Посвящается 70-летнему юбилею профессора А. Ф. Пожарского

И. В. Боровлев, О. П. Демидов

СИНТЕЗ АЗА- И ПОЛИАЗАПИРЕНОВ

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные по методам синтеза моно-, ди-, три- и тетра-азапиренов.

Ключевые слова: азапирены, диазапирены, триазапирены, тетраазапирены, полиазапирены.

Теоретически возможно представить около 300 изомерных аза- и полиазапиренов с различным расположением атомов азота по периферии пиренового цикла, а также множество моно- и дикатионов с мостиковым, положи-тельно заряженным атомом азота. К настоящему времени, по нашим данным, синтезирована лишь незначительная часть этих ароматических азотистых гетероциклов.

Внимание к азапиренам обусловлено как теоретическими аспектами (ароматичность, термодинамическая устойчивость, механизм электрофильного и нуклеофильного замещения, стабильность ион-радикалов и др.), так и результатами прикладных исследований. В частности, представляет несомненный интерес изменение биологической активности по мере включения в пиреновое кольцо атомов азота, т. е. при переходе от пирена к его аза- и полиазааналогам. Так, если обнаруженные в природных объектах [1-4] моноазапирены проявляют мутагенную и канцерогенную активность [5], то производные наиболее изученных 4(9)- и 2,7-диазапиренов проявляют анальгетическую [6], противовирусную и антибактериальную [4], а также противораковую активность [8–10]. Механизм подобного действия обычно связывают с их известной способностью выступать в качестве интеркаляторов [11-20]. Полиазапирены активно используются в супрамолекулярной химии для конструирования молекулярных устройств [21], соединений с топологической связью [22], молекул типа "гость-хозяин" [23], макрокомплексов с катионами переходных металлов [24, 25].

В настоящем обзоре используется общепринятая сейчас заместительная **аза**-номенклатура этих соединений [26], хотя в ранних работах используются и иные их названия.

1. Азапирены

Впервые 1-азапирен 3 был получен в 1986 г. по следующей схеме [27]:



Кетон 1 синтезирован в три стадии исходя из дигидрофеналена. Спирт 2, полученный восстановлением кетона 1, вводили далее в модифицированную реакцию Шмидта [28]. Образующийся при этом 4,5-дигидро-1-азапирен, не выделяя, дегидрировали с помощью палладия на угле. Однако выход реакции Шмидта оказался очень низким и суммарный выход 1-азапирена составил лишь 1%.

Более успешным оказался реализованный авторами [27] другой подход к синтезу 1-азапирена. Из кетона 1 был получен оксим, а затем его мезилатное производное 4. Последнее под действием AlCl₃ перегруппировывается по Бекману с расширением цикла, образуя лактам 5.



Попытка дегидрирования соединения 5 под действием Pd/C привела к 2-гидрокси-1-азапирену (6). Далее амид 5 был превращен в тиоамид 7; кватернизацией последнего и последующим восстановлением метилтио-производного получен амин 8. Ароматизация амина 8 протекает гладко с образованием искомого 1-азапирена 3.

В 1995 г. появилось сообщение об одностадийном синтезе 2-арил-1,5-дигидро-1-азапиренов 9 исходя из β -нафтиламина [29]. Реакция последнего с оксирановым производным α , β -непредельного кетона протекает в ледяной уксусной кислоте при комнатной температуре в атмосфере аргона и с высоким выходом приводит к соединениям 9. Однако о попытках их ароматизации ничего не сообщается.



Ar = Ph (91%); 4-MeC₆H₄ (93%); 4-EtOC₆H₄ (95%); 4-ClC₆H₄ (96%)

Бензо[*a*]аналог 1-азапирена **10** получен исходя из феналенона и *о*-иоднитробензола с последующей восстановительной циклизацией [30]. Его N-оксид **11** получен при действии *м*-хлорнадбензойной кислоты.



2-Азапирен 13 впервые получен реакцией феналена с перхлоратом 3-диметиламино-2-азапропенилиденаммония и метилатом натрия в пиридине [31]. Предположительно образующийся на первом этапе амин 12 при нагревании циклизуется в 2-азапирен 13. Сообщается также о синтезе соли – иодида 2-метил-2-азапирения.



Приведенная ниже схема была разработана авторами [27] для синтеза 1азапирена. Однако неожиданно ключевая стадия – перегруппировка Бекмана оксима 14, образующегося из кетона 1 в виде смеси *син-* и *анти*изомеров в соотношении 9:1, привела в полифосфорной кислоте (ПФК) не к ожидаемому ариламиду, а исключительно к алкиламиду 15.



Последующие превращения аналогичны выполненным авторами этой работы для синтеза 1-азапирена (см. выше). В результате были получены 2-азапирен 13, 1-гидрокси-2-азапирен (16), а также другие частично гидрированные производные.

Недавно разработан новый метод *пери*-аннелирования [c,d]пиридинового цикла к феналенам, гетерофеналенам и их дигидропроизводным [32]. Он заключается в действии на субстрат *сим*-триазинов в среде ПФК. Так, 2-азапирен **13** получен *in one-pot* из дигидрофеналена **17** с выходом 74%.



Промежуточно образующийся интермедиат **18** подвергается в ходе реакции спонтанному дегидрированию. Этот метод оказался весьма продуктивным для синтеза других полиазапиренов.

4-Азапирен **20а** и его 5-замещенные **20b**, с получены циклодегидратацией 4-ациламидофенантренов **19а–с** под действием пентоксида фосфора в кипящем ксилоле [33].



Синтез 4-азапирена 20а и 4,5-дигидро-4-азапирен-5-она (22) исходя из пирена реализован авторами [34] по следующей схеме:



Исходя из соединения **21** получен также 5-амино-4-цианофенантрен, который самопроизвольно циклизуется с образованием 5-амино-4-азапирена (**23**) [34].



На основании данных УФ спектроскопии авторы [34] делают вывод, что продукт реакции существует в иминоформе.

Еще один подход к синтезу 4-азапирена **20а** продемонстрирован в работе [35]. Он был получен исходя из циклопентано[*def*]фенантрен-4-она (**24**) в две стадии: восстановлением кетона **24** в соответствующий спирт и последующим действием на него азида натрия и концентрированной серной кислоты в хлороформе.



Другой маршрут – получение из кетона **24** его оксима с последующим кратковременным нагреванием последнего в ПФК – приводит к перегруппировке Бекмана с расширением цикла и образованию соединения **22** [35].



В работе [35] отмечается, что, по данным ИК и ЯМР спектроскопии, соединение **22** не содержит заметных количеств енольного таутомера, т. е. 5-гидрокси-4-азапирена.

Немецкие ученые показали [36], что 4-азапирен (в оригинальной работе он назван бензо[*lmn*]фенантридином) образуется с неожиданно высоким выходом (72%) при кратковременном высокотемпературном пиролизе (1000 °C, 0.3 с) фенилгидразона циклопентано[*def*]фенантрен-4-она (метанофенантренона) (**25**). Авторы полагают, что процесс протекает по радикальному механизму в соответствии с приведенной схемой.



Генерируемый в этих условиях кетиминильный радикал 26 подвергается обратимому раскрытию пятичленного цикла с образованием радикала фенильного типа 27. Самым необычным, по мнению авторов, является внутримолекулярное присоединение радикала 27 к атому азота нитрильной группы с образованием имидоильного радикала 28.

Бензо[*i*]-, бензо[*h*]- и бензо[*a*]аналоги 4-азапирена (**29а**,**b**, **30а**,**b** и **31а**,**b** соответственно) были получены многостадийными синтезами, заключительным этапом которых стала циклодегидратация соответствующих полициклических амидов по Бишлеру–Напиральскому при нагревании в ПФК [37].



2. Диазапирены

Синтез и свойства диазапиренов подробно описаны в нашем предыдущем обзоре [38], поэтому ниже приведены лишь новые данные по их получению.

2,7-Диазапирен **33** подобно 2-азапирену синтезировали из дигидроазафеналена **32**, используя систему *сим*-триазин – ПФК [32].



Разработано два новых метода синтеза 1,3-диазапиренов из перимидинов. Первый из них – действие на перимидины **34а–с** реагента Вильсмайера, образованного винилогом N-метилформанилида [39].



34, 35 a R = H, **b** R = Me, **c** R = Ph

Второй метод – трехкомпонентная реакция между перимидинами **34а**–с, 1,3,5-триазинами **36а–с** и карбонильными соединениями **37а–d** в среде ПФК – с умеренным выходом приводит к соответствующим 1,3-диазапиренам **38а–j** [40] (табл. 1).



Таблица 1

Синтез 1,3-диазапиренов 38а-ј из перимидинов 34а-с

R	\mathbf{R}^1	R ²	Х	Про- дукт	Вы- ход, %	R	\mathbf{R}^1	R ²	Х	Про- дукт	Вы- ход, %
Н	Н	Me	Н	38a	47	Н	Me	Ph	Н	38f	73
Н	Me	Me	Н	38b	45	Н	Ph	Ph	Н	38g	43
Н	Н	Ph	Н	38c	75	Me	Н	Me	CO ₂ Et	38h	57
Н	Н	Me	COMe	38d	57	Ph	Ph	Ph	Н	38i	51
Н	Н	Me	CO ₂ Et	38e	43	Н	Me	Me	COMe	38j	37

Предполагаемый авторами механизм этого необычного превращения приведен в работе [40].

1,6-Диазапирен до сих пор неизвестен. Однако его бензоаналог – 2,7-дифенил-1,6-диазабензо[*e*]пирен (**39**) получен конденсацией ацетофенона с 1-аминоантрахиноном в условиях щелочного катализа и последующей циклизацией образующегося продукта при кипячении с ацетатом аммония в уксусной кислоте [41].



Во второй половине XX века были предприняты попытки синтеза 10b,10с-дигидро-10b,10с-диазапирена **41**. Это соединение представляло большой теоретический интерес, поскольку содержало 14 периферийных π-электронов, что соответствовало правилу Хюккеля и, следовательно, оно могло обладать ароматичностью. Кроме того, предполагалась потен-

циальная возможность существования валентной таутомерии между **41** и **42**, что связывало бы циклофановые и циклазиновые системы. Однако попытка получить **41** исходя из синтезированного [2,2](2,6)пиридинофана (**40**) успехом не увенчалась [42].



В 1970 г. многостадийным путем был впервые получен валентный изомер 10b,10с-дигидро-10b,10с-диазапирена – [2,2](2,6)пиридинофан-1,9диен (**42a**) [43]. Синтез этого соединения представляет самостоятельный интерес, поскольку демонстрирует возможность преобразования сульфидной связи (С–S–C) в двойную связь углерод–углерод (С=C).



Позже, иным путем были синтезированы соединения **42b,c** [44]. Выяснилось, однако, что ни один из [2,2]метациклофанов **42а–с** не подвергается самопроизвольному, кислотнокатализируемому или фотоиндуцируемому превращению в валентный таутомер – 10b,10с-дигидро-10b,10с-диазапирен **41**.



Квантово-химические расчеты также показали большую стабильность 42 по сравнению с 41 [43].

3. Триазапирены

Частично гидрированные производные 1,3,7-триазапирена **43** и **44** были синтезированы многостадийным путем, заключительным этапом которого была циклизация 4,5-диаминонафталимидов [45, 46].



Ароматические 1,3,7-триазапирены **45а–h** были получены недавно взаимодействием перимидинов **34а–с** с 1,3,5-триазинами **36а–с** в ПФК [32] (табл. 2).





Таблица 2

Синтез 1,3,7-триазапиренов 45а-h

Продукт	R	\mathbf{R}^1	Выход, %	Продукт	R	\mathbb{R}^1	Выход, %
45a	Н	Н	63	45e	Me	Me	52
45b	Me	Н	55	45f	Ph	Me	60
45c	Ph	Н	56	45g	Н	Ph	78
45d	Н	Me	72	45h	Ph	Ph	40

Следует отметить, что, если реакции перимидинов с триазином **36a** протекают при 100 °C, то использование его замещенных **36b**, с требует более жестких условий (140 и 180 °C соответственно).

Наиболее вероятный, на взгляд авторов [32], механизм взаимодействия перимидинов с триазинами (на примере образования **45a**) включает электрофильную атаку **34a** катионом 1,3,5-триазиния по положению 6(7), раскрытие триазинового цикла с образованием интермедиата **46** и его последующую циклизацию по *пери*-положению. Ароматизация **47** происходит путем элиминирования амидина, который в ходе выделения подвергается гидролизу.





 $- \left[\begin{array}{c} N & \uparrow & H \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ N & N & NH_2 \end{array} \right] - H^+ \left[\begin{array}{c} N & \uparrow & H \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ N & N & NH_2 \end{array} \right] - H^{COONH_4} 45a$

Как было установлено несколько ранее, при более низкой температуре перимидины формилируются (ацилируются) в системе 1,3,5-триазины – ПФК в результате гидролиза интермедиатов типа **46** или их предшественников [47] в ходе выделения. Это косвенно подтверждает предложенный механизм образования 1,3,7-триазапиренов из перимидинов.

Ранее сообщалось, что взаимодействие 1,8-диаминонафталина **48** с 1,3,5-триазином **36a** без катализатора приводит к перимидину [48]. Однако при нагревании диамина **48** с триазинами **36а–с** в среде ПФК выше 100 °С единственными продуктами реакции оказались 1,3,7-три-азапирены **45а,е,h** [49].



 $\mathbf{a} \mathbf{R} = \mathbf{H}, \mathbf{e} \mathbf{R} = \mathbf{M}\mathbf{e}, \mathbf{h} \mathbf{R} = \mathbf{P}\mathbf{h}$

Остановить реакцию на стадии образования соответствующих перимидинов не удалось, поскольку при более низких температурах она не протекает. Иными словами, лимитирует этот процесс стадия первичной циклизации диамина **48**; в дальнейшем он проходит в соответствии с приведенной выше схемой.

Неожиданно завершилась попытка ацилирования перимидинов **34а,с** избытком нитрилов ароматических кислот в среде ПФК – в этом случае единственными продуктами реакции оказались соответствующие 1,3,7-триазапирены [50].



45 g R = H, Ar = Ph (68%), h R = Ar = Ph (30%), i R = H, Ar = 4-BrC₆H₄ (77%), j R =H, Ar = 4-O₂NC₆H₄ (49%)

Вероятный механизм этого превращения включает региоселективную атаку нитрилиевого катиона сначала по положению 6(7) соединения **34a**,**c**, а затем по атому азота кетимина **49** с образованием интермедиата **50** и его последующей циклизацией по *пери*-положению. Ароматизация **51** протекает путем элиминирования катиона аммония.





Взаимодействие 1,8-диаминонафталина **48** с ароматическими нитрилами в среде ПФК также завершается образованием соответствующих 2,6,8-триарил-1,3,7-триазапиренов **45h**,**k**,**l** [48].



45 h Ar = Ph (35%), **k** Ar = 4-BrC₆H₄ (24%), **l** Ar = 4-O₂NC₆H₄ (27%)

4,5,9-Триазапирен (52) был впервые получен по следующей схеме [45]:



Завершающая стадия – конденсация 1-формамидобензо[*c*]циннолина – 1626

протекает в жестких условиях.

7-Фенил-1,3,8-триазабензо[*e*]пирен (**53**) получен конденсацией ацетофенона с 7Н-бензо[*e*]перимидин-7-оном в условиях щелочного катализа и последующей циклизацией образующегося продукта при кипячении с ацетатом аммония в уксусной кислоте [41].



1.4. Тетраазапирены

Впервые синтез 4,5,9,10-тетраазапирена (54) был осуществлен гидрированием 2,2',6,6'-тетранитродифенила [52].



Позже выяснилось [53], что в более мягких условиях основным продуктом является смесь ди-N-оксидов тетраазапирена **55**, которая в условиях дальнейшего гидрирования или восстановления системой SnCl₂/HCl дает тетраазапирен **54**. На основании УФ и ИК спектральных данных авторы считают, что **55** – смесь 4,9- и 4,10-ди-N-оксидов. В свою очередь, тетраазапирен **54** легко окисляется надуксусной кислотой в ди-N-оксиды **55** [53].

1,3,6,8-Тетрабром-4,5,9,10-тетраазапирен (56) синтезирован из 2,2',6,6'- тетранитродифенила в соответствии со следующей схемой [54]:



Аналогичным путем синтезирована большая серия 1,3,6,8-тетраарил-4,5,9,10-тетраазапиренов [54].

В работе [55] сообщается, что двойная оловянная соль 1,4,5,8-тетрааминонафталина, полученная из 1,4,5,8-тетранитронафталина [56], при взаимодействии с 1,1-*бис*(метилтио)дицианоэтиленом образует сложную реакционную смесь, предположительно содержащую производное 1,3,6,8тетраазапирена **57**.



Поскольку выделить из нее какой-либо продукт не удалось, авторы обработали реакционную массу гидридом натрия в присутствии солей аммония или арсония. Продуктами этих превращений оказались весьма устойчивые соли **58a**,**b** с органическим дианионом. Дианион **58** оказался 1628

столь устойчивым, что попытки окислить его химическим путем успехом не увенчались; электрохимически он окисляется в одну стадию до соответствующего анион-радикала и восстанавливается до относительно стабильного трианион-радикала.

1,4,5,8-Тетрааминонафталин при нагревании с муравьиной кислотой образует красный диперимидин **59**, который чрезвычайно легко окисляется кислородом воздуха до чуть зеленоватого 1,3,6,8-тетраазапирена (**60**) [57, 58].



2,7-Диметил-1,3,6,8-тетраазапирен (62) получен при взаимодействии 2-метил-6,7-диаминоперимидина (61) с уксусным ангидридом [59, 60].



1,2,3,7-Тетраазапирены **64а–d** синтезированы при взаимодействии 1Н-нафто[1,8-*de*]триазина (1,2,3-триазафеналена, **63**) с 1,3,5-триазинами или ароматическими нитрилами в ПФК [32, 50, 61].



64 a R = H (68%), b R = Me (55%), c R = Ph (58%); c Ar = Ph (61%), d Ar = 4- $O_2NC_6H_4$ (23%)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. M. Blumer, W. W. Youngblood, Science, 188, 53 (1974).
- 2. W. Cautreels, K. Van Cauwenberghe, Atmos. Environ., 10, 477 (1976).
- 3. M. W. Dong, D. C. Locke, D. Hoffmann, Environ. Sci. Technol., 11, 612 (1977).
- 4. S. Wakeham, Environ. Sci. Technol., 13, 1118 (1979).
- 5. M. J. Tanga, R. M. Miao, E. J. Reist, Mutat. Res., 172, 11 (1986).
- A. D. Andricopolo, L. A. Muller, V. C. Filho, G.-N. R. J. Cani, R. A. Yunes, Farmaco, 55(4), 319 (2000); Chem. Abstr., 133, 217586.
- 7. A. E. S. Fairfull, D. A. Peak, W. F. Short, T. I. Watkins, J. Chem. Soc., 4700 (1952).
- 8. S. Roknic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, *Chemotherapy*, **46**, 143 (2000).
- 9. I. Piantanida, B. S. Palm, M. Zinic, H.-J. Schneider, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1808 (2001).
- I. Steiner-Biocic, L. Glavas-Obrovac, I. Karner, I. Piantanida, M. Zinic, K. Pavelic, J. Pavelic, *Anticancer Res.*, 16, 3705 (1996).
- 11. R. G. Harvey, N. E. Geacintov, Acc. Chem. Res., 21, 66 (1988).
- 12. U. Pindur, M. Haber, K. Sattler, J. Chem. Educ., 70, 263 (1993).
- 13. M. Cory, D. D. McKee, J. Kagan, J. A. Miller, J. Am. Chem. Soc., 107, 2528 (1985).
- 14. H.-C. Becker, B. Norden, J. Am. Chem. Soc., 119, 5798 (1997).
- 15. H.-C. Becker, A. Broo, B. Norden, J. Phys. Chem., 101, 8853 (1997).
- 16. A. M. Brun, A. Harriman, J. Am. Chem. Soc., 113, 8153 (1991).
- 17. I. Piantanida, V. Tomisic, M. Zinic, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 375 (2000).
- B. S. Palm, I. Piantanida, M. Zinic, H.-J. Schneider, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 385 (2000).
- 19. S. Marczi, Lj. Glavas-Obrovac, I. Karner, Chemotherapy., 51, 217 (2005).
- I. Piantanida, M. Žinić, S. Marczi, Lj. Glavaš-Obrovac, J. Phys. Org. Chem., 20, 285 (2007).
- 21. V. Balzani, A. Credi, S. J. Langford, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 3542 (2000).
- P. R. Ashton, S. E. Boyd, A. Brindle, S. J. Langford, S. Menzer, L. Pérez-García, J. A. Preece, M. Raymo, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *New J. Chem.*, 23, 587 (1999).
- 23. J. Jazwinski, A. J. Blacker, J.-M. Lehn, M. Cesario, J. Guilhem, C. Pascard, *Tetrahedron Lett.*, 28, 6057 (1987).
- 24. P. J. Stang, D. H. Cao, S. Saito, A. M. Arif, J. Am. Chem. Soc., 117, 6273 (1995).
- 25. P. J. Stang, B. Olenyuk, J. Fan, A. M. Arif, Organometallics, 15, 904 (1996).
- 26. Р. Кан, О. Дермер, Введение в химическую номенклатуру, Химия, Москва, 1983, с. 116.
- 27. M. J. Tanga, E. J. Reist, J. Heterocycl. Chem., 23, 747 (1986).
- 28. S. Eguchi, K. Asai, T. Sasaki, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1147 (1984).
- 29. А. М. Звонок, ХГС, 1002 (1995). [Chem. Heterocycl. Comp., 31, 875 (1995)].
- 30. K. Fukuhara, N. Miyata, S. Kamiya, Tetrahedron Lett., 31, 3743 (1990).
- 31. R. Kirchlechner, C. Jutz, Angew. Chem., Int. Ed., 7, 376 (1968).
- 32. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).
- 33. J. W. Cook, H. S. Thomson, J. Chem. Soc., 395 (1945).
- 34. H. Medenwald, Chem. Ber., 86, 287 (1953).
- 35. T. Kimura, M. Minabe, K. Suzuki, J. Org. Chem., 43, 1247 (1978).
- 36. J. Hofmann, K. Schulz, G. Zimmermann, Tetrahedron Lett., 37, 2399 (1996).
- 37. R. E. Phillips, Jr., G. H. Daub, J. A. Hunt, J. Org. Chem., 37, 2030 (1972).
- И. В. Боровлев, О. П. Демидов, XTC, 1612 (2003). [Chem. Heterocycl. Comp., 39, 1417 (2003)].

- 39. И. В. Аксенова, А. С. Ляховненко, А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, *ЖОХ*, 77, 1579 (2007).
- A. A. Aksenov, A. S. Lyahovnenko, I. V. Aksenova, O. N. Nadein, *Tetrahedron Lett.*, 49, 1808 (2008).
- 41. L. W. Deady, C. L. Smith, Aust. J. Chem., 56, 1219 (2003).
- 42. W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie, D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.*, 3594 (1958).
- 43. V. Boekelheide, J. A. Lawson, Chem. Commun., 1558 (1970).
- 44. H. J. J.-B. Martel, S. McMahon, M. Rasmussen, Aust. J. Chem., 32, 1241 (1979).
- 45. Б. М. Красовицкий, Э. А. Шевченко, *ЖОрХ*, 1257 (1965).
- 46. O. Christmann, Liebigs Ann. Chem., 716, 147 (1968).
- 47. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, А. С. Ляховненко, И. В. Аксенова, *XTC*, 629 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 527 (2007)].
- 48. E. J. Grundmann, A. J. Kreutzberger, J. Am. Chem. Soc., 77, 6559 (1955).
- 49. И. В. Боровлев, А. В. Аксенов, И. В. Аксенова, С. В. Писаренко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2275 (2007).
- 50. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, И. В. Аксенова, А. С. Ляховненко, Д. А. Ковалев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 209 (2008).
- 51. И. В. Аксенова, И. В. Боровлев, А. С. Ляховненко, С. В. Писаренко, А. В. Аксенов, *XIC*, 788 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 665 (2007)].
- 52. H. Stetter, M. Schwarz, Chem. Ber., 90, 1349 (1957).
- 53. P. F. Holt, R. Oakland, J. Chem. Soc., 6090 (1964).
- 54. M. J. Sienkowska, J. M. Farrar, F. Zhang, S. Kusuma, P. A. Heiney, P. Kaszynski, *J. Mater. Chem.*, **17**, 1399 (2007).
- 55. F. Wudl, M. L. Kaplan, B. K. Teo, J. Marshall, J. Org. Chem., 42, 1666 (1977).
- 56. E. R. Ward, C. D. Johnson, L. A. Day, J. Chem. Soc., 487 (1959).
- 57. O. Dimrot, H. Roos, Liebigs Ann. Chem., 456, 177 (1927).
- 58. F. Gerson, Helv. Chim. Acta., 47, 1484 (1964).
- 59. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, И. В. Комиссаров, И. Т. Филиппов, И. В. Боровлев, *Хим.-фарм. журн.*, **10**, № 12, 34 (1976).
- 60. В. Н. Королева, Дис. канд. хим. наук, Ростов-на-Дону, 1975.
- 61. А. В. Аксенов, И. В. Боровлев, И. В. Аксенова, Д. А. Ковалев, *XTC*, 1590 (2007). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **43**, 1353 (2007)].

Ставропольский государственный университет, Ставрополь 355009, Россия e-mail: k-biochem-gcs@stavsu.ru Поступило 13.03.2008