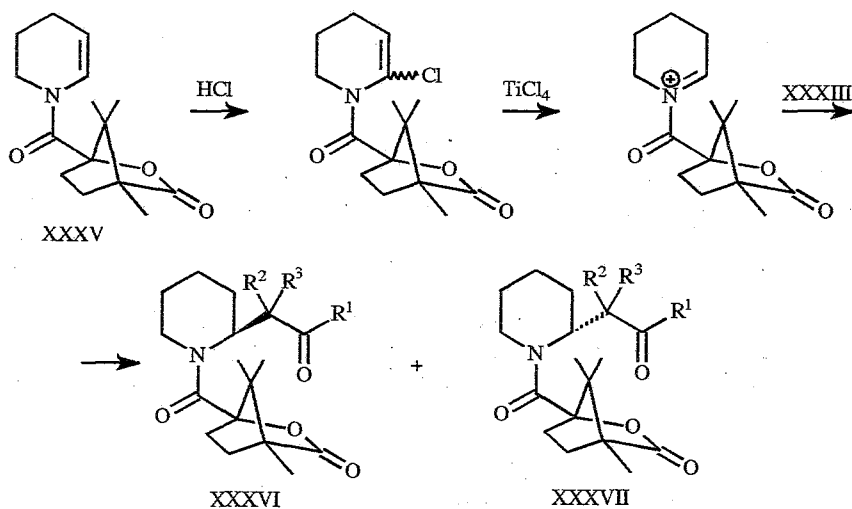




R = Alk, Ar; R<sup>1</sup> = H, Alk, Ar; R<sup>2</sup> = H, Alk; R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = циклоалкил;  
 R<sup>3</sup> = H, Alk; R<sup>4</sup> = H, Alk; R<sup>5</sup> = H; R<sup>6</sup> = Alk; R<sup>5</sup> + R<sup>6</sup> = циклоалкил

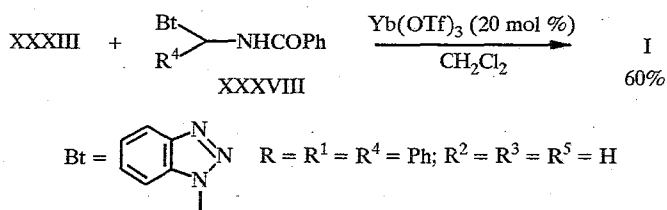
Амидоалкилирование силиленоловых эфиров является достаточно универсальным методом. С его помощью были получены не только алкилзамещенные, но и анелированные карбоциклами N-3-оксоалкилами-ды [56, 58, 59].

Взаимодействием ациленамина XXXV с силиленоловыми эфирами XXXIII [59] удалось осуществить энантиоселективный синтез α-замещенных пиперидинов XXXVI и XXXVII с высокой оптической чистотой изомера XXXVI (87,6%, R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = Ph).



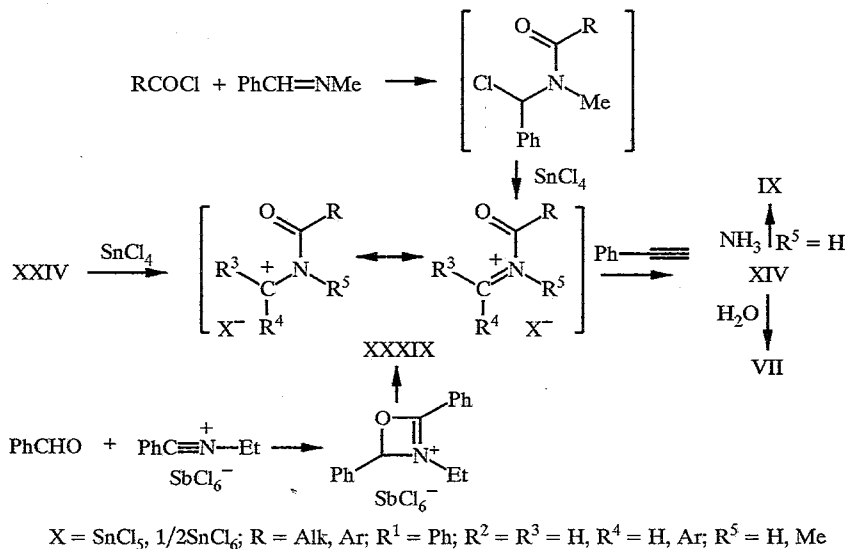
R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = H, Me; R<sup>1</sup> = Ph, *t*-Bu

Недавно было показано [60], что N-(α-амидоалкил)бензотриазолы XXXVIII реагируют с силиленоловыми эфирами в мягких условиях в присутствии трифлата иттербия.



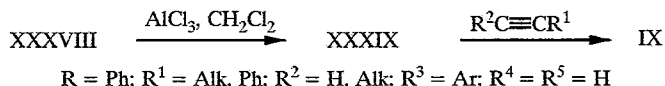
### 1.3.3. Амидоалкилирование ацетиленов

Фенилацетилен вступает в реакцию с N- $\alpha$ -хлоралкиламидами [26] в присутствии четыреххлористого олова образуя 1,3-оксазиниевые соли XIV. Реакция протекает как полярное [4<sup>+</sup> + 2]циклоприсоединение катиона XXXIX к алкину [61].



Для получения N-алкилзамещенных солей 4Н-1,3-оксазиния XIII в качестве амидоалкилирующего средства может использоваться смесь имина и хлорангидрида карбоновой кислоты [62] или нитрилевой соли и альдегида [30]. Обработка соединений XIV основаниями приводит к 4Н-1,3-оксазинам (R = H) IX [25, 26], а их гидролиз — к N-3-оксоалкиламидам VII [25].

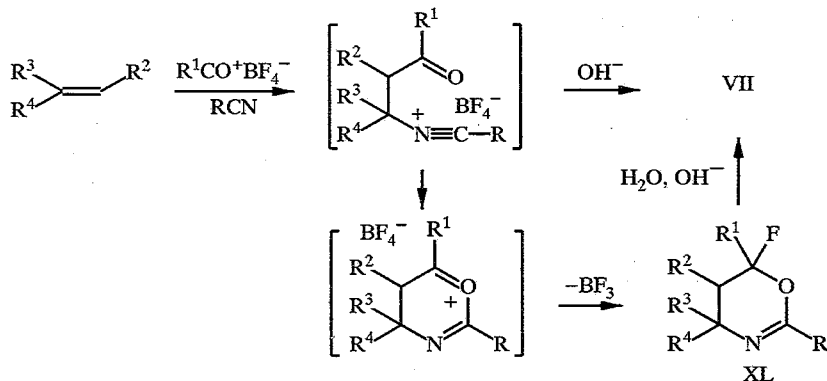
N-( $\alpha$ -Амидоалкил)бензотриазолы XXXVIII, взаимодействуя с замещенными ацетиленами [63] в присутствии безводного хлорида алюминия в кипящем  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , образуют 4Н-1,3-оксазины IX с выходом 76...94%.



### 1.4. Методы получения [CC + CO + NC(O)]

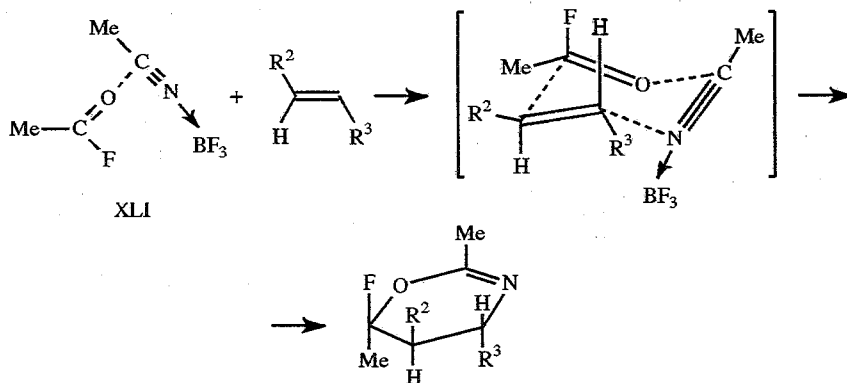
В 1984 г. было изучено взаимодействие алкенов с ацетиленборфторидом в присутствии ацетонитрила [64]. Проведение реакции при температурах от -40 до -20 °С в хлористом метиле с последующей обработкой реакционной смеси водным раствором соды приводит к получению продуктов ацетамидирования алкенов — N-3-оксоалкиламидов I. При повышении температуры реакции до 20...40 °С в качестве основных продуктов реакции образуются 6-фтор-5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазины XL, которые при нагревании с водным раствором соды количественно превращаются в соединения VII. Позднее было изучено влияние природы радикала соли ацилия и нитрила на характер протекания реакции ациламидирования [65] и показано, что

ацилборфториды, содержащие радикал  $R^1 = \text{Me, Et, Pr}$ , в присутствии  $\text{MeCN}$  вступают в реакцию при  $-30^\circ\text{C}$  с образованием  $N$ -3-оксоалкиламидов VII, при  $20^\circ\text{C}$  — оксазинов XL. При использовании ацилборфторидов, имеющих  $R^1 = i\text{-Pr, } t\text{-Bu}$  и  $\text{MeCN}$ , реакция протекает только при  $20^\circ\text{C}$  и приводит к соединениям XL. Было установлено, что ацетонитрил и пропониитрил в реакции ацетамидирования значительно активнее хлорацетонитрила и бензонитрила.

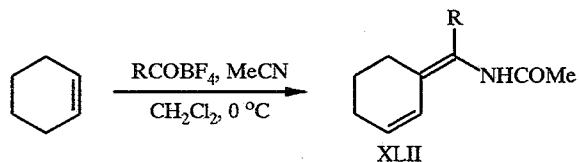


$R = \text{Alk, CH}_2\text{Cl, Ph}$ ;  $R^1 = \text{Alk}$ ;  $R^2 = \text{H, Alk}$ ;  $R^3 = \text{H, Alk}$ ;  $R^2 + R^3 = (\text{CH}_2)_3, (\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}$ ;  
 $R^4 = \text{Alk, Ph, CH}_2=\text{CH}$ , цикло- $\text{C}_3\text{H}_5$ ;  $R^3 + R^4 = (\text{CH}_2)_3$

Изучение стереохимии продуктов ацетамидирования показало, что в результате взаимодействия алкенов с системой  $\text{MeCOF} - \text{MeCN} - \text{BF}_3$ , образующей комплекс XLI, происходит *син*-стереоспецифичное присоединение, приводящее к 6-фтор-5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазинам [66, 67]. Строение комплекса XLIV подтверждено методом спектроскопии ЯМР [67].



Изучение влияния структуры непредельного субстрата на характер реакции [64—68] позволило установить, что циклогексен, в отличие от цикlopентена, не дает при взаимодействии с системой  $\text{MeCOF} - \text{MeCN} - \text{BF}_3$  продуктов 1,2-присоединения, а образует диеновый амид XLII [68].

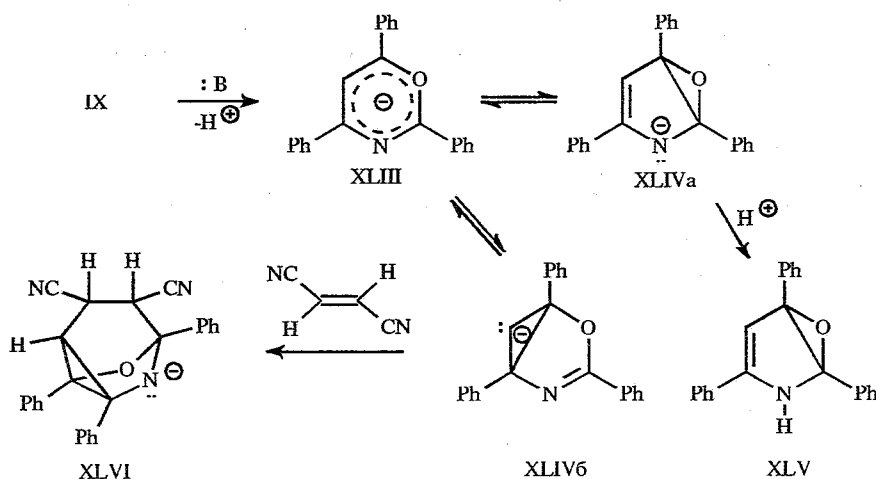


## 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Несмотря на обилие известных способов получения 4Н-1,3-оксазинов и N-3-оксоалкиламидов, их химические свойства изучены не достаточно хорошо. Имеющиеся в литературе данные о реакционной способности этих соединений носят фрагментарный характер, а синтетические возможности, очевидно, до конца не реализованы. Обзоры, посвященные реакционной способности и использованию 1,3-оксазинов в органическом синтезе, относятся в основном к гидратированным производным оксазина и азопирилевым солям [5,6,69].

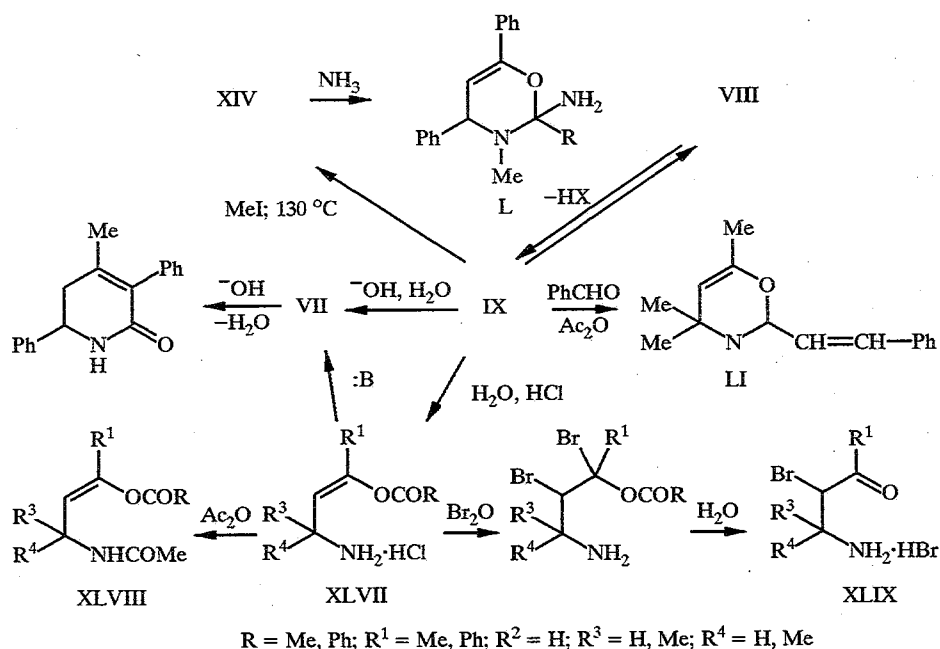
### 2.1. Взаимодействие 4Н-1,3-оксазинов и N-3-оксоалкиламидов с кислотами и основаниями, электрофильными и нуклеофильными реагентами

При взаимодействии с сильными основаниями 2,4,6-трифенил-4Н-1,3-оксазин (IX) депротонируется с образованием аниона XLIII. Удаление протона из гетероцикла IX приводит к образованию крайне нестабильной сопряженной восьмизлектронной  $\pi$ -системы. Темно-голубой анион XLIII перегруппировывается при температуре выше  $-120^\circ\text{C}$  в валентные таутомеры XLIVa, б желтого цвета, и из реакционной смеси может быть выделено соединение XLV. Превращение аниона XLIVa в соединение XLV можно интерпретировать как *bl*-электронное электроциклическое замыкание цикла. Анион XLIVб может взаимодействовать с фумаронитрилом по типу  $[4^- + 2]$ циклоприсоединения, превращаясь в трициклическую систему XLVI [70—72].



4Н-1,3-Оксазины IX, являясь слабыми основаниями, способны образовывать с сильными кислотами соли VIII. Обработка таких солей водным раствором аммиака или бикарбоната натрия приводит к регенерации 4Н-1,3-оксазинов [18, 29]. Как уже отмечалось ранее, 4Н-1,3-оксазины IX под действием водных растворов оснований и кислот [15, 16, 24, 25, 30] гидролизуются в N-3-оксоалкиламиды VII. Некоторые оксазины гидролизуются при хранении на воздухе. Их устойчивость зависит от природы заместителя в положении 2 гетероцикла [15]. Наиболее устойчивыми оказываются 2-арилзамещенные 4Н-1,3-оксазины. Продукты щелочного гидролиза 4Н-1,3-оксазинов не позволяют однозначно определить преимущественное направление атаки гидроксила. Однако с достаточной уверенностью можно говорить, что реакционными центрами для нуклеофильной атаки в оксазиновом цикле являются атомы С(2) и С(6).

В кислой среде оксазины IX, гидролизуясь, первоначально превращаются в соли XLVII, которые под действием оснований перегруппировываются в соединения VII [2]. С целью доказательства структуры продуктов кислотного гидролиза было проведено ацилирование и bromирование солей XLVII и выделены соединения XLVIII и XLIX. Это свидетельствует о направлении атаки нуклеофила в кислой среде по положению 2 оксазиниевой соли. Присоединение аммиака к соли N-метил-4H-1,3-оксазина XIV ( $X^- = 1/2SnCl_6^{2-}$ ) также протекает по положению 2 и приводит к дигидрооксазину L [62]. Ацилируются оксазины IX ( $R = Ph, Ph, p-CH_3C_6H_4, R^1 = R^3 = R^4 = Me, R^2 = H$ ) с трудом. При взаимодействии с иодистым метилом только для 2-(*n*-толил)-4,4,6-триметил-4H-1,3-оксазина удалось выделить продукт N-метилирования XIV ( $X = I^-$ ) с выходом 31% [15]. 2,4,4,6-Тетраметил-4H-1,3-оксазин в присутствии уксусного ангидрида вступает в реакцию конденсации с ароматическими альдегидами по метильной группе атома углерода у C(2) [15], образуя 2-стирилоксазин LI, что, вероятно, связано с высоким электроноакцепторным характером гетероцикла. Бис(2-бензил-6-метил-4-фенил-4H-1,3-оксазиний) гексахлорстаннат VIII в спиртовом растворе щелочи превращается в 4-метил-3,6-дифенил-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он [16].

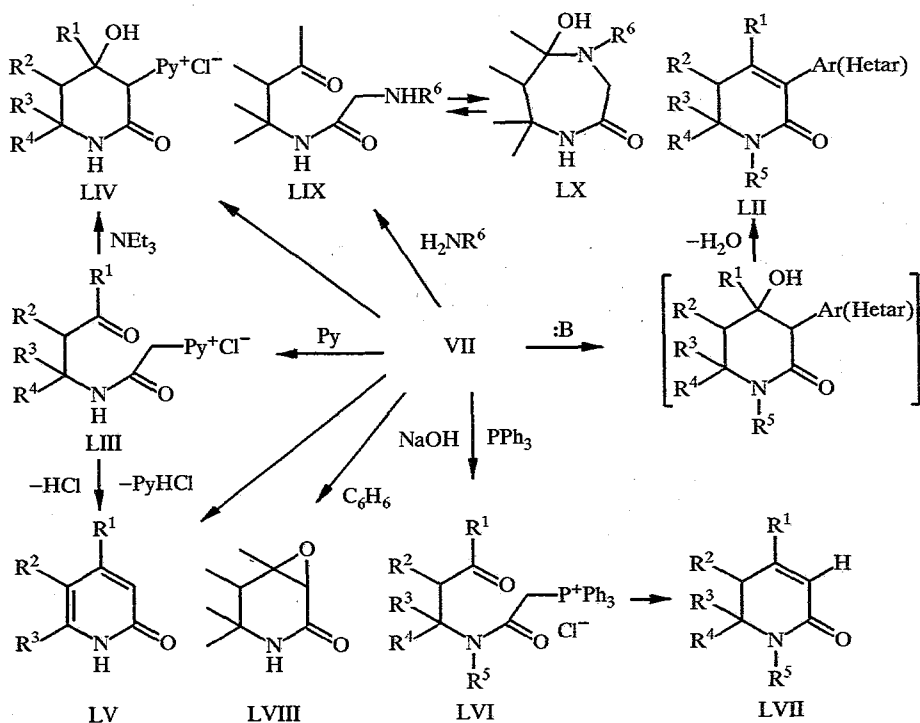


В процессе рециклизации соли IX в 4-метил-3,6-дифенил-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он происходит гидролиз оксазинового цикла с образованием соответствующего N-3-оксоалкиламида VII. Циклизация N-3-оксоалкиламидов, имеющих подвижный атом водорода в  $\alpha$ -положении от карбоамидной группы ( $R = CH_2Ar, CH_2Hetar$ ), под действием оснований в 5,6-дигидропиридин-2(1H)-оны LII хорошо известна [16, 17, 27, 73—76]. В работах [16, 27] было изучено влияние электронных и структурных факторов на скорость этой реакции и показано, что она зависит от эффективного объема заместителей в N-3-оксоалкильной цепи и кислотности  $\alpha$ -карбоамидного положения соединения VII. Повышение кислотности  $\alpha$ -карбоамидного положения по отношению к карбоамидной группе, увеличение эффективного объема заместителей R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> и, наоборот, его уменьшение в случае заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> облегчает циклизацию N-3-оксоалкиламидов VII. Циклизация соединений VII, имеющих R = Ph, R<sup>1</sup> + R<sup>2</sup> = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, приводит к изомерным производным гексагидроизохинолин-3(2H)-она, различающимся положением двойной связи в цикле [17].

Взаимодействие N-3-оксоалкилхлорацетамидов VII ( $R = CH_2Cl$ ) с пиридином при комнатной температуре приводит к 1-(3-оксоалкилкарбамоилметил)пиридиний хлоридам LIII. Под действием триэтиламина при комнатной температуре в ДМФА, в результате внутримолекулярной циклизации илидов пиридиния, генерируемых в реакционной среде из соединений LIII, были получены 1-(4-гидрокси-2-оксопиперидил-3) пиридиний хлориды LIV. Нагревание соединений LIII ( $R^1 = R^4 = Ph$ ,  $R^2 = R^3 = H$ ;  $R^1 + R^2 = (CH_2)_4$ ,  $R^3 = H$ ,  $R^4 = Ph$ ) в метаноле в присутствии триэтиламина, а также соответствующих N-3-оксоалкилхлорацетамидов VII в смеси пиридина и ДМФА приводит к образованию пиридонов-2 LV [77].

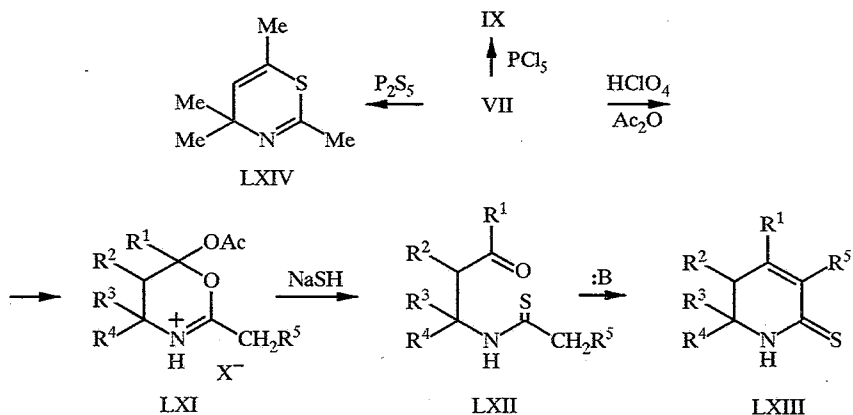
Метод синтеза 5,6-дигидропиридин-2(1H)-онов, основанный на циклизации N-3-оксоалкиламидами, не лишен ограничений. Их циклизация становится возможной только в том случае, когда кислотность  $\alpha$ -положения по отношению к карбамоильной группе оказывается выше кислотности  $\alpha$ -карбонильного положения. Это делает невозможным получение 5,6-дигидропиридин-2(1H)-онов на основе N-3-оксоалкиламидами жирных кислот. Недавно был реализован синтез 5,6-дигидропиридин-2(1H)-онов внутримолекулярной реакцией Виттига, позволяющий устранить эти ограничения. Трифенилфосфониевая соль LVI, полученная из соединения VII ( $R = CH_2Cl$ ) и  $PPh_3$  под действием этилата натрия, была превращена в 5,6-дигидропиридин-2(1H)-он LVII с высоким выходом [78].

Соединения VII ( $R = CH_2Cl$ ) при нагревании в бензоле с суспензией NaOH циклизуются в смесь *цис*- и *транс*-изомеров 3,4-эпоксипиперидин-2-онов LVIII. Замена галогена в N-3-оксоалкиламидах VII ( $R = CH_2Cl$ ) на аминогруппу приводит к образованию N-3-оксоалкиламидами  $\alpha$ -аминоуксусных кислот LIX, находящихся в кольчато-цепном равновесии с соответствующими 5-гидрокси-1,4-дiazепан-2-онами LX [79].



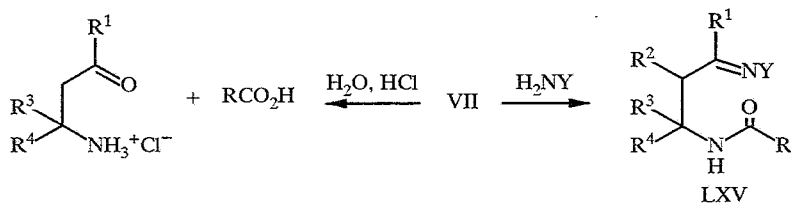
Циклизация N-3-оксоалкиламидами VII в 4H-1,3-оксазин IX под действием пентахлорида фосфора была осуществлена Габриэлем [2] и использовалась в более поздних исследованиях [15]. В системе хлорная кислота — уксусный ангидрид соединения VII ( $R^5 = H, Me, Ph$ ;  $R^1 = Me$ ;  $R^2 = H$ ;  $R^3 = H, Me$ ;  $R^4 = Me, Ph$ ) превращаются в перхлораты

6-ацетокси-5,6-дигидрооксазиния LXI, которые при взаимодействии с гидросульфидом натрия в метаноле или ДМФА образуют тиоамиды LXII [80, 81], используемые для синтеза 5,6-дигидропиридин-2(1H)-тионов LXIII [80, 82, 83]. Прямое превращение N-3-оксоалкиламидов VII в тиоамиды LXII под действием P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> не удается, так как реакция приводит к 4H-1,3-тиазинам LXIV [84].

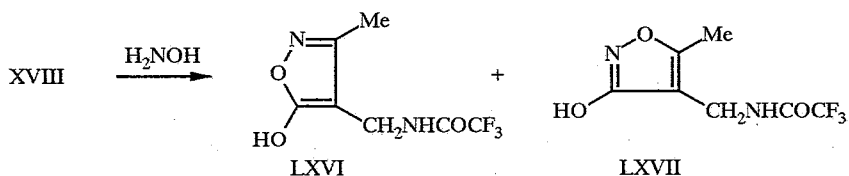


Нагреванием N-3-оксоалкиламидов VII с водными растворами кислот могут быть получены соли 1,3-аминокетонов и карбоновые кислоты [22].

N-3-Оксоалкиламиды с N-нуклеофилами взаимодействуют по карбонильной группе. Реакцией соединений VII с замещенными гидразинами, тиосемикарбазидом и гидросиламином [22, 35, 37, 51, 54] были получены соответствующие азотистые производные LXV.



Взаимодействие N-3-оксоалкиламида XVIII (R = CF<sub>3</sub>, R<sup>1</sup> = Me, R<sup>2</sup> = OEt, R<sup>3</sup> = H) с гидросиламином приводит к смеси изомерных изоксазолов LXVI и LXVII. Реакционная смесь была разделена, а изоксазолы LXVI и LXVII выделены в индивидуальном виде в отношении 7 : 3 соответственно [54].

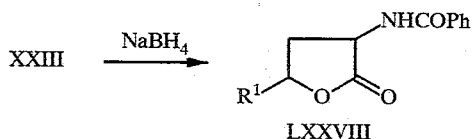


Реакцией N-3-оксоалкиламидов XXII (R = Ph; R<sup>1</sup> = Me, Ph; R<sup>2</sup> = R<sup>4</sup> = H; R<sup>3</sup> = Me, Ph) с гидразином получены пиразолы LXVIII (R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [37]. Под действием кислот при нагревании соединения XXII и XXIII циклизуются в 2,5-дигидрофураноны-2 LXIX (R<sup>5</sup> = H, COMe, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [36, 37]. Кислотный гидролиз бензоиламидов LXVIII, XXII и XXIII был использован для синтеза 2-(пиразолил-4)замещенных производных глицина LXVIII (R<sup>6</sup> = H) и α-аминокислот LXX [37].





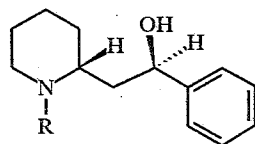
Взаимодействие N-3-оксоалкиламидов XXIII с  $\text{NaBH}_4$  протекает как восстановительная циклизация и приводит к образованию  $\gamma$ -лактонов LXXVIII [36, 37].



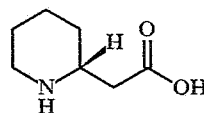
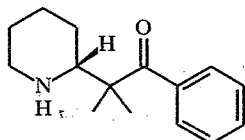
### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заканчивая рассмотрение методов получения и свойств N-3-оксоалкиламидов и 4Н-1,3-оксазинов, следует отметить область их применения. Рассматриваемые 4Н-1,3-оксазины, в отличие от своих гидрированных и функционально замещенных производных [4, 5, 7, 86], не нашли широкого применения в качестве биологически активных веществ. Сказанное выше в равной степени можно отнести к N-3-оксоалкиламидам. В то же время, оксимы N-3-оксоалкиламидов находят применение в качестве гербицидов и регуляторов роста растений [87], а тиосемикарбазоны [35] обладают противовирусной активностью.

Однако наиболее существенным является использование этих соединений в качестве легкодоступных синтонов для получения других гетероциклических и ациклических соединений, в том числе биологически активных. Например, хорошо известно, что 1,3-амидоспирты — продукты восстановления N-3-оксоалкиламидов, используются в синтезе 5,6-дигидро-4Н-1,3-оксазинов и оксазолинов [88]. N-3-Оксоалкиламиды применяются для получения 5,6-дигидропиридин-2(1Н)-онов, используемых как гербициды [74, 76] и бактериостатические вещества [75]. На основе N-3-оксоалкиламидов были осуществлены синтезы ряда  $\alpha$ -аминокислот [37] и алкалоидов группы седамина LXXIX—LXXXI [59]. В работе [50] сообщалось, что 2-карбометоксизамещенные N-3-оксоалкиламиды являются хорошими предшественниками  $\beta$ -лактамов.



R = H, Me



Как уже было отмечено, 4Н-1,3-оксазины и N-3-оксоалкиламиды можно легко превратить друг в друга. При переходе от N-3-оксоалкиламидов к производным 4Н-1,3-оксазина меняется положение нуклеофильной атаки. Реакции конденсации с альдегидами 4Н-1,3-оксазинов, их взаимодействие с алкилирующими реагентами, с последующим раскрытием оксазинового цикла, можно использовать для получения N-3-оксоалкиламидов соответствующего строения. В то же время, синтез азапирилиевых солей LXXI может быть построен на основе, в ряде случаев более доступных, N-3-оксоалкиламидов. Понимание индивидуальных химических свойств N-3-оксоалкиламидов и 4Н-1,3-оксазинов с учетом уже накопленного арсенала их методов получения и взаимопревращения дает возможность поиска новых путей использования этих соединений в органическом синтезе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 97-03-33119а).*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wöhl A.* // Ber. — 1901. — Bd 34. — S. 1914.
2. *Gabriel S.* // Lieb. Ann. Chem. — 1915. — Bd 409. — S. 305.
3. *Кромгуэлл Н.* // Гетероциклические соединения / Под ред. Р. Эльдерфилда. — М.: ИЛ, 1960. — Т. 6. — С. 406.
4. *Eckstein Z., Urbansky T.* // Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky, A. J. Baulton. — N. Y.; L.: Acad. Press, 1963. — Vol. 2. — P. 311.
5. *Eckstein Z., Urbansky T.* // Advances in Heterocyclic Chemistry / Ed. A. R. Katritzky, A. J. Baulton. — N. Y.; L.: Acad. Press, 1978. — Vol. 23. — P. 1.
6. *Schmidt R. R.* // Synthesis. — 1972. — N 7. — P. 333.
7. *Kato T., Katagiri N., Yamamoto Y.* // Heterocycles. — 1980. — Vol. 14. — P. 1333.
8. *Яковлев И. П., Препьялов А. В., Ивин Б. А.* // ХГС. — 1994. — № 3. — С. 291.
9. *Цауэг Г., Мартин В.* // Органические реакции / Под ред. Луценко И. Ф. — М.: Мир, 1967. — Т. 14. — С. 65.
10. *Zaugg H. E.* // Synthesis. — 1970. — N 2. — P. 49.
11. *Zaugg H. E.* // Synthesis. — 1984. — N 2. — P. 85.
12. *Zaugg H. E.* // Synthesis. — 1984. — N 2. — P. 181.
13. *Гриднев И. Д., Гриднева Н. А.* // Успехи химии. — 1995. — Т. 64. — С. 1091.
14. *Smith M. E., Adkins H.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1938. — Vol. 60. — С. 407.
15. *Lora-Tamayo M., Madronero R., Leipprand H.* // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 2244.
16. *Fissyuk A. S., Vorontsova M. A., Sagitullin R. S.* // Mendeleev Commun. — 1993. — N 6. — P. 249.
17. *Фисюк А. С., Воронцова М. А.* // ХГС. — 1998. — № 2. — С. 220.
18. А. с. 196781 СССР / *Унковский Б. В., Черныш Г. П., Казанцев Ю. Б.* // С. А. — 1968. — Vol. 68. — 49305.
19. *Roth H. J., Schwenne Ch.* // Arch. Pharm. — 1964. — Bd 297. — S. 773; С. А. — 1965. — Vol. 62. — 7725.
20. *Ben-Ishai D., Moshenberg R., Altman J.* // Tetrahedron. — 1977. — Vol. 33. — P. 1533.
21. Pat. 2573673 US / *Ritter J. I.* // С. А. — 1952. — Vol. 46. — 9584.
22. *Scheuer P. J., Botelho H. C., Pauling C.* // J. Org. Chem. — 1957. — Vol. 22. — P. 674.
23. *Junek H., Stolz G.* // Monatsh. Chem. — 1970. — Bd 101. — S. 1234.
24. *Lora-Tamayo M., Madronero R., Munoz G. G., Leipprand H.* // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 2234.
25. *Schmidt R. R.* // Chem. Ber. — 1965. — Bd 98. — S. 334.
26. *Schmidt R. R.* // Chem. Ber. — 1965. — Bd 98. — S. 3892.
27. *Фисюк А. С., Воронцова М. А., Иванов С. А.* // ХГС. — 1994. — № 6. — С. 812.
28. *Ghera E., Maurya R., Hassner A.* // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 4741.
29. *Jochims J. C., Abu-El-Halawa R., Glocker M. O., Zsolnai L., Huttner G.* // Synthesis. — 1990. — N 9. — P. 763.
30. *Бородаев С. В., Зубкова О. В., Шibaева Н. В., Пыщев А. И., Лукьянов С. М.* // ХГС. — 1991. — № 4. — С. 568.
31. *Monti L.* // Gazz. chim. ital. — 1930. — Vol. 60. — P. 39; С. А. — 1930. — Vol. 24. — 4013.
32. *Hellmann H.* // Angew. Chem. — 1957. — Bd 69. — S. 463.
33. *Hellmann H., Aichinger G., Wiedemann H.-P.* // Lieb. Ann. Chem. — 1959. — Bd 626. — S. 35.
34. *Stefanovic G., Stefanovic M.* // J. Org. Chem. — 1952. — Vol. 17. — P. 1114.
35. *Pandey V. K.* // Curr. Sci. — 1981. — Vol. 50. — P. 678.
36. *Ben-Ishai D., Berler Z., Altman J.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1975. — N 22. — P. 905.
37. *Ben-Ishai D., Altman J., Bernstein Z., Peled N.* // Tetrahedron. — 1978. — Vol. 34. — P. 467.
38. *Katritzky A. R., Harris P.* // Tetrahedron. — 1990. — Vol. 46. — P. 987.
39. *Matthies D.* // Arch. Pharm. — 1968. — Bd 301. — S. 867.
40. *Matthies D., Hain K.* // Synthesis. — 1973. — N 3. — P. 154.
41. *Hellmann H., Haas G.* // Chem. Ber. — 1957. — Bd 90. — S. 1357.
42. *Ozaki Y., Iwasaki T., Miyoshi M., Matsumoto K.* // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 1714.
43. *Ivanov C., Dobrev A., Nechev L., Nikiforov T.* // Synth. Commun. — 1989. — Vol. 19. — P. 297.
44. *Böhme H.* // Chem. Ber. — 1959. — Bd 92. — S. 1599.
45. *Зейфман Ю. В., Гамбарян Н. П., Симонян Л. А., Минасян Р. Б., Кнунянц И. Л.* // ЖОХ. — 1967. — Т. 37. — С. 2476.
46. *Warszawsky A., Ben-Ishai D.* // J. Heterocycl. Chem. — 1970. — Vol. 7. — P. 917.
47. *Ben-Ishai D., Inbal Z., Warszawsky A.* // J. Heterocycl. Chem. — 1970. — Vol. 7. — P. 615.
48. *Warszawsky A., Ben-Ishai D.* // Tetrah. Lett. — 1968. — N 5. — P. 541.
49. *Warszawsky A., Ben-Ishai D.* // J. Heterocycl. Chem. — 1969. — Vol. 6. — P. 681.
50. *Reddy M. M., Bhatia B., Iqbal J.* // Tetrah. Lett. — 1995. — Vol. 36. — P. 4877.
51. *Синица А. Д., Драч Б. С., Кисленко А. А.* // ЖОрХ. — 1973. — Т. 9. — С. 685.
52. *Арбузов Ю. А., Климова Е. И., Антонова Н. Д., Томилов Ю. В.* // ЖОрХ. — 1974. — Т. 10. — С. 1164.
53. *Гамбарян Н. П., Зейфман Ю. В.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1969. — Т. 9. — С. 2059.
54. *Bowden K., Crank G., Ross W. J.* // J. Chem. Soc. [C]. — 1968. — N 2. — P. 172
55. *Schmidt R. R.* // Angew. Chem. — 1969. — Bd 81. — S. 576.

56. Ikeda K., Terao Y., Sekiya M. // Chem. Pharm. Bull. — 1981. — Vol. 29. — S. 1156.
57. Ikeda K., Morimoto T., Terao Y., Sekiya M. // Heterocycles. — 1981. — Vol. 16. — S. 131.
58. Shono T., Matsumura Y., Tsubata K. // J. Amer. Chem. Soc. — 1981. — Vol. 103. — P. 1172.
59. Wanner K. T., Kärtner A. // Heterocycles. — 1987. — Vol. 26. — S. 921.
60. Kobayashi Sh., Ishitani H., Komiyama S., Oniciu D. C., Katritzky A. R. // Tetrah. Lett. — 1996. — Vol. 37. — P. 3731.
61. Schmidt R. R. // Angew. Chem. — 1973. — Bd 85. — S. 235.
62. Schmidt R. R. // Angew. Chem. — 1965. — Bd 77. — S. 218.
63. Katritzky A. R., Pernak J., Fan W.-Q. // J. prakt. Chem. — 1992. — Bd 334. — S. 114
64. Шастин А. В., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 1357.
65. Гриднев И. Д., Шастин А. В., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. — 1987. — Т. 23. — С. 1546.
66. Gridnev I. D., Buevich A. V., Sergeev N. M., Balenkova E. S. // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 1987.
67. Gridnev I. D., Shastin A. V., Balenkova E. S. // Tetrahedron. — 1991. — Vol. 47. — P. 5577.
68. Гриднев И. Д., Баленкова Е. С. // ЖОрХ. — 1990. — Т. 26. — С. 50.
69. Meyers A. I. // Heterocycles in Organic Synthesis. — Wiley-Interscience, New-York, 1974. — P. 201.
70. Schmidt R. R. // Angew. Chem., Int. Ed. — 1971. — Vol. 10. — P. 572.
71. Schmidt R. R. // Angew. Chem., Int. Ed. — 1975. — Vol. 14. — P. 581.
72. Schmidt R. R. // Angew. Chem. — 1973. — Bd 85. — S. 235.
73. Фисюк А. С., Воронцова М. А., Леус Т. В., Сагитуллин Р. С. // Тез. докл. V Всесоюз. конф. по химии азотсодержащих гетероциклических соединений. — Черногловка, 1991. — С. 85.
74. Pat. 372586 EP / Nobuyuki O., Atsuhiko I., Kenji M., Yuji Y., Michiya H., Yasuo N., Akira T., Hiroyuki K. // С. А. — 1991. — Vol. 114. — 247145.
75. Пат. 1766917 РФ / Фисюк А. С., Воронцова М. А., Гаценко А. Э., Куриленко А. В., Эпильди-мов Л. С., Сагитуллин Р. С. // Б. И. — 1992. — № 37.
76. Pat. 9407857 WO / Kawamura Y., Oya E., Itoh K., Kita H. — // С. А. — 1994. — Vol. 121. — 230667.
77. Фисюк А. С., Поендаев Н. В., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1998. — В печати.
78. Фисюк А. С., Поендаев Н. В., Бундель Ю. Г. // ХГС. — 1998. — № 2 — С. 281.  
Фисюк А. С., Воронцова М. А., Поендаев Н. В., Сагитуллин Р. С. // Тез. докл. межинсти-тутского коллоквиума по химии азотистых гетероциклов. — Черногловка, 1995. — С. 92.
80. Fissyuk A. S., Vorontsova M. A., Temnikov D. V. // Tetrah. Lett. — 1996. — Vol. 37. — P. 5203.
81. Фисюк А. С., Воронцова М. А., Темников Д. В. // ХГС. — 1997. — № 12. — С. 1688.
82. Фисюк А. С., Воронцова М. А. // ХГС. — 1998. — № 1. — С. 73.
83. Фисюк А. С., Бердович Л. В., Темников Д. В., Князькова Л. Н. // ХГС. — 1997. — № 7. — С. 921.
84. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона, У. Д. Оллиса. Т. 9. — Кислородсодер-жащие, серосодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П. Г. Сэммса. — М.: Химия, 1985. — С. 607.
85. Schmidt R. R., Schwill D., Sommer S. // Lieb. Ann. Chem. — 1969. — Bd 723. — S. 111.
86. Захс-В. Э., Яковлев И. П., Ивин Б. А. // ХГС. — 1987. — № 11. — С. 1443.
87. Pat. 2911865 Ger. Offen / Schinski W. L., Huang I. C., Chan D. Ch. K. // С. А. — 1980. — Vol. 92. — 110677.
88. Московкин А. С., Гузаев А. П., Мирошниченко И. В., Ботников М. Я., Унковский Б. В. // ХГС. — 1988. — № 11. — С. 1539.

Омский государственный университет,  
Омск 644077, Россия  
e-mail: fis@univer.omsk.su

Поступило в редакцию 09.02.98