

*Посвящается профессору Ивару Калвиньшу
в связи с его 60-летним юбилеем*

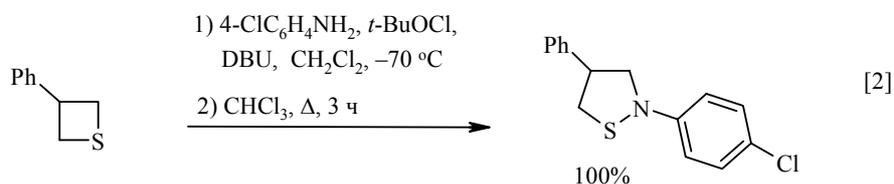
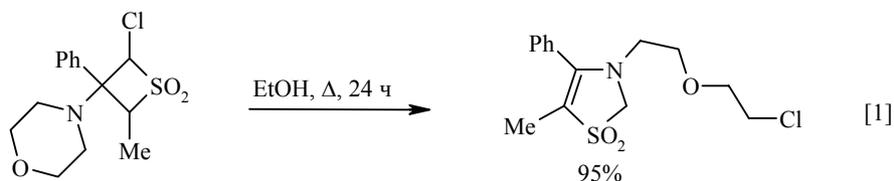
А. Н. Буткевич, В. В. Соколов, А. А. Томашевский,
А. А. Потехин

**МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ 3-АМИНОТИЕТАНА
(ОБЗОР)**

Систематизированы методы получения производных 3-аминотиетана и 3-аминотиетан-2-она.

Ключевые слова: 3-аминотиетаны, тиет-1,1-диоксиды, тиетанилирование гетероциклов, тирантиетановая перегруппировка, [2+2]-циклоприсоединение.

Производные тиетана до сих пор остаются малоизученными соединениями как в смысле способов получения, так и в аспекте синтетических приложений. Связано это и с практически полным отсутствием представителей этого класса среди природных соединений, и с недостатком внимания к ним со стороны химиков ввиду малой синтетической доступности функционально замещенных тиетанов и отсутствием информации о полезной биологической активности, непосредственно связанной с наличием малого серосодержащего гетероцикла. Тем не менее, синтетический потенциал производных тиетана представляется весьма значительным, что можно проиллюстрировать эффектными примерами построения на их основе труднодоступных гетероциклических систем.



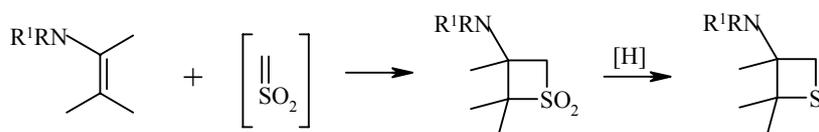
Основной причиной неприменения производных тиетана в многостадийном органическом синтезе являются низкие выходы в реакциях, приводящих к образованию четырехчленного гетероцикла. В этой связи актуальной представляется задача поиска новых эффективных путей

синтеза функционализированных тиетанов. В настоящем обзоре рассмат-

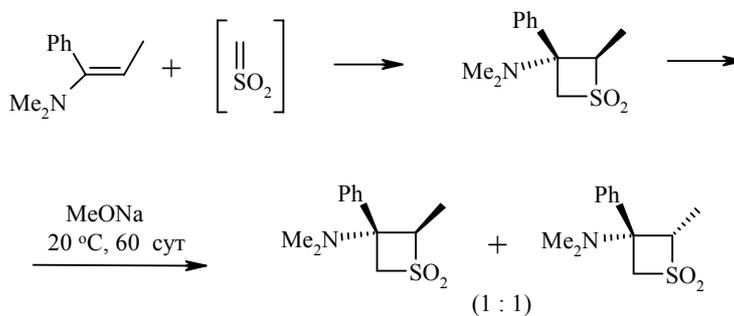
риваются методы получения производных 3-аминотиетана с произвольными заместителями при атоме азота.

1. [2+2]-Циклоприсоединение

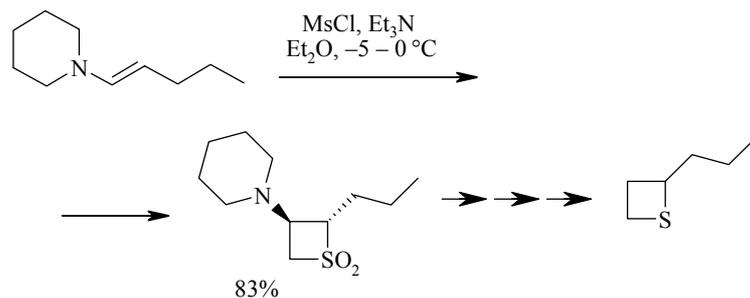
Производные 3-аминотиетана впервые были получены по методу, основанному на [2+2]-циклоприсоединении сульфена $\text{CH}_2=\text{SO}_2$ или его аналогов к енаминам и последующем восстановлении продуктов этой реакции – 3-аминотиетан-1,1-диоксидов. Несмотря на многочисленные недостатки и ограничения, большинство описанных в литературе 3-аминотиетанов синтезированы именно этим способом. Реакция протекает региоселективно и может быть представлена следующей общей схемой:



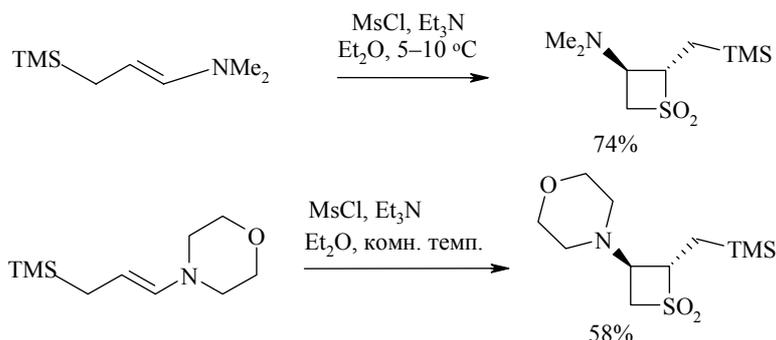
Стереоселективность этого процесса (сохранение конфигурации, см. [3] и цитированную там литературу) указывает на то, что присоединение сульфена к енамину является согласованным процессом $[\pi^2s+\pi^2a]$ -циклоприсоединения, протекающим в условиях кинетического контроля.



Обычный метод генерации сульфенов – действие основания (чаще всего триэтиламина) на алкилсульfoxлориды в апротонных растворителях, часто при охлаждении. Наиболее часто используемый для этой цели метансульfoxлорид дает при дегидрогалогенировании простейший сульфен. Выходы в реакции присоединения (обычно от умеренных до высоких) зависят от заместителей при кратной связи енамина. Присоединение сульфена к 1-(пент-1-енил)пиперидину было предложено в качестве первой стадии синтеза 2-пропилтиетана [4].



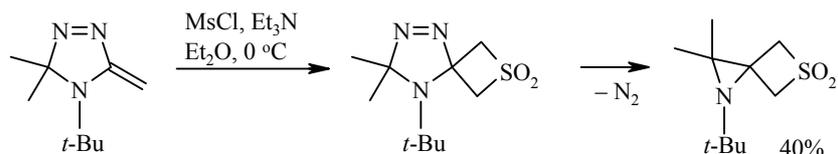
Аналогичным образом были получены 3-амино-2-(триметилсилилметил)тиетан-1,1-диоксиды [5].



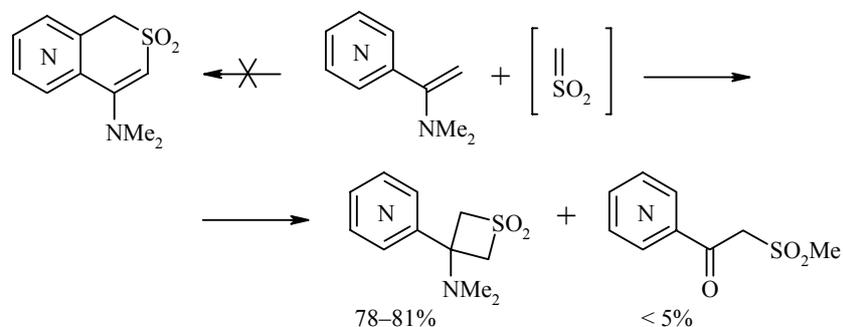
Восстановление 3-аминотиетан-1,1-диоксидов в соответствующие 3-аминотиетаны осуществляют действием избытка алюмогидрида лития (например, [6]).



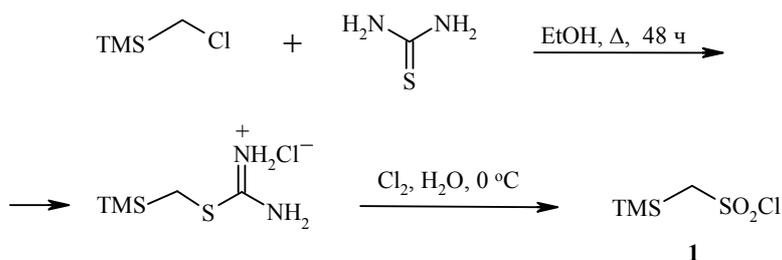
Использование в качестве субстрата енамина, в молекуле которого кратная связь находилась в сопряжении с азогруппой, привело к получению в качестве единственного продукта спироазиридина вместо ожидаемого триазолина. Промежуточное соединение было охарактеризовано спектральными методами, но не выделено, поскольку выброс молекулы азота происходит при температурах ниже комнатной [7].



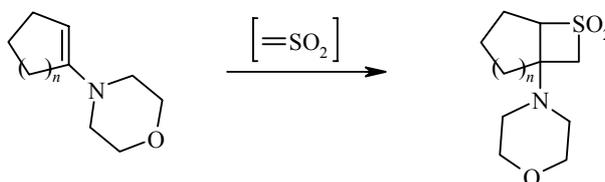
При взаимодействии изомерных (1-диметиламиновинил)пиридинов с сульфеном [8] с выходами порядка 80% образуются продукты [2+2]-цикло-присоединения – 3-аминотиетан-1,1-диоксиды, а не продукты [4+2]-цикло-присоединения, как ожидалось. Параллельно наблюдалось образование небольшого количества ациклического сульфена.



В качестве другого возможного источника сульфена был предложен триметилсилилметансульхохлорид (**1**) [9], который легко получается из триметил(хлорметил)силана с общим выходом 58%.



При действии фторида цезия в ацетонитриле происходит десилилирование соединения **1** с образованием сульфена (и триметилфторсилана как побочного продукта). Генерирование сульфена этим способом дает более высокие выходы продуктов [2+2]-циклоприсоединения, чем стандартная методика (MsCl + Et₃N) [9].

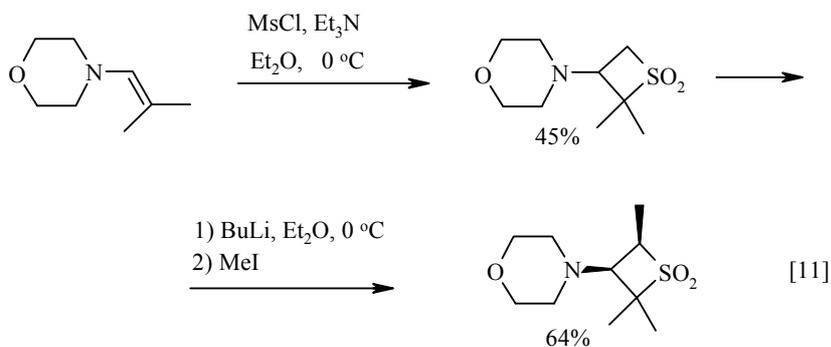
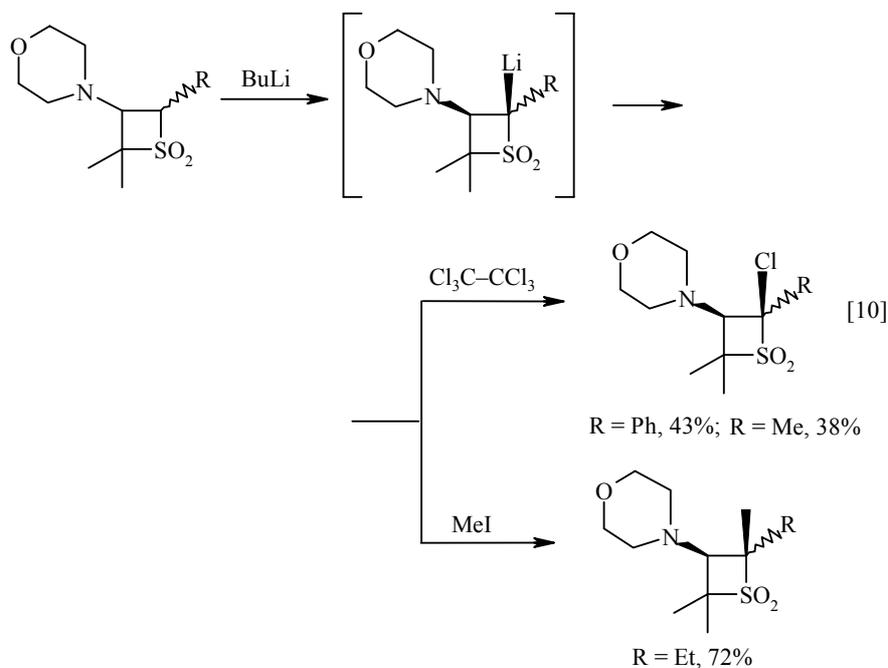


Зависимость выхода продуктов, %, от метода генерации сульфена

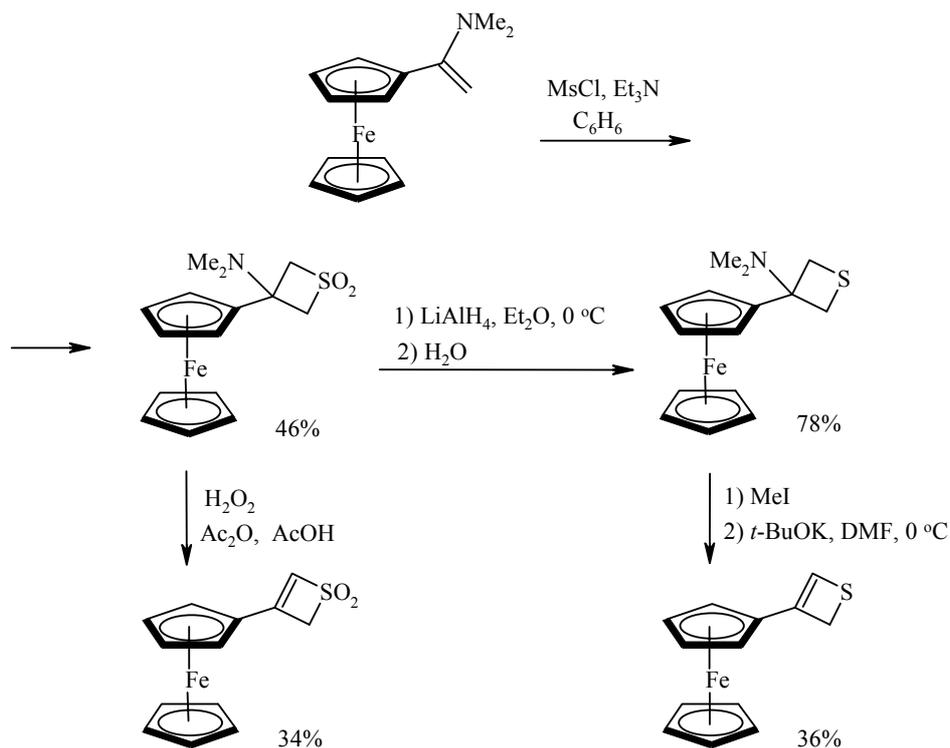
<i>n</i>	MsCl + Et ₃ N	1 + CsF
1	77	81
2	54	65

Продукты реакции циклоприсоединения – 3-аминотиетан-1,1-диоксиды –

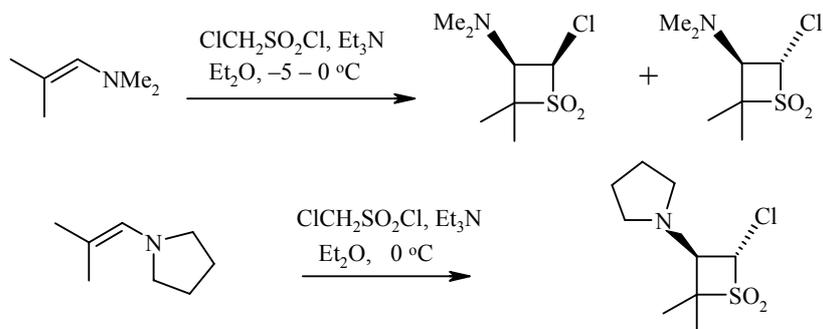
могут быть подвергнуты дальнейшей функционализации без раскрытия гетероцикла. Заместитель в положение 2 тиетанового кольца удастся ввести посредством реакции металлизации под действием *n*-бутиллития, которое протекает стереоселективно. Это обусловлено координацией атома лития в металлизированном сульфоне в *цис*-положении к аминному атому азота.



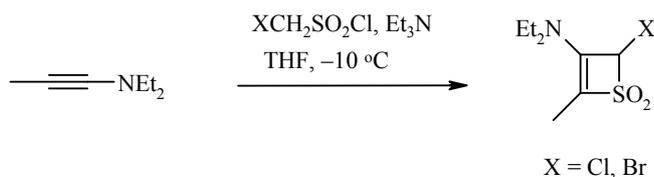
Интересным примером реакции [2+2]-циклоприсоединения незамещенного сульфена к енаминам с целью построения труднодоступной гетероциклической системы может послужить синтез 3-ферроценил-2H-тиета и его 1,1-диоксида [12].



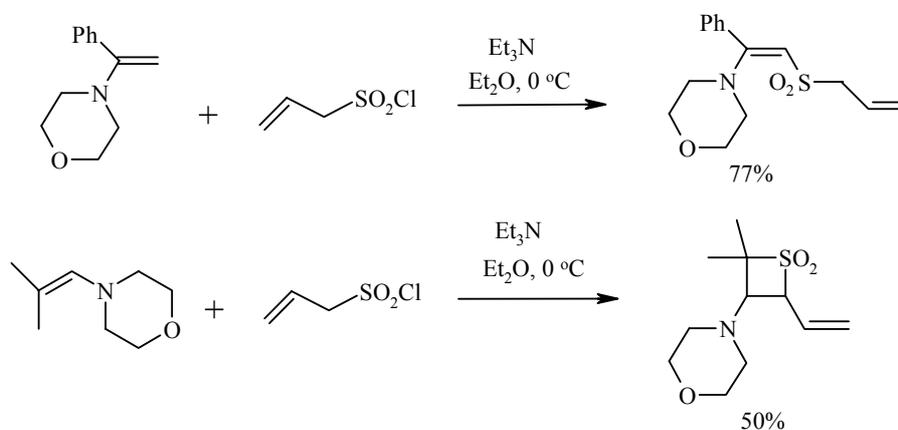
Авторы патента [13] указывают на возможность использования в качестве исходного сульфохлорида для генерации сульфена хлорметан- или бромметансульфонилхлорида, при этом продуктами реакции являются, соответственно, 2-хлор- или 2-бром-3-(диалкиламино)тиетан-1,1-диоксиды (выходы не приведены).



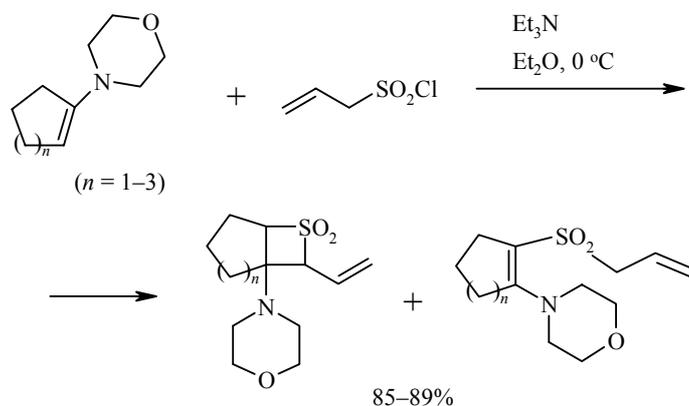
При использовании инаминов вместо енаминов получены 2-галоген-3-диалкиламино-2Н-тиет-1,1-диоксиды.



Переход к сопряженным винил- или этинилсульфенам, получаемым, соответственно, из аллил- или пропаргилсульфонилхлорида, напротив, существенно изменяет результат реакции. При этом ожидаемые 3-аминотиетан-1,1-диоксиды часто не образуются вовсе или их образование осложняется рядом побочных процессов. Присоединение винилсульфена к енаминам различного строения подробно исследовалось в работе [14]. Помимо продуктов [2+2]-циклоприсоединения в этих случаях образуются также ациклические аллилсульфоны – продукты атаки винилсульфена как электрофила по α -атому углерода енамина (реакция, аналогичная С-алкилированию или С-ацилированию енаминов без последующего гидролиза). Преимущественное образование того или другого продукта зависит от строения енамина; показано, что образуются они независимо. Единственным продуктом реакции винилсульфена с 4-(1-фенилвинил)морфолином является ациклический сульфен, в то время как 4-(2-метил-1-пропенил)морфолин образует только производное 3-аминотиетана.

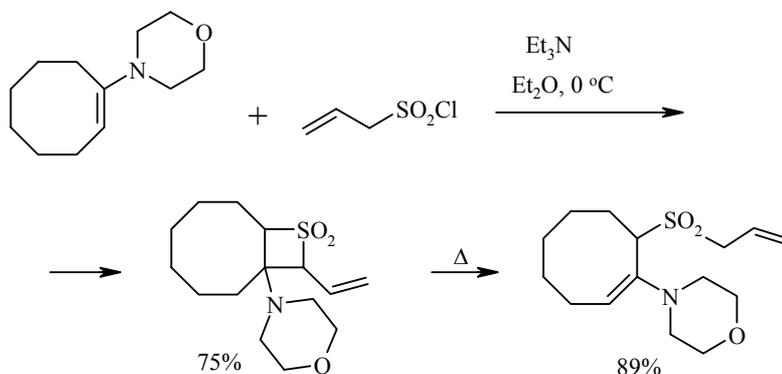


Последнее соединение термически устойчиво и не претерпевает раскрытия цикла ни в условиях реакции, ни при нагревании с основанием. Енамины, полученные из циклических кетонов, дают смесь обоих возможных продуктов.

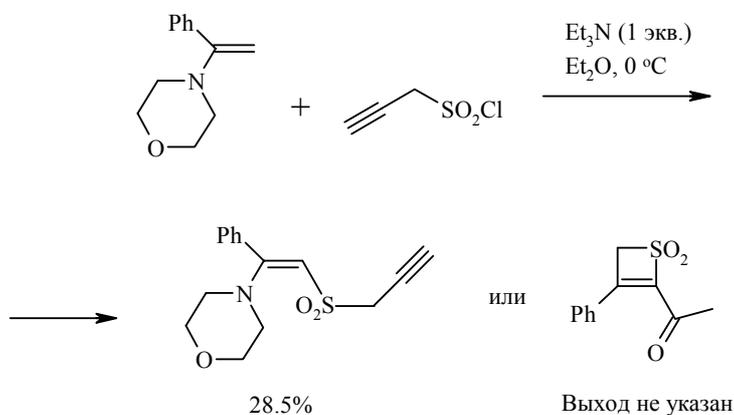


Единственным исключением оказался 1-(морфолино)циклооктен, кото-

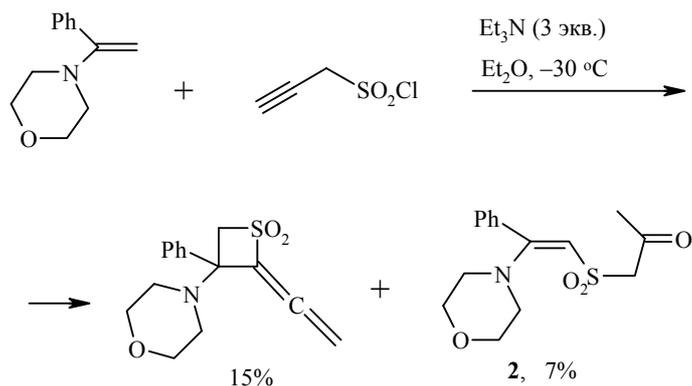
рый первоначально образует с винилсульфеном продукт [2+2]-циклоприсоединения, превращающийся с высоким выходом в экзоциклический сульфен при перекристаллизации из этанола (при этом также происходит миграция двойной связи).



При введении в реакцию с 4-(1-фенилвинил)морфолином пропаргилсульфонилхлорида в тех же условиях 3-аминотиетан-1,1-диоксид также не образуется [15]. В зависимости от способа обработки реакционной смеси был выделен или ациклический пропаргилсульфон (аналог продукта реакции этого енамина с системой аллилсульфонилхлорид–триэтиламин), или 2-ацетил-3-фенил-4Н-тиет-1,1-диоксид, продукт более сложных превращений.

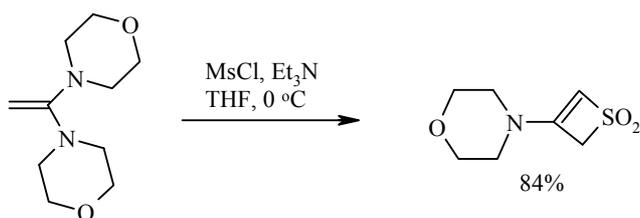
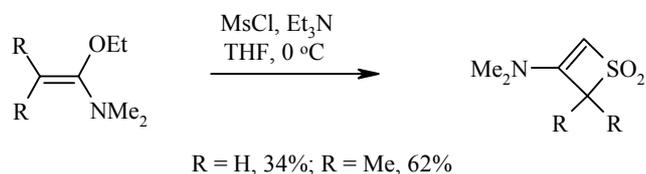


При использовании 3 экв. триэтиламина и более сильном охлаждении удалось выделить с низким выходом производное 3-аминотиетана, содержащее в положении 2 винилиденный заместитель вместо ожидаемого этинильного, а также ациклический сульфен **2** в качестве побочного продукта.

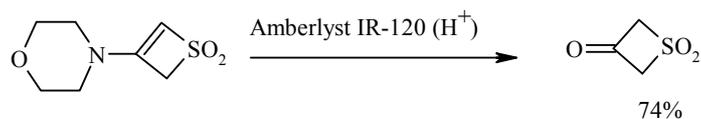


Образование соединения **2** наблюдалось и в первом эксперименте.

Ендиамины и 1-алкоксиенамины при действии сульфена образуют 3-диалкиламинотиет-1,1-диоксиды [16].

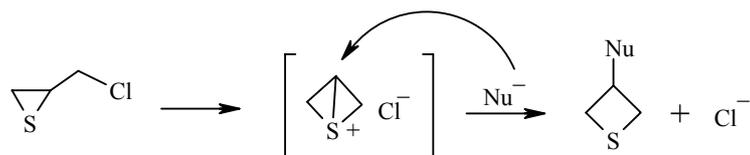


Кислотный гидролиз последнего соединения был использован для синтеза 3-оксотетан-1,1-диоксида.



2. Тиран-тиетановая перегруппировка

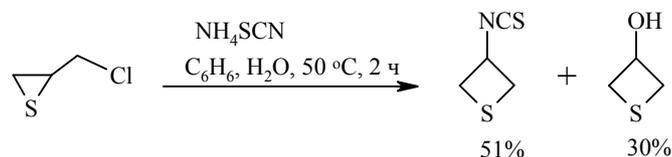
Тиран-тиетановая перегруппировка протекает при реакции (α -галогеналкил)тиранов с некоторыми нуклеофилами в протонных растворителях, обеспечивающих эффективную сольватацию катионов (вода, низшие спирты). Общая схема перегруппировки может быть представлена следующим образом [17]:



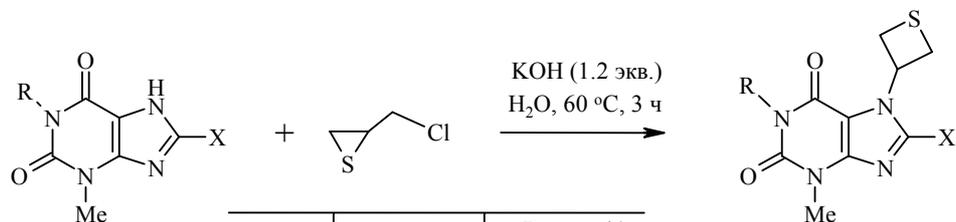
Промежуточно образующийся 1-тиониабидциклобутан атакуется нуклеофилом по атому углерода в положении 3 с раскрытием диагональной связи. Для перевода нуклеофила NuH в активную анионную форму (Nu⁻) необходимо присутствие по меньшей мере 1 экв. основания.

Наиболее обычные субстраты в этой реакции – фенолы [18, 19] и карбоновые кислоты [20], дающие в качестве продуктов 3-арилокси- и 3-ацилокситиетаны соответственно. Тиетан-3-ол может быть получен из (хлорметил)тиирана действием карбоната натрия в водном этаноле [21].

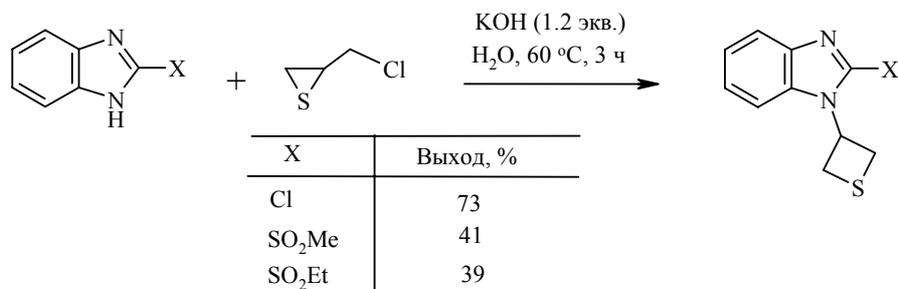
Хотя в работе [22] утверждается, что реакция (хлорметил)тиирана с тиоцианатом аммония приводит к образованию тиетан-3-илизотиоцианата, нам не удалось воспроизвести эти данные.



Алкилирование по атому азота (хлорметил)тиираном в водной щелочи, протекающее с тиран-тиетановой перегруппировкой, известно для двух типов гетероциклических систем – ксантинов и бензимидазолов [23].

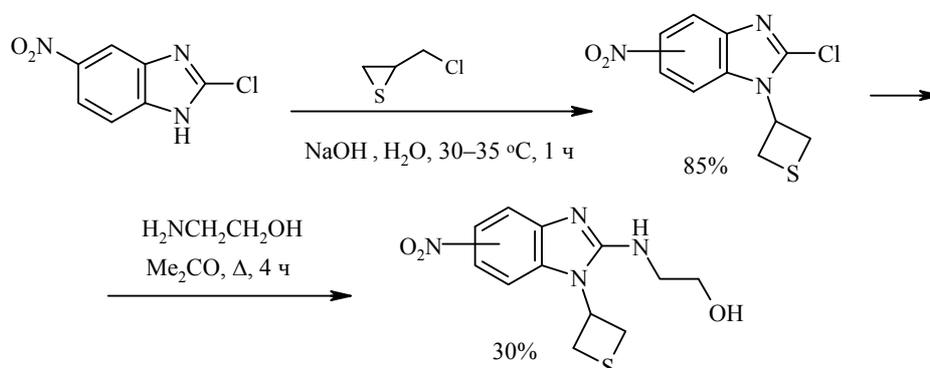


R	X	Выход, %
Me	Cl	31
Me	Br	44
Me	BnNH	36
Me	PhNH	33
H	Cl	28

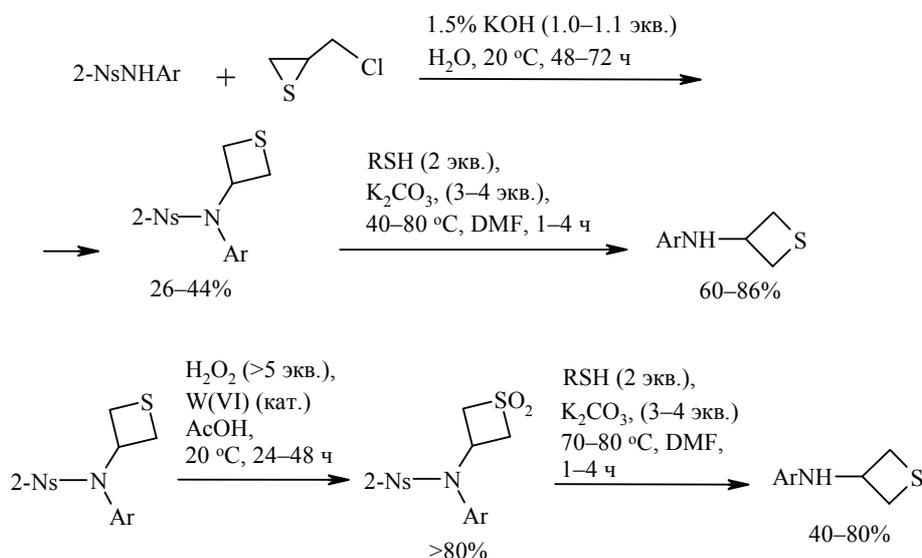


X	Выход, %
Cl	73
SO ₂ Me	41
SO ₂ Et	39

Производное 1-(3-тиетанил)бензимидазола в виде смеси изомеров было запатентовано в качестве соединения, проявляющего противовоспалительную активность [24].



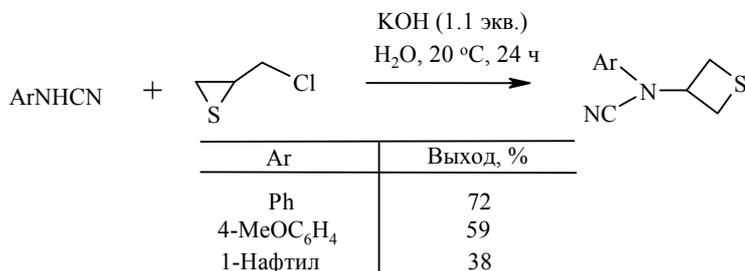
В аналогичную реакцию алкилирования с тиран-тиетановой перегруппировкой вступают также сульфамиды, причем в случае N-арилсульфамидов выходы продуктов – N-(тиетан-3-ил)сульфамидов – достигают 50–60%. Посредством алкилирования 2-нитробензолсульфанилидов (хлорметил)-тираном с последующим удалением 2-нитробензолсульфонильной группы были получены 3-(ариламино)тиетаны и 3-(ариламино)тиетан-1,1-диоксиды [25].



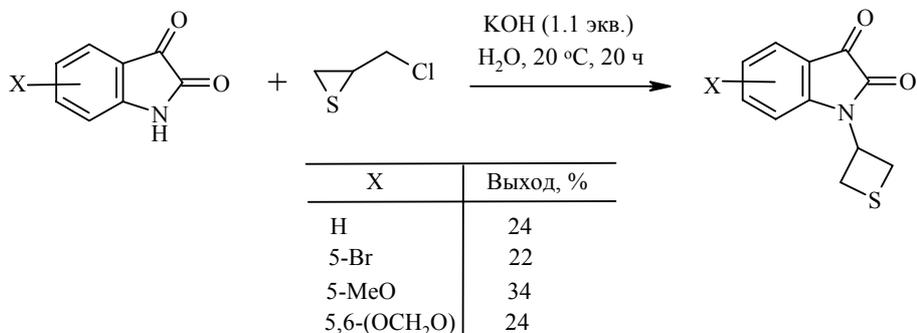
(2-Ns = 2-нитробензолсульфонил); Ar = Ph, 4-MeOC₆H₄, 2-*i*-PrC₆H₄, 4-ClC₆H₄, 1-нафтил, 3-O₂NC₆H₄; RSH = PhSH, HSCH₂CO₂H, 2-HSC₆H₄CO₂H

Метод неприменим к анилинам, содержащим сопряженный с реакционным центром сильный электроакцепторный заместитель (например, Ar = 4-O₂NC₆H₄) ввиду чрезвычайно низких выходов на стадии алкилирования (<2%).

Реакция арилцианамидов с (хлорметил)тиираном в разбавленной водной щелочи приводит к образованию N-арил-N-(тиетан-3-ил)цианамидов с выходами 40–70% [26].

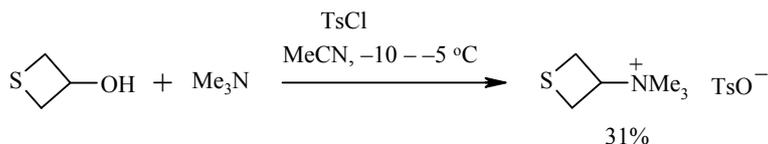


Незамещенные по атому азота изатины (за исключением 5-нитроизатина, который не вступает в реакцию) образуют при алкилировании (хлорметил)- или (бромметил)тиираном в разбавленном растворе водной щелочи N-(тиетан-3-ил)изатины с низкими выходами [26].



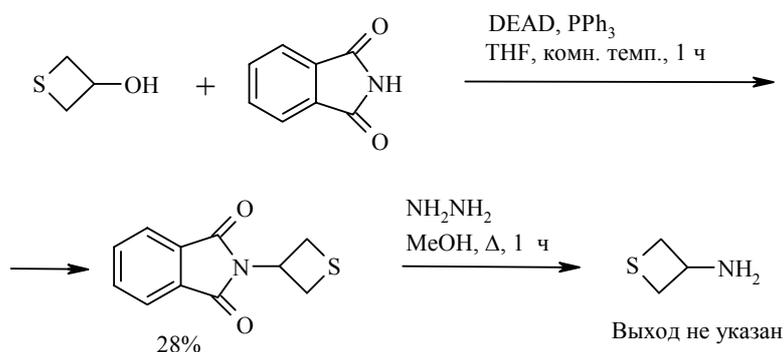
3. Нуклеофильное замещение при атоме С-3 тиетана

Нуклеофильное замещение для тиетанов с сульфидным атомом серы, содержащих хорошую уходящую группу в положении 3, неизвестно. Связано это с особой неустойчивостью этих соединений. Например, 3-тиетанилтозилат не описан и не был выделен при попытке синтезировать его по стандартной методике. Однако известно, что при введении в реакцию с тозилхлоридом смеси 3-тиетанола и избытка триметиламина в безводных условиях при пониженной температуре образуется с умеренным выходом соль триметил(тиетан-3-ил)аммония [6].

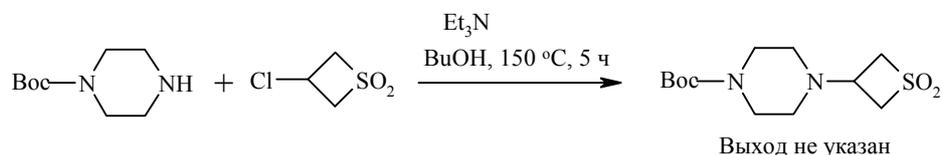


Реакция, очевидно, протекает через промежуточное образование 3-тиетанилтозилата, но никаких попыток установить тип механизма замещения (S_N1 или S_N2) в работе не сделано. Неустойчивость тиетанов с уходящей группой в положении 3 может быть связана с анхимерным содействием, оказываемым атомом серы, расположенным трансаннулярно. Следствием этого является исключительно легкое взаимодействие этих соединений с внешними нуклеофилами, в данном случае с триметил-амином. Напротив, тиетаны, содержащие в положении 3 худшие уходящие группы, например атом хлора, устойчивы.

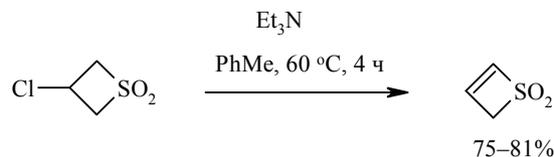
Авторы патента [27] сообщают о возможности синтеза незамещенного 3-аминотиетана по двустадийной схеме, первая стадия которой – реакция Мицунобу с тиетан-3-олом и фталимидом.



Реакция 3-замещенных тиетан-1,1-диоксидов (заместитель – уходящая группа) с аминами известна для диалкиламинов и также формально представляет собой нуклеофильное замещение, например [28].



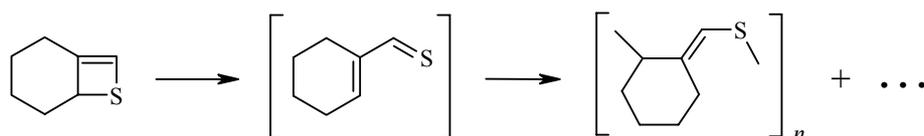
Однако в данном случае в качестве возможной и более вероятной альтернативы механизму S_N2 следует рассматривать процесс отщепления–присоединения, поскольку дегидрогалогенирование 3-хлортиетан-1,1-диоксида протекает легко и с высокими выходами при действии третичных аминов [29, 30].



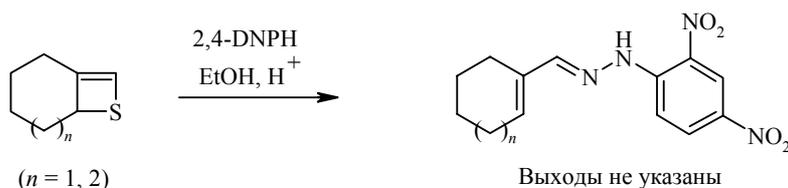
В отличие от соответствующего сульфида, 1,1-диоксотетан-3-илтозилат устойчив [30].

4. Присоединение по Михаэлю

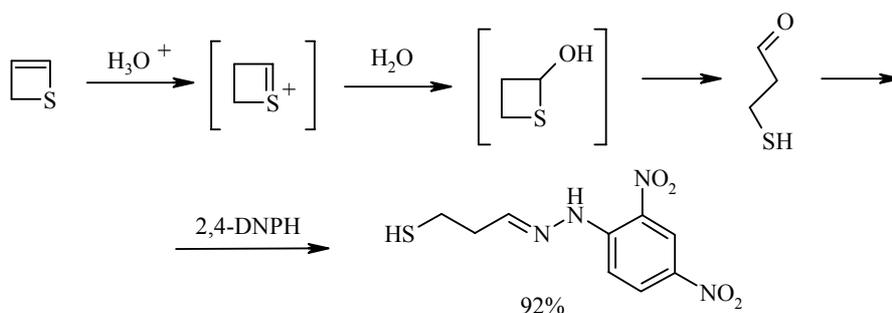
Применение тиетов в качестве акцепторов Михаэля с использованием аминов в роли нуклеофилов не описано. Связано это с весьма низкой устойчивостью тиетов и легкостью их вступления в разнообразные побочные реакции. В первую очередь это электроциклическое раскрытие кольца с образованием тиоакролеина и его аналогов, которые разлагаются с образованием смесей низкомолекулярных соединений и полимеров, содержащих винилсульфидные фрагменты [6].



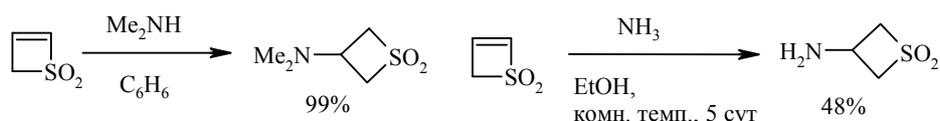
Незамещенный тиет полностью разлагается при комнатной температуре менее чем за 1 сут, некоторые его аналоги еще менее стабильны. В присутствии кислот тиеты реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином, давая не продукты присоединения по кратной связи, а гидразоны, образующиеся из соответствующих непредельных тиоальдегидов ($n = 1, 2$) [6].



Незамещенный тиет образует при этом с высоким выходом производное 3-меркаптопропионового альдегида [6].



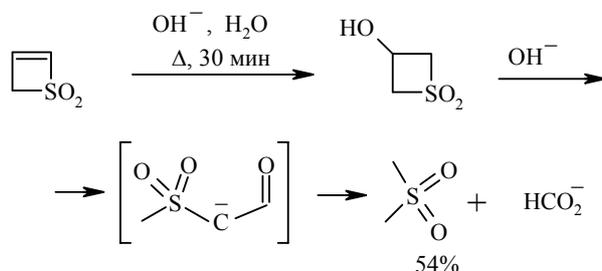
Напротив, тиет-1,1-диоксиды легко и с высокими выходами присоединяют вторичные амины или, хуже, аммиак (реакция с первичными аминами не описана) [31].



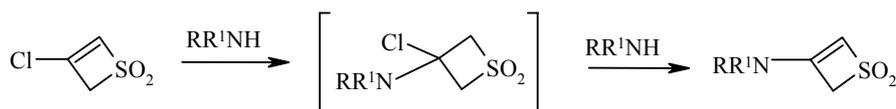
Однако восстановление получающихся таким образом 3-аминотиетан-1,1-диоксидов алюмогидридом лития является ненадежным методом:

выход на этой стадии, по-видимому, сильно зависит от природы заместителей в тиетановом цикле и для различных производных лежит в интервале 23–85% [6, 31].

В присутствии оснований тиет-1,1-диоксид аналогичным образом присоединяет H_2S , этанол, тиофенол, однако реакция с водным раствором гидроксида бария сопровождается разложением [31].



Взаимодействие вторичных аминов с 3-хлортиет-1,1-диоксидом представляет собой присоединение по Михаэлю с последующим элиминированием молекулы HCl [32]. Реакция протекает с выходами от средних до высоких.

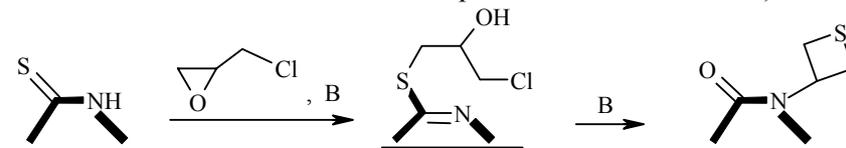


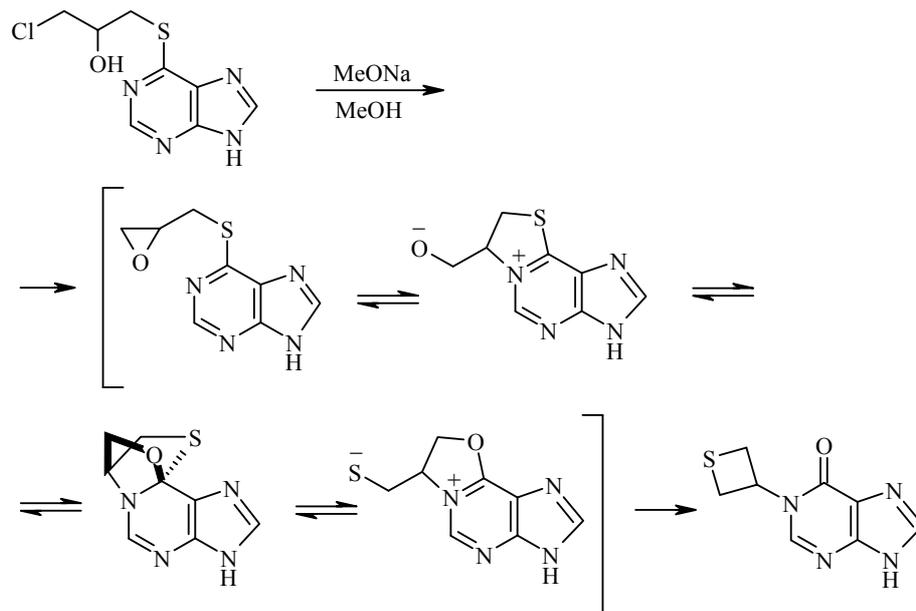
R	R ¹	Выход, %
Me	Me	66
Et	Et	95
	-(CH ₂) ₅ -	67
	-(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ -	59
Me	Ph	56

В качестве нуклеофилов в этой реакции можно также использовать имидазол (в присутствии триэтиламина), алкоholes и тиоляты.

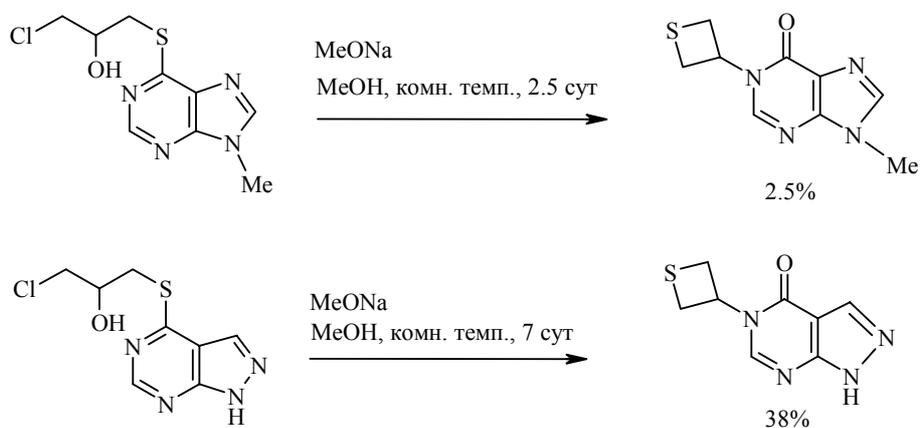
5. Перегруппировки соединений, содержащих тиамидный фрагмент

При алкилировании некоторых тиолактамов эпихлоргидрином в присутствии основания образуются продукты раскрытия оксиранового цикла, которые далее при действии более сильных оснований перегруппировываются в соответствующие N-(тиетан-3-ил)лактамы. Общая схема перегруппировки может быть представлена следующим образом (тиоамидный фрагмент должен входить в состав гетероциклической системы):

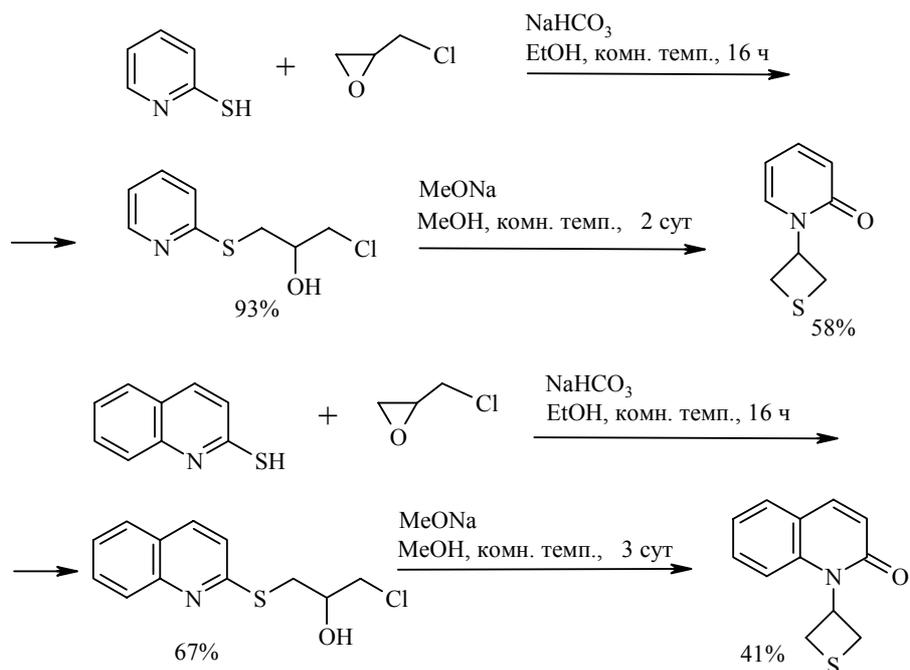




Введение метильного заместителя в положение 9 в молекуле 6-меркаптопурина уменьшает нуклеофильность атома N-1 пуриновой системы и, как следствие, резко снижает выход производного тиетана. Напротив, переход к системе пирозоло[3,4-*d*]пиримидина практически не влияет на выход целевого соединения [34].

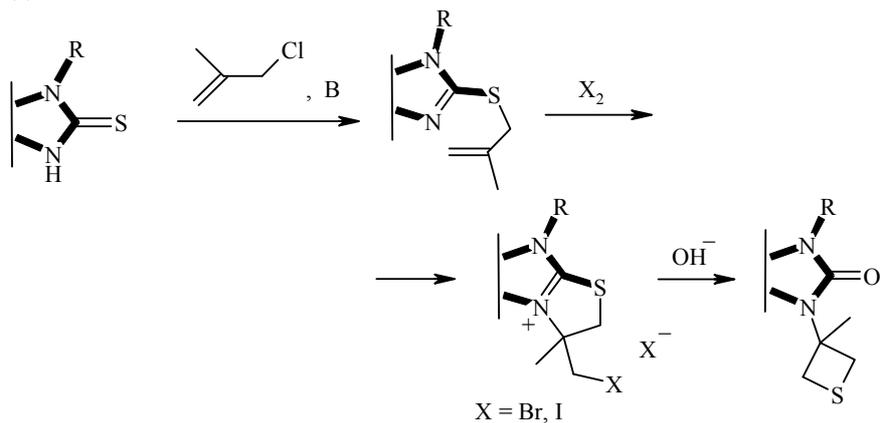


Аналогичным образом – и с более высокими выходами – могут быть получены 1-(тиетан-3-ил)-2(1H)-пиридон и 1-(тиетан-3-ил)-2(1H)-хинолон [34].

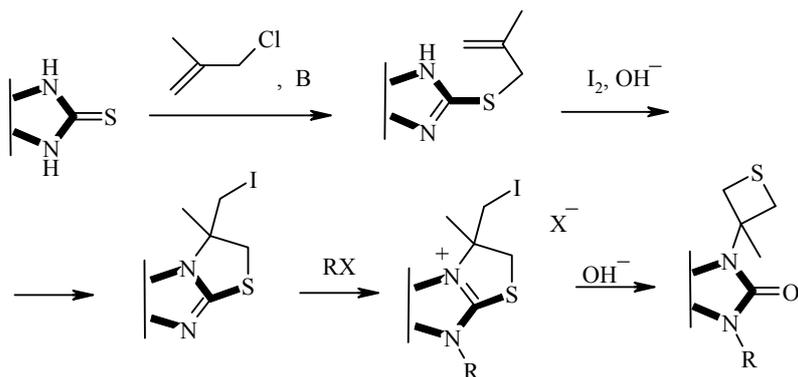


Попытки использовать в качестве субстратов 2-меркаптобензоксазол, 2-меркаптопиримидин, 2-меркаптоимидазол не приводили к производным тиетана, а 4-меркаптопиримидин дал в качестве основного продукта пиримидин-4(3H)-он (44%) и только 5% целевого соединения. Неудачей закончилась и серия экспериментов по введению в эту реакцию ациклических тиамидов; к сожалению, подробности этих экспериментов авторами не приведены [34].

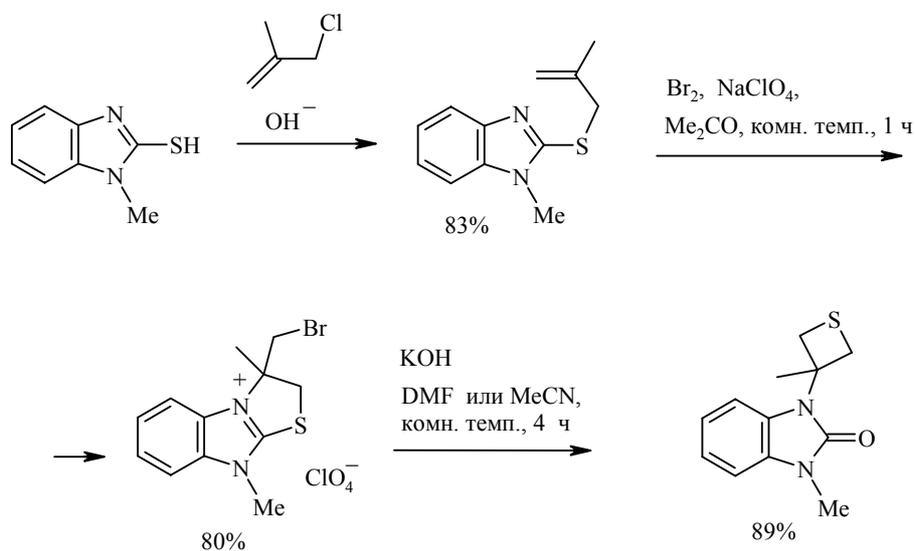
Сообщается о родственной перегруппировке 2-металлилсульфамидоил-азолов, протекающей при галогенировании с последующей обработкой основанием [35]. Общая схема превращения может быть представлена в виде:



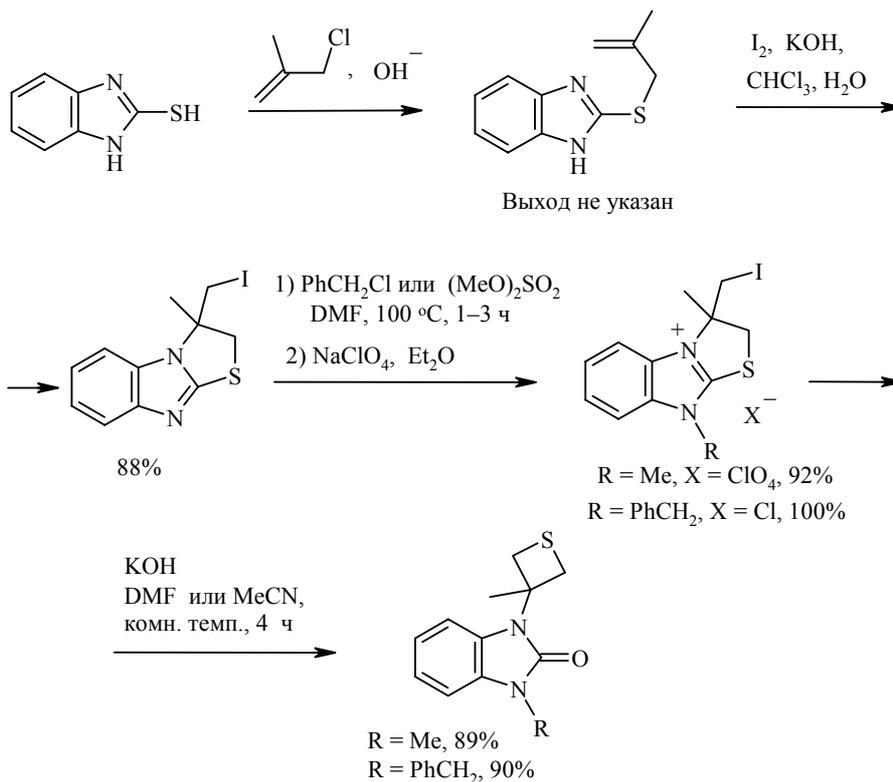
или



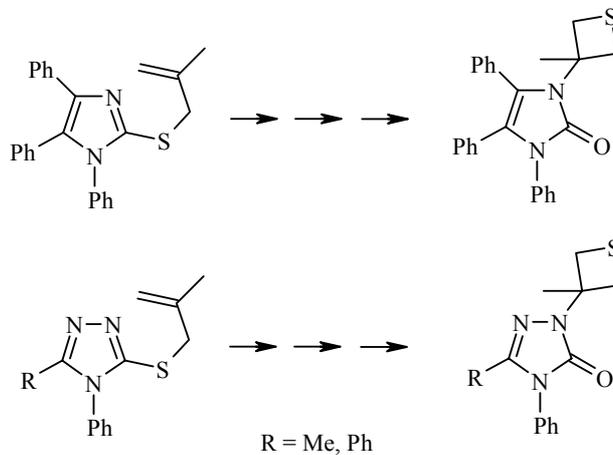
Первый вариант можно проиллюстрировать следующим примером:



В другом варианте в реакцию алкилирования по атому азота вводят 2,3-дигидроимидазо[2,1-*b*][1,3]тиазолы; в этом случае применение брома вместо иода приводит к сильному снижению выхода или образованию других продуктов.

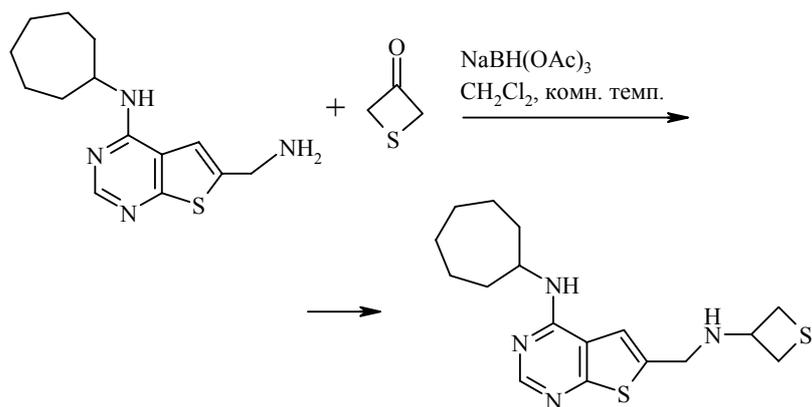


Аналогичным способом (и также с высокими выходами) могут быть получены N-(3-метилтиетан-3-ил)замещенные имидазолы и 1,2,4-триазолы [35].

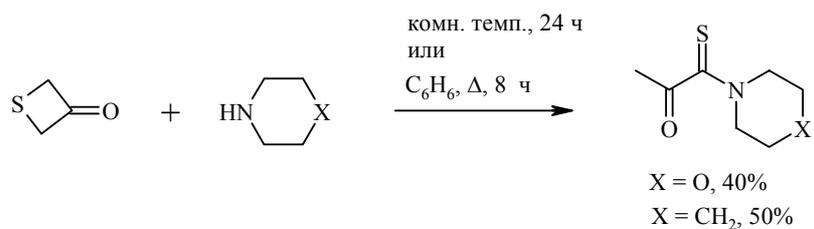


6. Восстановительное аминирование

Известен единственный успешный синтез производного 3-(алкилами-но)тиетана путем восстановительного аминирования тиетан-3-она, полученного *in situ* окислением тиетан-3-ола хлорохроматом пиридиния, выход не указан [36].

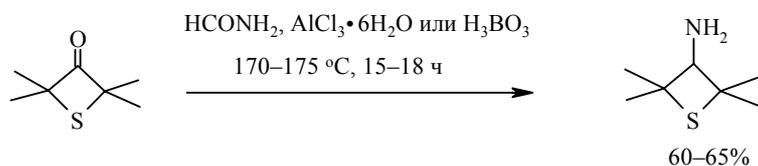


Вторичные амины не образуют енаминов при введении в реакцию с тиетан-3-оном. Вместо них с выходами порядка 40–50% образуются тио-амиды пировиноградной кислоты [37].



В качестве побочного продукта этой реакции обнаружен меркапто-ацетон.

Авторы патента [38] сообщают об успешном восстановительном аминировании стерически затрудненного 2,2,4,4-тетраметилтиетан-3-она действием формамида в присутствии кислотного катализатора.

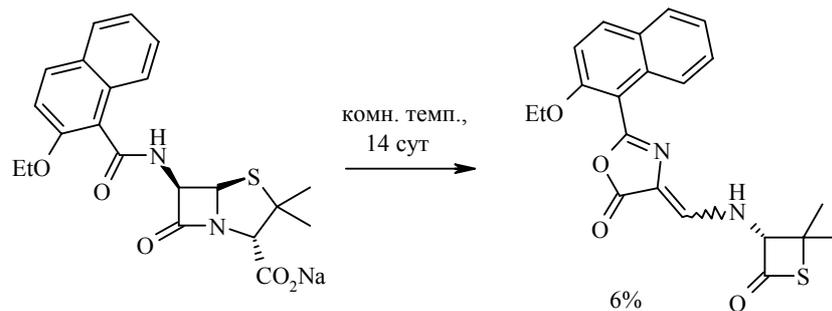


Отсутствие других данных о реакциях тиетан-3-она или его аналогов с алкил-, ариламинами или аммиаком приводит к заключению, что возможность синтеза производных 3-аминотиетана с произвольным набором заместителей путем восстановительного аминирования представляется весьма сомнительной.

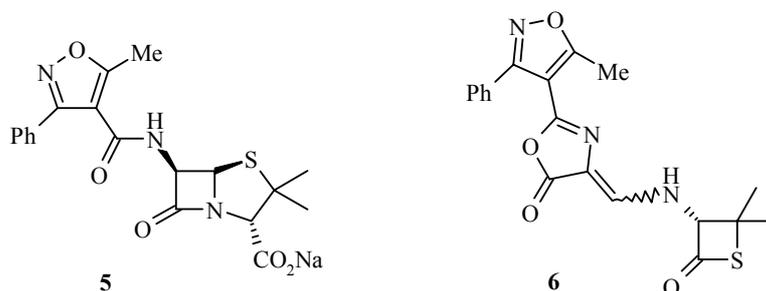
7. Производные 3-аминотиетан-2-она

Интерес к соединениям этой группы был вызван их обнаружением среди продуктов распада пенициллинов, а также возможностью использования в качестве ацилирующих реагентов для введения в молекулу фрагмента пеницилламина.

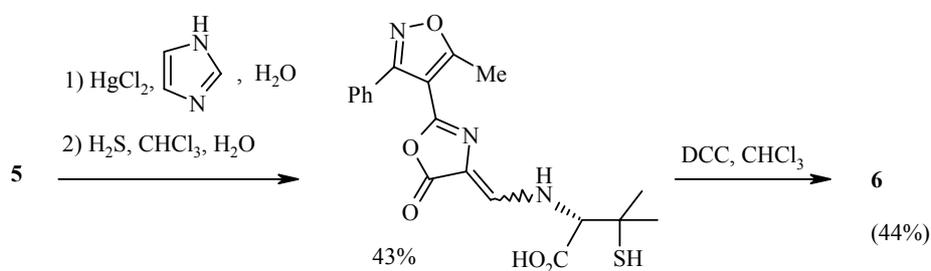
При хранении водного раствора натриевой соли антибиотика нафциллина выпадает осадок, из которого было выделено производное 3-амино-4,4-диметилтиетан-2-она [39].

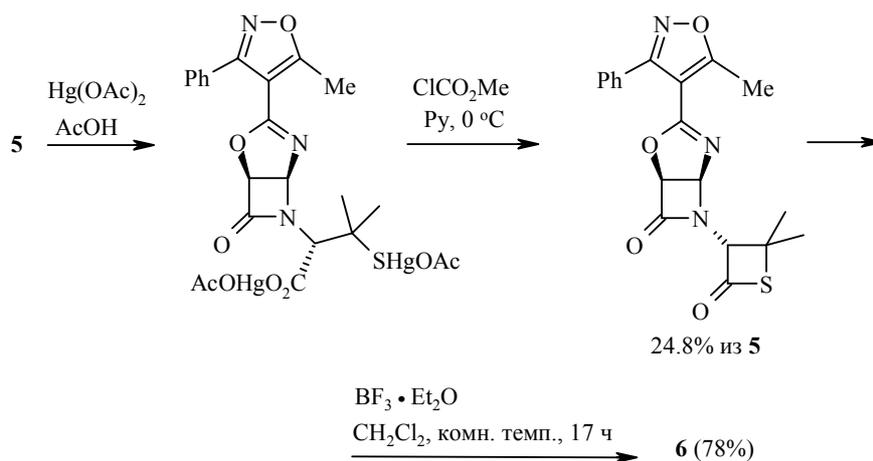


Из натриевой соли оксациллина **5** было выделено очень небольшое количество (0.006%) соединения **6**, содержащегося в препарате в качестве примеси.

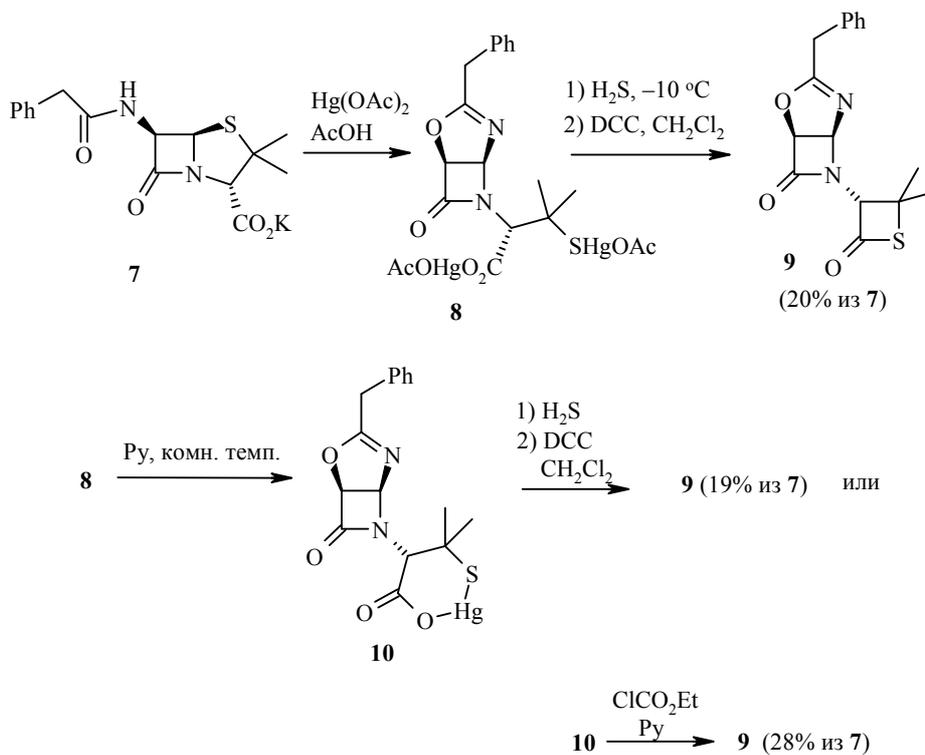


Структура **6** была подтверждена его направленным синтезом из соединения **5** [39].

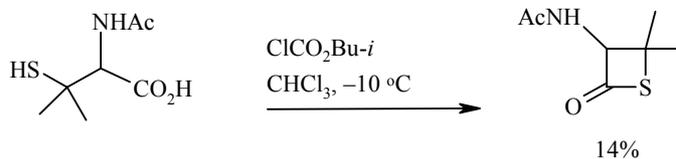
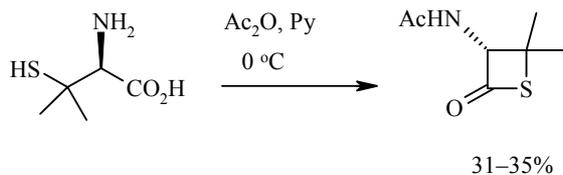




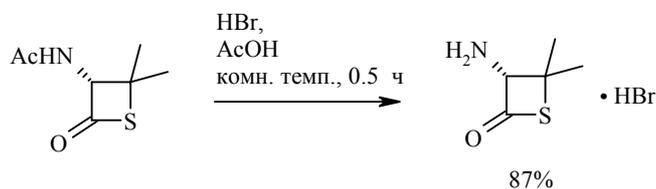
Аналогичные производные были получены также из бензилпенициллина **7** [40].



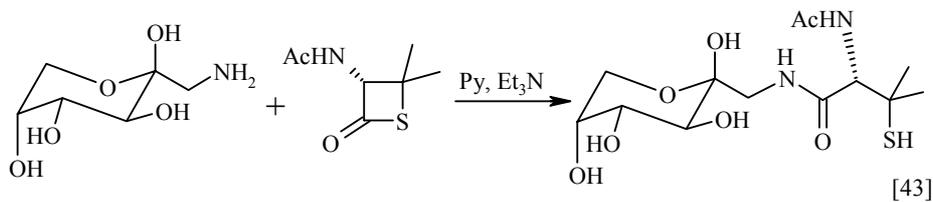
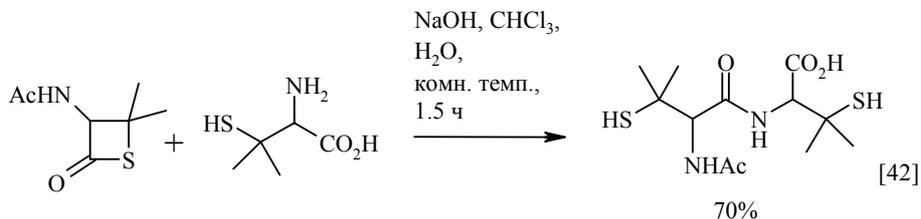
D-Пеницилламин [41] и N-ацетил-DL-пеницилламин [42] циклизируются в производные 3-аминотиетан-2-она под действием различных дегидратирующих агентов, причем для оптически активных аминокислот реакция протекает с сохранением конфигурации.



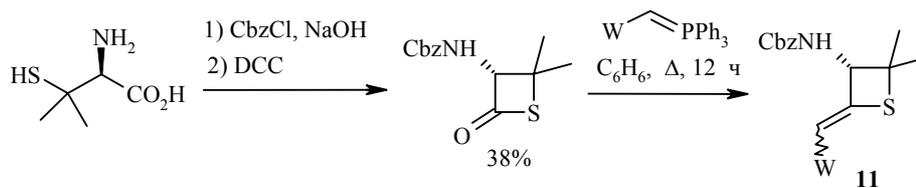
Ацетильная группа может быть удалена путем кислотного гидролиза, протекающего без раскрытия цикла и рацемизации [41].



Цикл 3-аминотиетан-2-онов легко раскрывается под действием аминов, в связи с чем они нашли применение как N-ацилирующие реагенты.



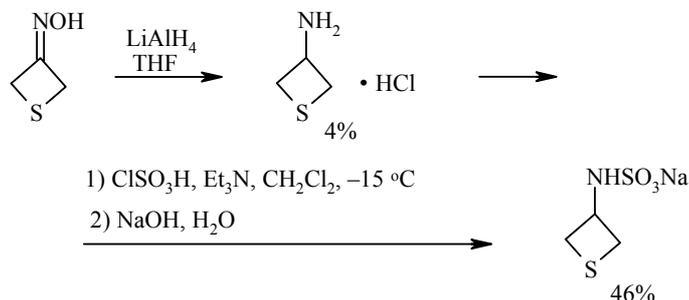
Кроме того, защищенные по атому азота 3-аминотиетан-2-оны могут быть введены в реакцию Виттига со стабильными илидами фосфора, в то время как для пятичленных аналогов, дигидро-2(3H)-оксотиофенов, эта реакция неизвестна [44].



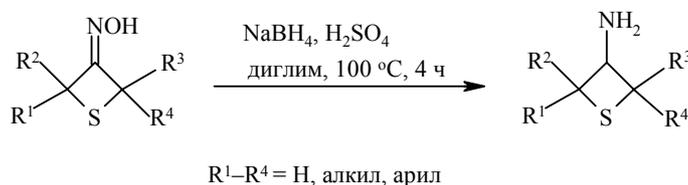
W	Выход, %	
	Z-11	E-11
CO ₂ Et	70	20
CN	64	
COMe	47	

8. Другие методы

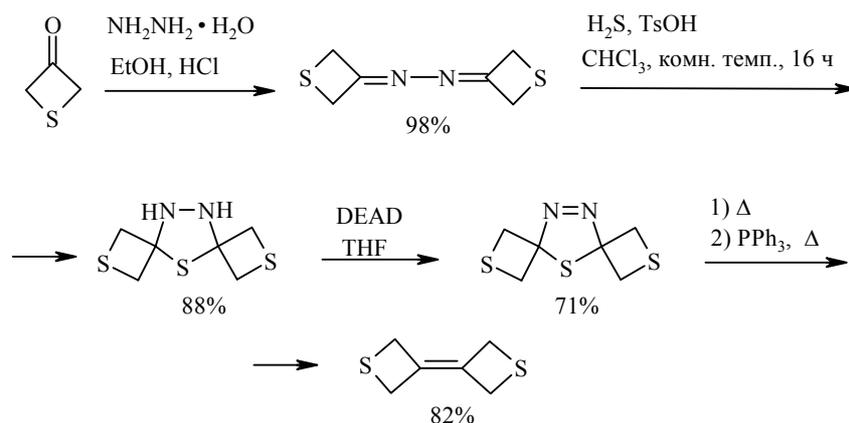
Для нескольких других описанных в литературе синтетических подходов к производным 3-аминотиетана общим является использование в качестве исходного соединения тиетан-3-она. Сообщалось о восстановлении оксима тиетан-3-она в незамещенный 3-аминотиетан с очень низким выходом; полученный амин далее использовался для синтеза производного сульфаминовой кислоты в ходе поисков безвредных аналогов синтетической вкусовой добавки цикламата [45].



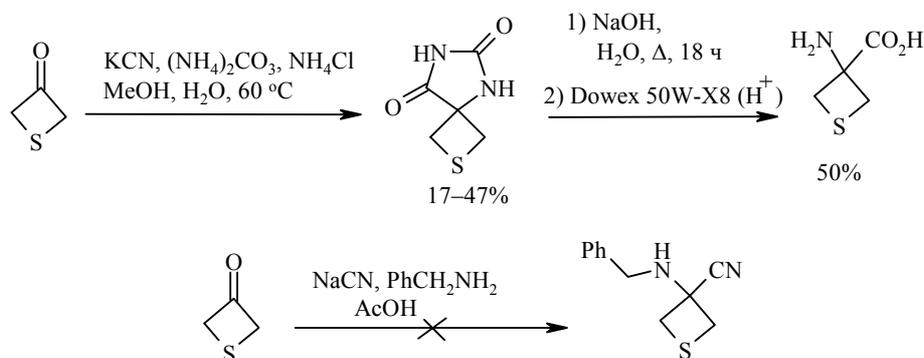
В патенте [46] сообщалось о возможности восстановления с высокими (~90%) выходами оксимов 3-тиетанонов с широким набором заместителей в положениях 2 и 4 действием диборана в диглиме в присутствии избытка серной кислоты при повышенной температуре.



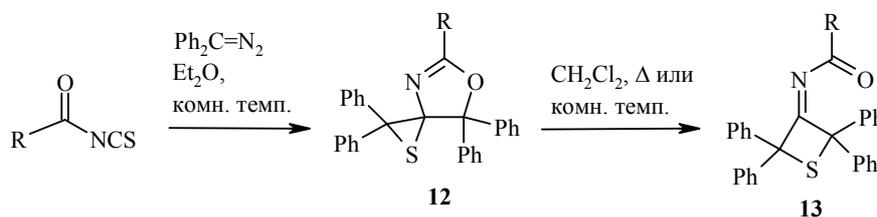
Производные тиетана с атомом азота в положении 3 являлись промежуточными соединениями в синтезе 3,3'-битиетанилидена [47].



3-Аминотиетан-3-карбоновая кислота была получена в две стадии с низким общим выходом из тиетанона-3 через гидантоин (модифицированный синтез Бухерера–Бергса) с последующим гидролизом, так как синтез Штреккера для этого кетона не приводит к желаемому результату [48].

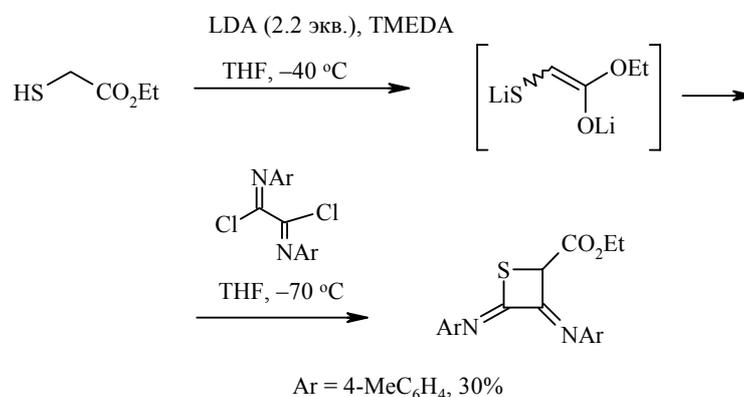


Известны единичные примеры синтезов 3-иминотиетанов. При взаимодействии ацилизотиоцианатов с 2 экв. дифенилдиазометана промежуточное образующееся спироциклическое соединение неустойчиво и претерпевает перегруппировку в 3-ацилимино-2,2,4,4-тетрафенилтиетан спонтанно или при слабом нагревании [49].



R	Выход, %	
	12	13
CCl ₃	37	83
CO ₂ Me	60	72
Ph	67	92
OEt	51	96
<i>t</i> -Bu	73	70

Дианион, полученный действием 2 экв. сильного основания на эфиры тиогликолевой кислоты, вступает в необычную для 1,2-дианионов реакцию циклизации с 1,2-дизэлектрофилом, роль которого выполняет бис-(иминоилхлорид), приводящую к образованию производного 2,3-дииминотиетана [50].



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. P. del Buttero, S. Maiorana, D. Pocar, G. D. Andrietti, G. Bocelli, P. Sgarabotto, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1483 (1974).
2. P. K. Claus, E. Jäger, *Monatsch. Chem.*, **116**, 1153 (1985).
3. Д. С. Юфит, Ю. Т. Стручков, Л. Н. Койков, П. Б. Терентьев, Ю. П. Бундель, *ХТС*, 651 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 525 (1983)].
4. A. D. Woolhouse, G. J. Gainsford, D. R. Crump, *J. Heterocycl. Chem.*, **30**, 873 (1993).
5. L. Birkofer, W. Quittmann, *Chem. Ber.*, **119**, 257 (1986).
6. D. C. Dittmer, P. L.-F. Chang, F. A. Davis, M. Iwanami, I. K. Stamos, K. Takahashi, *J. Org. Chem.*, **37**, 1111 (1972).
7. A. L. Schwan, J. Warkentin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1721 (1986).
8. Л. Н. Койков, П. Б. Терентьев, И. П. Глориозов, В. Н. Торочешников, В. Н. Байдин, Ю. Г. Бундель, *ХТС*, 643 (1983). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **19**, 518 (1983)].
9. E. Block, M. Aslam, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4203 (1982).
10. В. Н. Дрозд, В. В. Сергейчук, *ЖОрХ*, **11**, 1316 (1975).
11. В. Н. Дрозд, В. В. Сергейчук, *ЖОрХ*, **13**, 391 (1977).
12. Th. C. Sedergran, D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.*, **52**, 695 (1987).
13. M. H. Rosen, H. M. Blatter, US Pat., 3,639,614; *Chem. Abstr.*, **76**, 113 051 (1972).
14. S. Bradamante, S. Maiorana, G. Pagani, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 282 (1972).
15. S. Bradamante, P. del Buttero, S. Maiorana, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 612 (1973).
16. R. H. Hasek, P. G. Gott, R. H. Meen, J. C. Martin, *J. Org. Chem.*, **28**, 2496 (1963).
17. А. В. Фокин, А. Ф. Коломиец, *Химия тиранов*, Наука, Москва, 1978.
18. M. Sander, *Monatsch. Chem.*, **96**, 896 (1965).
19. А. А. Томашевский, В. В. Соколов, А. А. Потехин, *ЖОрХ*, **39**, 249 (2003).
20. Е. Н. Караулова, в кн. *Получение и свойства органических соединений серы*, Химия, Москва, 1998, с. 292.
21. E. P. Adams, K. N. Ayad, F. P. Doyle, D. O. Holland, W. H. Hunter, J. H. C. Nayler, A. Queen, *J. Chem. Soc.*, 2665 (1960).
22. М. А. Аллахвердиев, Р. К. Алекперов, Н. А. Ширинова, Н. А. Акперов, *ЖОрХ*, **36**, 589 (2000).

23. Ф. А. Халиуллин, В. А. Катаев, Ю. В. Строкин, *XГС*, 516 (1991). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **27**, 410 (1991)].
24. В. А. Катаев, А. Н. Халиуллин, Х. М. Насыров, И. А. Гайлюнас. Пат. RU 2 215 002. (<http://v3.espacenet.com/origdoc?DB=EPODOC&IDX=RU2215002&F=0&QPN=RU2215002>).
25. В. В. Соколов, А. Н. Буткевич, В. Н. Юсковец, А. А. Томашевский, А. А. Потехин, *ЖОрХ*, **41**, 1046 (2005).
26. А. Н. Буткевич, В. В. Соколов, А. А. Томашевский, А. А. Потехин, в кн. *Современные тенденции в органическом синтезе и проблемы химического образования, Тез. докл.*, Санкт-Петербург, 2005, с. 117.
27. Y. Kuramoto, M. Okuhira, T. Yatsunami, Eur. Pat. Appl. EP 393 400; *Chem. Abstr.*, **114**, 164 195 (1991).
28. M. T. Bilodeau, G. D. Hartman, J. M. Hoffman, W. C. Lumma, Jr., P. J. Manley, L. Rodman, J. T. Sisko, A. M. Smith, T. J. Tucker, Pat. WO 0245652; *Chem. Abstr.*, **137**, 33 318 (2002).
29. T. C. Sedergran, D. C. Dittmer, *Org. Synth.*, **62**, 211 (1984).
30. D. C. Dittmer, M. E. Christy, *J. Org. Chem.*, **26**, 1324 (1961).
31. D. C. Dittmer, M. E. Christy, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 399 (1962).
32. T. C. Sedergran, M. Yokoyama, D. C. Dittmer, *J. Org. Chem.*, **49**, 2408 (1984).
33. J. B. Press, Z. G. Hajos, R. A. Sawyers, *Tetrahedron Lett.*, **31**, 1373 (1990).
34. J. B. Press, J. J. McNally, Z. G. Hajos, R. A. Sawyers, *J. Org. Chem.*, **57**, 6335 (1992).
35. Н. И. Коротких, А. Ф. Асланов, Г. Ф. Раенко, О. П. Швайка, *ЖОрХ*, **35**, 752 (1999).
36. H. Itahana, T. Kamikubo, E. Nozawa, H. Kaku, M. Okada, T. Toya, A. Nakamura, PCT Int. Appl., WO 02 062803; *Chem. Abstr.*, **137**, 169 542 (2002).
37. K. F. Funk, R. Mayer, *J. Prakt. Chem.*, **21**, 65 (1963).
38. B. A. Hay, US Pat. 4,851,548 (1989); *Chem. Abstr.*, **112**, 76 922 (1990).
39. K. A. Ashline, R. P. Attrill, E. K. Chess, J. P. Clayton, E. A. Cutmore, J. R. Everett, J. H. C. Nayler, D. E. Pereira, W. J. Smith III, J. W. Tyler, M. L. Vieira, M. Sabat, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1559 (1990).
40. S. D. Karter, A. C. Kaura, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 388 (1980).
41. S. M. R. Al-Zaidi, M. M. L. Crilley, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2259 (1983).
42. H. A. Moynihan, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 797 (1994).
43. Y. Hou, X. Wu, W. Xie, P. G. Braunschweiger, P. G. Wang, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 825 (2001).
44. S. Al-Zaidi, R. J. Stoodley, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 995 (1982).
45. B. Unterhalt, M. Möllers, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, **323**, 317 (1990).
46. G. Knaup, S. Retzow, M. Schwarm, K. Drauz, Ger. Offen. DE 19 505 934; *Chem. Abstr.*, **125**, 221 553 (1996).
47. G. Seitz, H. Hoffmann, *Synthesis*, 201 (1977).
48. A. P. Kozikowski, A. H. Fauq, *Synlett*, 783 (1991).
49. G. L'Abbé, A. Francis, W. Dehaen, S. Toppet, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 67 (1995).
50. P. Langer, M. Döring, *Chem. Commun.*, 2439 (1999).

Санкт-Петербургский государственный университет,
химический факультет, Санкт-Петербург 198504,
Россия
e-mail: vsokolo@mail.ru

Поступило 20.03.2006