

В. В. Лясковский, З. В. Войтенко, В. А. Ковтуненко

11Н-ИЗОИНДОЛО[2,1-*a*]БЕНЗИМИДАЗОЛЫ

(ОБЗОР)

Суммированы сведения о методах синтеза и химических свойствах изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола и его производных. Приведены данные квантово-химических расчетов некоторых структур. Показаны возможности практического применения рассмотренных соединений.

Ключевые слова: 5Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолы, 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолы, 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-оны, 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-имины, пирроны, поли(изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолы), полимеры, биологическая активность, реакционная способность, синтез.

Исследование химических свойств производных изоиндола является важным направлением химии гетероциклических соединений [1–3]. Среди опубликованных работ по химии конденсированных изоиндолов можно отметить обзоры по триазоло- и тетразолаизоиндолам [4], а также по пиридо- и пиримидоизоиндолам [5]. В настоящем обзоре нами рассмотрены имеющиеся до мая 2006 г. данные о методах синтеза, химических превращениях и практически важных свойствах производных изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола.

Гетероциклическая система изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола представляет интерес, в первую очередь, с точки зрения практической важности построенных на ее основе соединений, которые находят применение в промышленности как красители и пигменты для различных волокон и пластмасс. Очень широко применяются также полимеры с изоиндолобензимидазоловым фрагментом.

В обзоре рассмотрены методы синтеза производных 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола (раздел 1) и обсуждены теоретические и спектроскопические данные, имеющиеся для этих соединений (раздел 2). Сведения о химических свойствах последних приведены в разделе 3. Далее уделяется внимание практической важности как низкомолекулярных, так и полимерных производных изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола (раздел 4), а также рассматриваются данные о биологической активности указанных соединений (раздел 5).

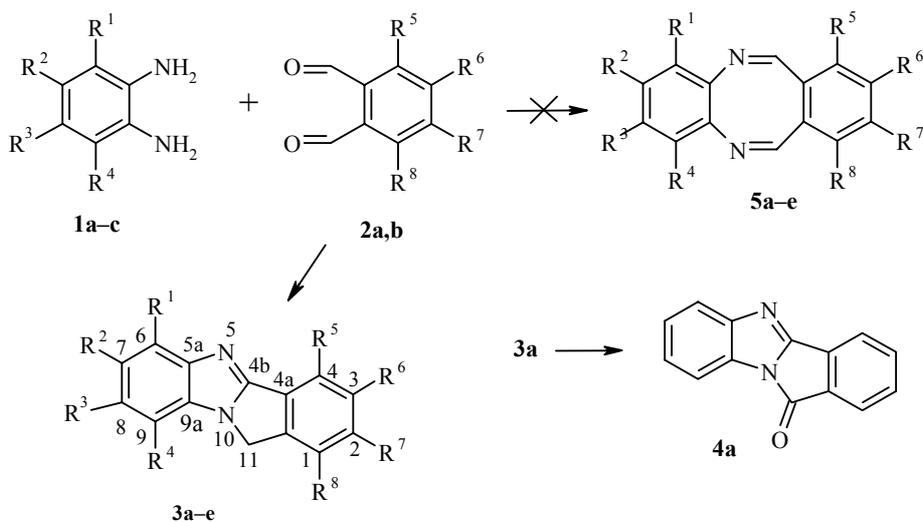
1. МЕТОДЫ СИНТЕЗА

1.1. Пути построения системы 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазола

1.1.1. Взаимодействие *o*-арилендиаминов с бифункциональными соединениями – *o*-дизамещенными ароматами

Наиболее распространенные методы синтеза разнообразных изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолов основаны на взаимодействии двух групп NH₂ *o*-арилендиаминов с двумя заместителями *o*-дизамещенных ароматов.

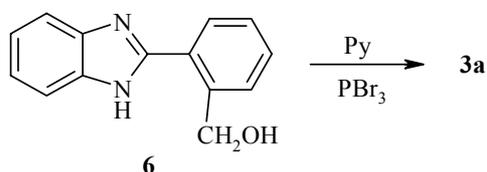
Так, в 1906 г. И. Тиле и К. Фальк [6] из *o*-фенилендиамин **1a** и фталевого альдегида **2a** впервые получили 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол **3a** (выход не указан), строение которого было подтверждено окислением в 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-он (**4a**). Позднее результаты этой работы были пересмотрены и продукту конденсации соединений **1a** и **2a** была приписана структура дибензаннелированного диазоцина **5a** [7]. Аналогично для продуктов, полученных из 2,3-нафталиндиальдегида (**2b**) и диамин **1a** [8], 2,3- и 1,2-диаминонафталинов (**1b** и **1c** соответственно) [9], а также из диальдегида **2a** и 2,3-диаминонафталина (**1b**) [9], было предложено строение бисаннелированных диазоцинов **5b–e**.



1 a R¹ = R² = R³ = R⁴ = H, **b** R¹ = R⁴ = H, R²+R³ = Z, **c** R¹+R² = Z, R³ = R⁴ = H;
2 a R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = H, **b** R⁵ = R⁸ = H; R⁶+R⁷ = Z;
3, 5 a R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = H, **b** R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = R⁸ = H, R⁶+R⁷ = Z,
c R¹ = R⁴ = R⁵ = R⁸ = H, R²+R³ = R⁶+R⁷ = Z, **d** R¹+R² = R⁶+R⁷ = Z, R³ = R⁴ = R⁵ = R⁸ = H;
e R¹ = R⁴ = R⁵ = R⁶ = R⁷ = R⁸ = H, R²+R³ = Z; Z = CH=CH-CH=CH

Результаты последующих исследований, однако, показали, что все перечисленные выше продукты имеют структуры не **5a–e**, а **3a–e**. Так, строение соединения **3a** было подтверждено результатами действия на него натриевой соли 1,2-нафтохинон-4-сульфонокислоты в ДМФА (раствор окрашивается в темно-зеленый цвет, что является качественной реакцией

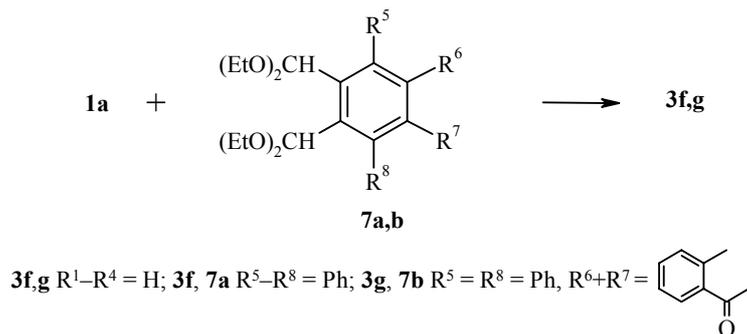
на наличие в молекуле бензиламинового или индольного фрагмента) [10], встречным синтезом из *o*-(имидазол-2-ил)бензилового спирта **6** (выход 18.4%) [11, 12], а также данными спектра ЯМР ^1H и сравнением его УФ спектра с УФ спектрами 1-бензил-2-фенилбензимидазола и азометина, полученных из бензальдегида и анилина [13].



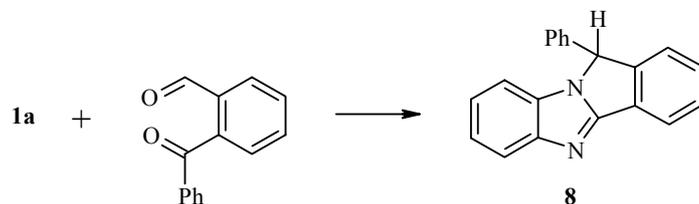
Строение соединений **3b–e** подтверждено данными спектров ЯМР ^1H [13, 14].

На основании реакции диамина **1a** с *o*-фталевым альдегидом был предложен флуориметрический метод определения *орто*-фенилендиамина в присутствии *мета*- и *пара*-изомеров [15].

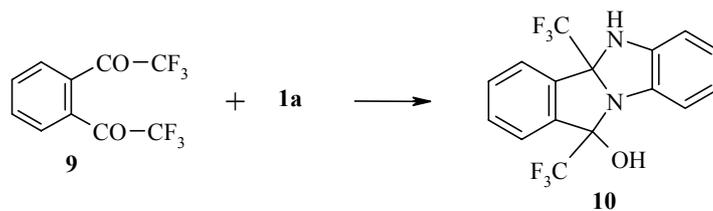
Вместо диальдегидов типа **2** для построения системы изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазола могут использоваться и подобные им по строению диацетали: из диамина **1a** и диацеталей **7a,b** были получены продукты **3f,g** (выходы 83 и 8% соответственно) [16].



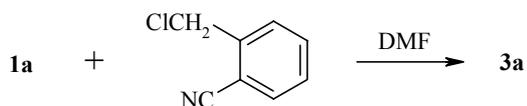
Замена в диальдегиде **2a** одной из групп CHO на группу COR позволяет построить систему изоиндолобензимидазола с заместителем R в положении 11. Так, из диамина **1a** и *o*-бензоилбензальдегида было синтезировано 11-фенилпроизводное **8** [17].



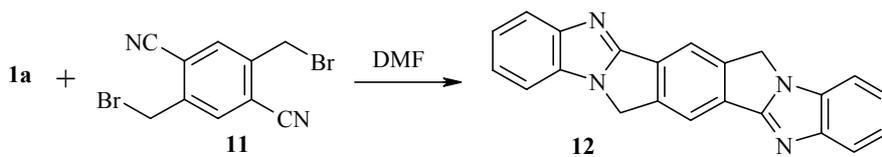
В результате конденсации диамина **1a** с *o*-арилендикетоном **9** был получен продукт **10** с выходом 86% [18].



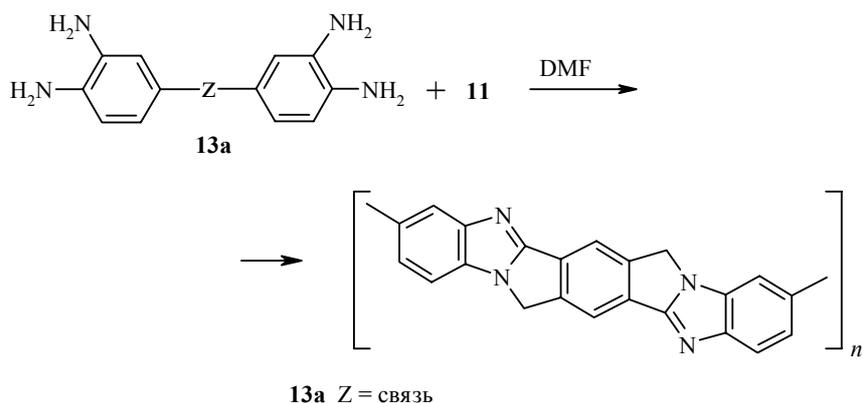
Помимо рассмотренных выше диальдегидов **2** и диацеталей **7** для построения системы типа **3** успешно использовался также *o*-(хлорметил)-бензонитрил. Бабичев с сотрудниками предложили метод получения изоиндолобензимидазола **3a** с выходом 58% конденсацией указанного нитрила с диамином **1a** [19].



С соединением **11**, содержащим четыре функциональные группы, взаимодействуют две молекулы диамин **1a**, что приводит к образованию продукта **12** [20].

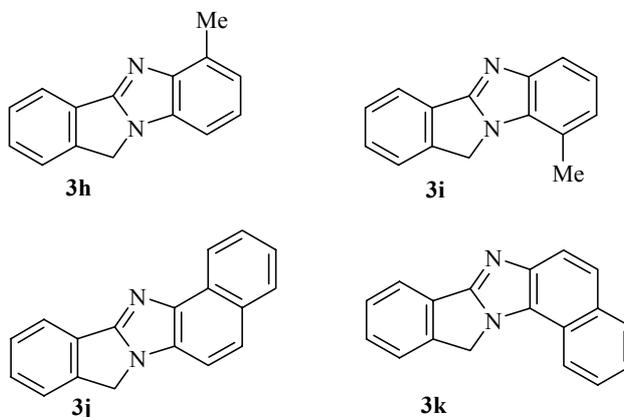


Если вместо диамин **1a** используется тетраамин **13a**, то в результате реакции с соединением **11** образуется соответствующий полимер [20]. Подобные полимеры, по-видимому, не нашли применения: сведений в литературе, кроме указанной выше работы, о них нет.



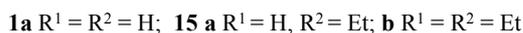
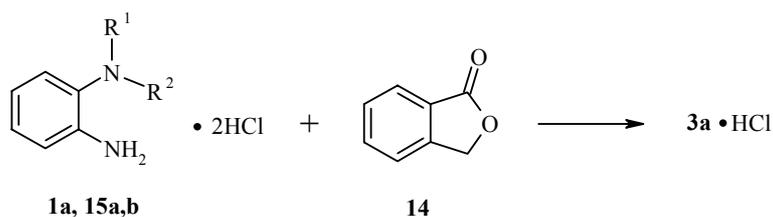
В результате взаимодействия *o*-(хлорметил)бензонитрила с несимме-

тричными диаминами, 3-метил-*o*-фенилендиамином и 1,2-диаминонафталином **1c** в обоих случаях получено по два изомерных продукта **3h,i** и **3j,k**, соответственно, которые были разделены перекристаллизацией [21].

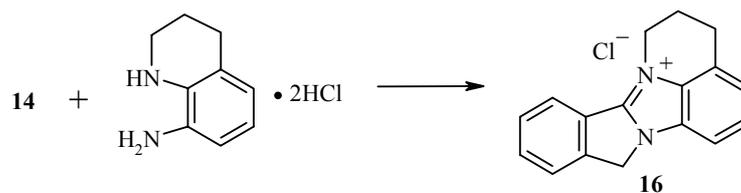


1.1.2. Взаимодействие *o*-арилендиаминов с фталидом, дитиофталидом и индоленинами

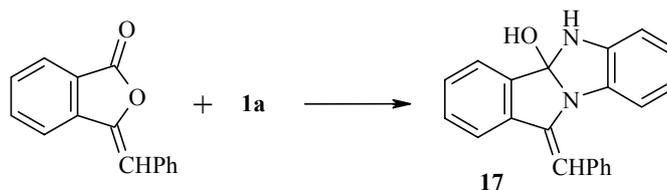
К рассмотренным в разделе 1.1.1 примерам синтеза изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолов близки методы, основанные на взаимодействии *o*-арилендиаминов **1** или их гидрохлоридов с фталидами, дитиофталидами и индоленинами, выступающими в роли бифункциональных соединений. Например, один из способов получения гидрохлорида изоиндолобензимидазола **3a**•HCl заключается в сплавлении фталида **14** с гидрохлоридом диамина **1a** или его *N*-этил- и *N,N*-диэтилзамещенными производными **15a,b** при 200 °С. Выходы указанного гидрохлорида составляют 40, 40 и 15% соответственно [22].



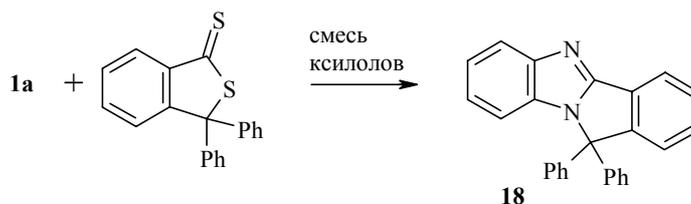
В роли гидрохлорида диамина типа **15** может использоваться 8-аминотетрагидрохиолин и в подобных условиях в этом случае образуется соль **16** [23].



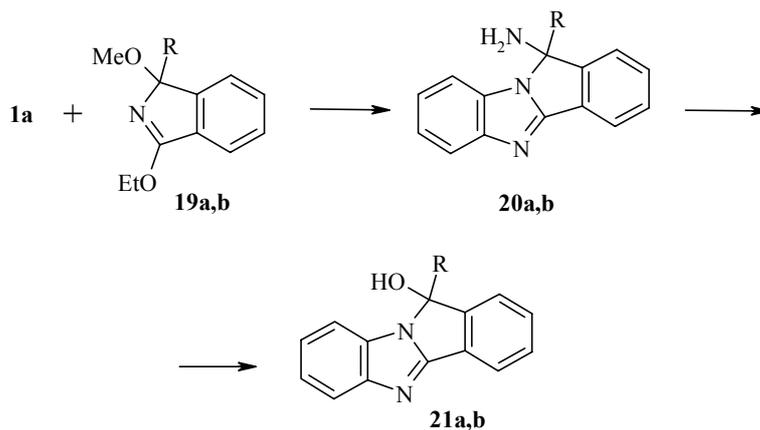
Аналогично из диаминa **1a** и 3-бензилиденфталида синтезирован спирт **17** [24].



Подобно фталиду реагирует с диамином **1a** 3,3-дифенилдитиофталид, образуя с выходом 84% соединение **18** [20]:



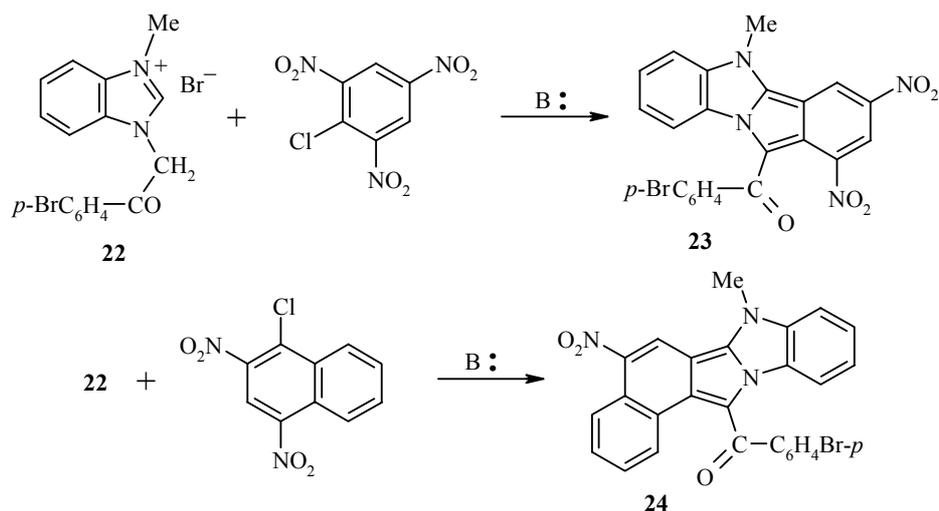
В работе [9] предложен способ получения 11,11-дизамещенных изоиндолобензимидазолов конденсацией амина **1a** с индолининами **19a,b**. При гидролизе продуктов **20a,b** образуются соответствующие спирты **21a,b**.



19–21 a R = Ph, b R = C₆H₄Cl-*p*

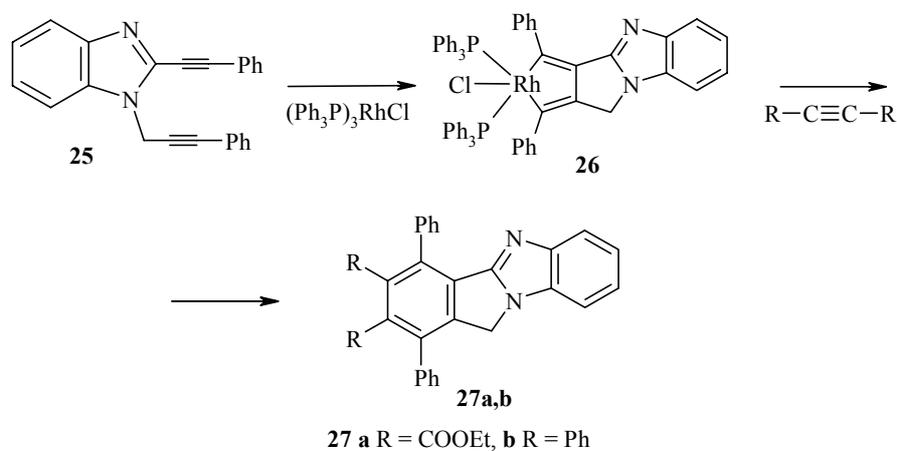
1.1.3 Синтез из полинитрогалогенаренов (синтез Кренке)

По данным Ф. Кренке, взаимодействие бромметилата замещенного бензимидазолия **22** и пикрилхлорида в присутствии основания приводит к полизамещенному изоиндолобензимидазолу **23** (выход 89%). Аналогично из соли **22** и 2,4-динитро-1-хлорнафталина синтезировано соединение **24** (выход 16%) [25].



1.1.4. Синтез с использованием циклопентадиеновых комплексов родия

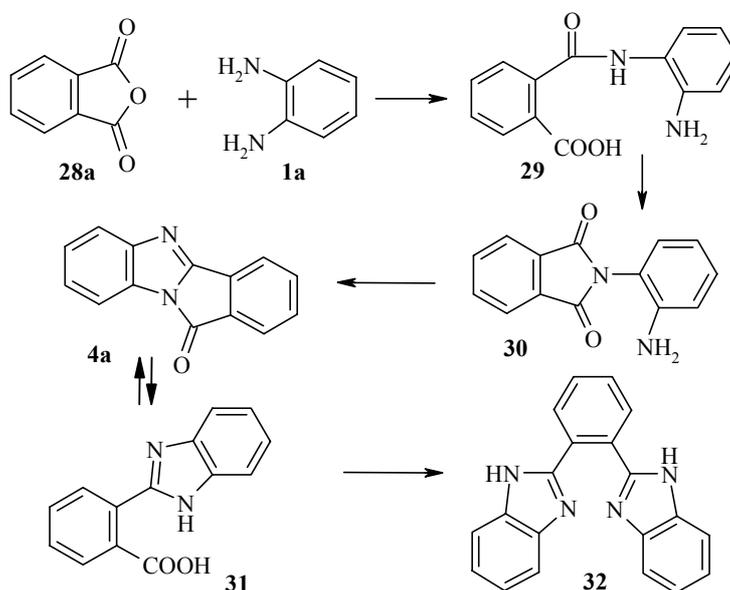
Интересный способ получения замещенных изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолов предложен в работе [26]. Дизамещенный бензимидазол **25** с трис(трифенилфосфин)родийхлоридом образует продукт **26**. Обработка последнего диэтиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты в ксилоле приводит к диэфиру **27a** (выход 54%), а дифенилацетиленом – к тетрафенилзамещенному **27b** (выход 85%) [26].



1.2. Способы получения 11Н-изоиндоло[2,1-а]бензимидазол-11-онов и -11-иминов

1.2.1. Взаимодействие *o*-арилендиаминов с производными фталевой кислоты

Наиболее распространенный способ получения 11Н-изоиндоло[2,1-а]-бензимидазол-11-она (**4a**) основан на конденсации *o*-фенилендиамин **1a** с фталевым ангидридом **28a** [7, 27]. При этой реакции возможно образование разных продуктов [28, 29] (см. схему ниже), что определяется условиями проведения процесса. В метаноле при умеренной температуре образуются небольшие количества полиамида фталевой кислоты **29** и замещенного фталимида **30** [30], при кипении – только смесь (1:1) соединения **30** и бензимидазолилзамещенной бензойной кислоты **31**, причем состав указанной смеси при дальнейшем нагревании не изменяется [28]. В воде и уксусной кислоте первоначально возникающий фталимид **30** при достижении температуры кипения реакционной массы превращается в основном в замещенную бензойную кислоту **31**, а также (в небольших количествах) – в целевой изоиндолобензимидазолон **4a** и бис(2-бензимидазолил)бензол **32** [28, 30]. Такого же состава продукты получают в пиридине, а в нитробензоле реакция ускоряется и увеличивается содержание соединения **4a** [28].

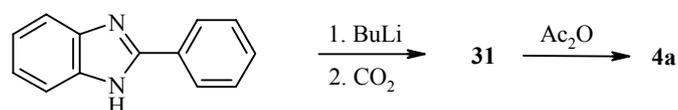


По данным ИК и ЯМР ^1H спектров [31], в диметилацетамиде из соединения **28a** при температуре 120, затем 140 и 200 °С на первой стадии образуется амид **29**, а затем – фталимид **30** и изоиндолобензимидазолон **4a**.

При сплавлении ангидрида **28a** и диамина **1a** в зависимости от условий преимущественно образуется соединение **30**, либо **32**, либо **4a** (по данным ЯМР ^1H). Так, в результате выдерживания указанных реагентов при $115\text{ }^\circ\text{C}$ в вакууме образуется продукт **30** (32%), при $250\text{ }^\circ\text{C}$ – **32** (49%), а при $140\text{ }^\circ\text{C}$ – **4a** (44%) [32].

Существует единое мнение [29, 31, 32], что превращение **30** → **4a** можно реализовать при температурах $195\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, а превращение **31** → **4a** – только при $240\text{--}270\text{ }^\circ\text{C}$. Вывод Ариента, о том, что соединение **31** образуется в результате гидролиза изоиндолобензимидазолон **4a** [28, 30] не согласуется с данными работ [29, 32]. Для синтеза продукта **4a** рекомендуется либо плавление соединений **29** или **30** при $250\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$, либо кипячение их в уксусном ангидриде [28].

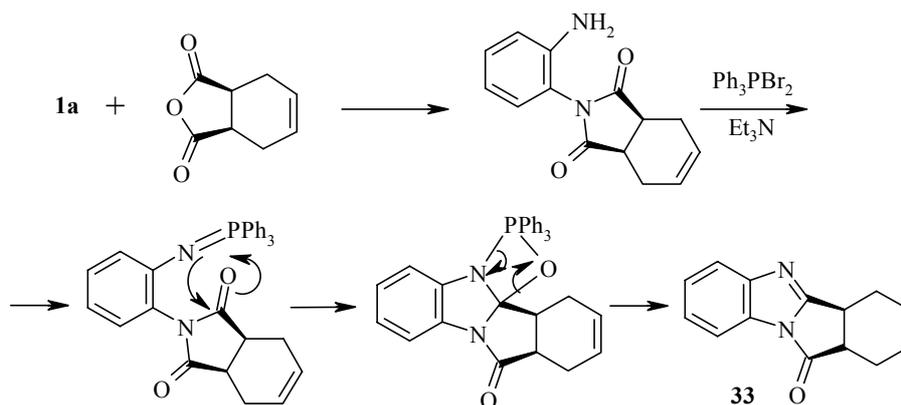
Кислоту **31** можно также получить другим путем и ввести в реакции, приводящие к целевому изоиндолобензимидазолону **4a**, например, исходя из 2-фенилбензимидазола [33]:



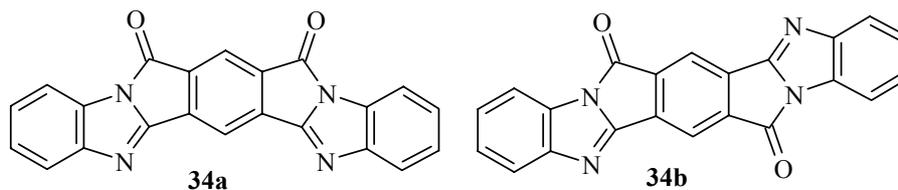
Сложности, связанные с получением продукта **4a**, как и легкость его гидролиза, обусловлены тем, что замыкание второго пятичленного кольца в соединениях **30** и **31** требует большой деформации их молекул, которой можно достичь только в очень жестких условиях.

Взаимодействие фталевого ангидрида с 2-нитроанилином в условиях восстановления последнего ($\text{Fe}+\text{AcOH}$) также приводит к продукту **4a** с выходом 90% [34].

Предложен метод синтеза частично гидрированного изоиндолобензимидазолон **33** по азареакции Виттига (выход 48%) [35]:

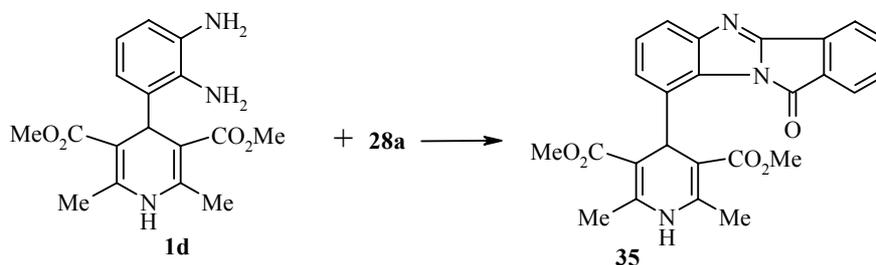


Из диамина **1a** и пиромеллитового диангидрида были получены также соединения **34a,b** включающие два фрагмента изоиндолобензимидазолон и имеющие общий бензольный цикл [36].

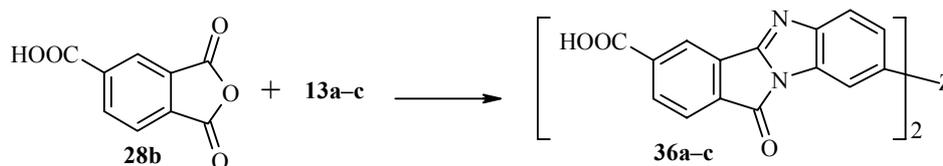


Конденсация 3,3',4-трикарбоксифенила с диамином **1a** в уксусной кислоте привела к 2-(3'-карбоксифенил)изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-ону, что служит доказательством строения исходной трикарбоновой кислоты [37].

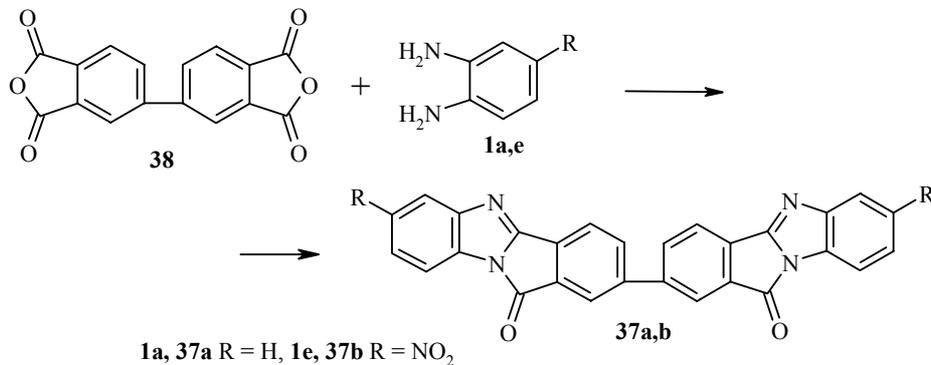
Аналогичным путем из фталевого ангидрида **28a** и замещенного фенилендиамина **1d** был получен соответствующий изоиндолобензимидазолон **35** с заместителем в положении 9 (выход 55%) [38].



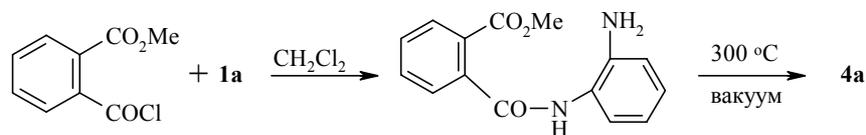
Конденсацией ангидрида **28b** с тетрааминами **13a–c** синтезированы соединения **36a–c** с двумя остатками изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-она, разделенными простой связью, атомом кислорода или группой CH_2 [39, 40]. Подобные продукты типа **37** получены из диангидрида **38** и диаминов **1a,e** [41, 42]. Известно также использование в реакциях с ангидридами различных ароматических тетрааминов типа 1,2,4,5-тетрааминобензола [43].



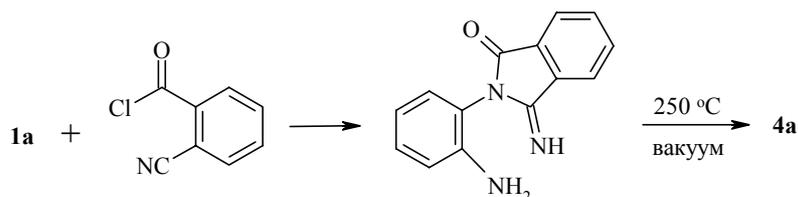
13, 36 a Z = связь, **b** Z = O, **c** Z = CH_2



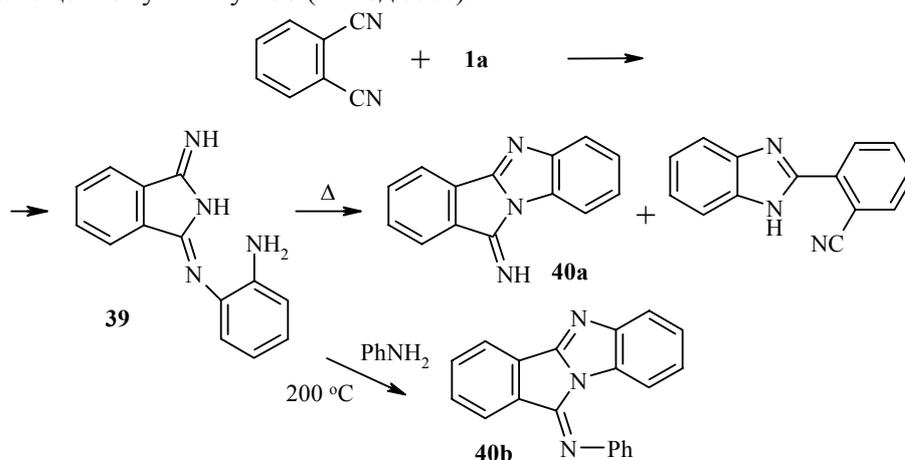
Вместо ангидридов для получения изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-онов можно использовать другие производные фталевой кислоты, например, хлорангидрид ее полуэфира [36].



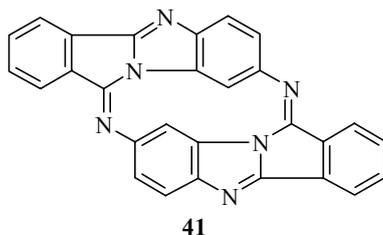
Выдерживание диамина **1a** с хлорангидридом *o*-цианобензойной кислоты при 250 °С в вакууме привело к соединению **4a** с выходом 75% [44].



Конденсацией фталодинитрила с диамином **1a** в присутствии метилата натрия с выходом 85% синтезирован продукт **39**, термоллизом которого в инертной атмосфере получены 11-имино-11H-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол **40a** и 2-(2'-цианофенил)бензимидазол [45]. Выдерживание соединения **39** и анилина при температуре 200 °С в *N*-метилпирролидоне привело к замещенному имину **40b** (выход 75%).

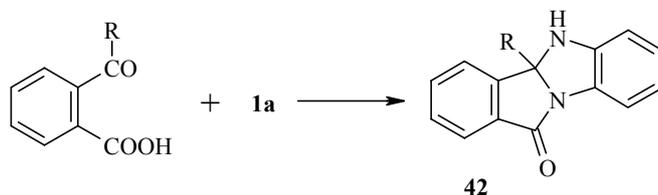


Из 1,2,4-триаминобензола и фталодинитрила с выходом 90% получен продукт **41**, строение которого было подтверждено результатами элементного анализа и данными ИК спектра (в спектре отсутствуют полосы групп NH и NH₂, но есть полосы при 1660 и 1620 см⁻¹, характерные для фрагмента C=N) [45].



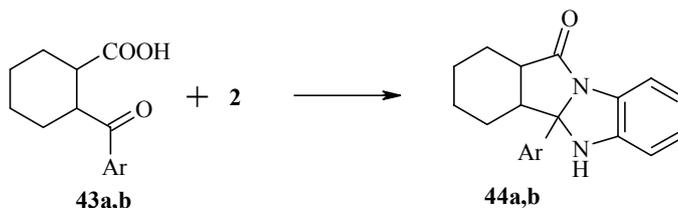
1.2.2. Реакции *o*-арилендиаминов с *o*-ароил- и *o*-ацетилбензойными кислотами

Изучена конденсация *o*-ацилбензойных кислот [46–51] с диамином **1a**, приводящая к замещенным изоиндолобензимидазолам **42** [48].



R = H, Me, C₆H₄X, где X = *p(m)*-Cl, Br, F, CF₃, Me, Et, OMe, OEt

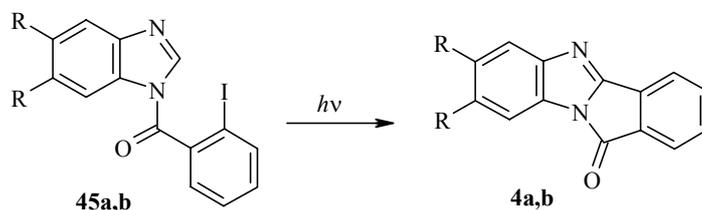
В случае *o*-ароилциклогексанкарбоновых кислот **43a,b** были синтезированы соответствующие 4b-арилзамещенные 1,2,3,4-тетрагидроизоиндолобензимидазолы **44a,b** с выходами ~50% [52–54].



43, 44 a Ar = Ph, **b** Ar = C₆H₄Me-*p*

1.2.3. Другие реакции

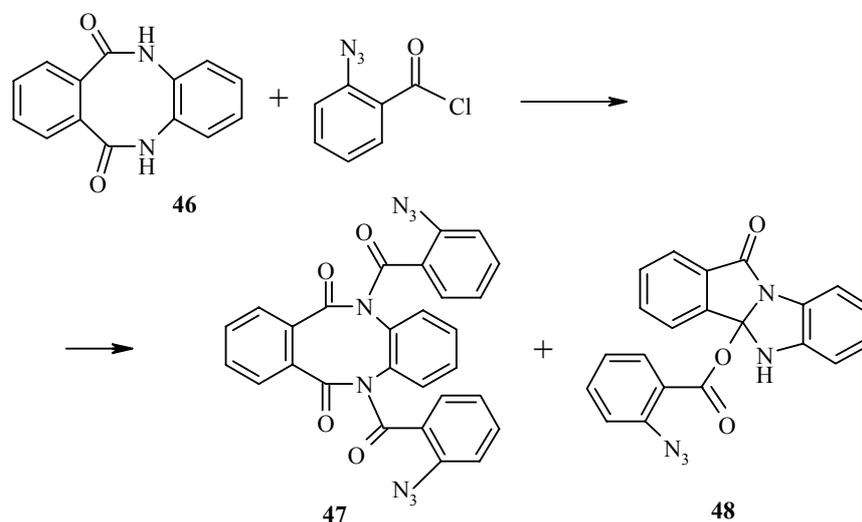
Для синтеза изоиндолобензимидазолонов **4a,b** предложен фотолиз 1-*орто*-иодобензоилбензимидазолов **45a,b** (выходы продуктов **4a** – 34, **4b** – 39%) [55].



4, 45 a R = H, **b** R = Me

Кроме фотолиза, возможно осуществить циклизацию подобных соединений в присутствии Pd(OAc)₂–2PPh₃ как катализатора [56].

При проведении бис-2-азидобензоилирования диазоцина **46** было обнаружено, что кроме целевого продукта **47** образуется также замещенный изоиндолобензимидазолон **48** [57].

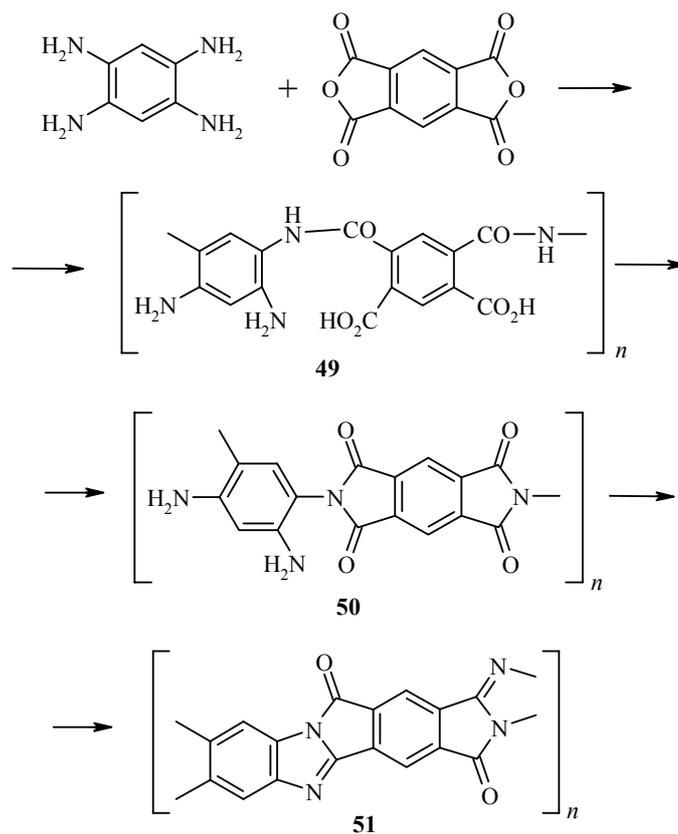


1.2.4. Полимерные соединения со структурным ядром изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолон

В разделе 1.2.1 были рассмотрены возможные варианты взаимодействия *o*-фенилендиамин с фталевым ангидридом. Аналогичные превращения имеют место при реакциях ароматических диангидридов с ароматическими тетрааминами, приводящих к полимерам – поли(изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолонам), называемым иначе поли(ароилбензимидазолами), либо просто пирронами.

Пирроны впервые синтезированы в 1965–1966 гг. [31, 32, 58]. В настоящее время имеется несколько посвященных им обзоров [29, 31, 59], поэтому нами они подробно не рассматриваются.

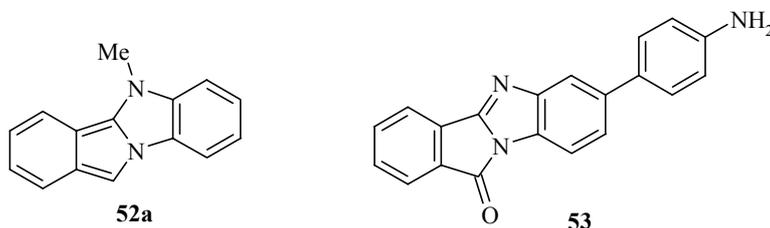
Для получения пирронов использовались диангидриды различных 1,2,4,5-тетракарбоновых кислот и тетраамины. В ходе реакции последовательно образуются (покажем это на примере конденсации 1,2,4,5-тетрааминобензола с пиромеллитовым диангидридом) полиаминоамидокислота **49**, полиаминоимид **50** и, наконец, пиррон **51** [59, 60]. Скорость реакции снижается по мере увеличения жесткости цепей, из-за чего при получении пирронов степень циклизации, определяемая спектроскопически [61], составляет 60–80% [60]. Изучалась термодинамика синтеза пирронов [62, 63].



2. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

2.1. Квантово-механические расчеты

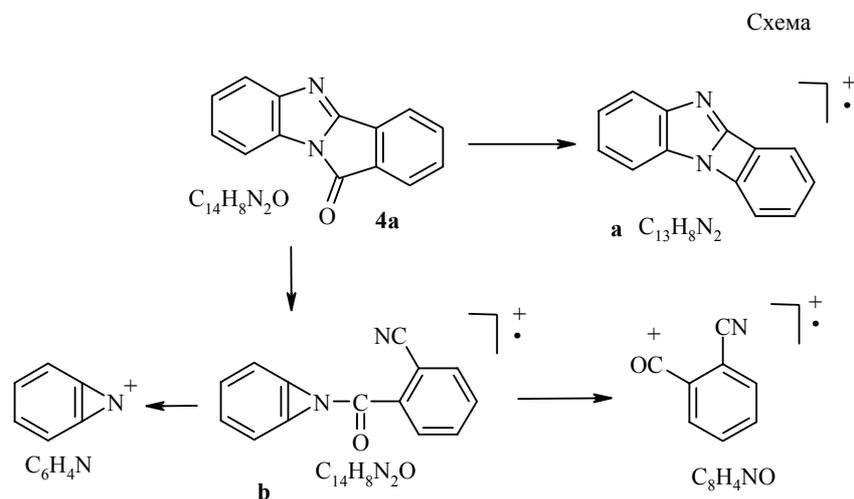
На основании анализа локализованных молекулярных орбиталей 5-метил-5Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола **52a** показано, что его электронную структуру можно представить в виде трех слабовзаимодействующих частей: изоиндольного фрагмента, электронной пары азота, связанного с метильной группой, и бензольного кольца [64]. Таким образом, это соединение в первом приближении можно считать аналогом 1,2-дизамещенных изоиндолов (10π-электронные системы).



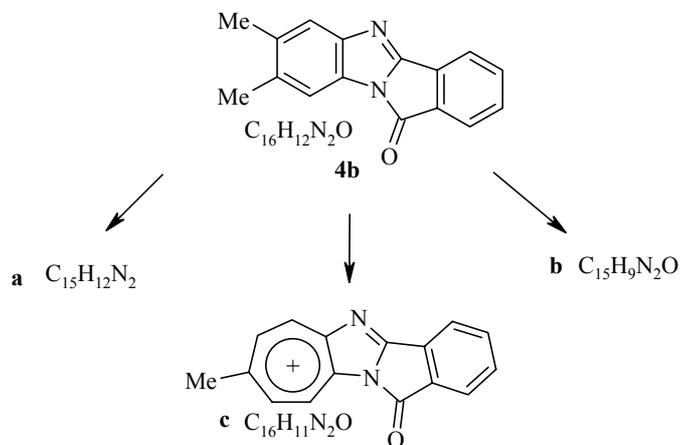
Результаты расчетов зарядов на атоме азота группы NH₂ в фенильном заместителе ($q_N = 0.18$) методом ППП для соединения **53** [65] указывают на электроноакцепторные свойства фрагмента 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-она по отношению к этой группе.

2.2. Масс-спектры

Результаты анализа масс-спектра соединения **4a** [55, 66] свидетельствуют о том, что фрагментация начинается с потери группы CO, приводящей к иону **a**, либо в результате ионизации образуется ион **b**, дальнейший распад которого показан на схеме.



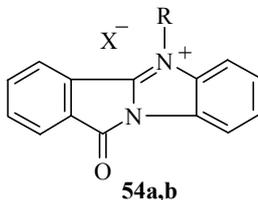
В случае 7,8-диметилзамещенного **4b** кроме отщепления группы CO, приводящего к иону **a**, возможен также первоначальный выброс CH_3 или H^\bullet с образованием ионов **b** или **c** соответственно [66].



2.3. Данные ИК, УФ спектров и спектров ЯМР ^1H

В ИК спектрах изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-онов частоты валентных колебаний карбонильной группы находятся при $1730\text{--}1765\text{ см}^{-1}$ [29, 31, 67].

Для УФ спектров 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-она (**4a**) и солей **54a,b** значения λ_{\max} ($\lg \epsilon$) составляют 338 (0.6), 278 (1.14) и 278 нм (1.11) соответственно [68–70].



54 a R = H, X = HSO₄, **b** R = Me, X = MeSO₄

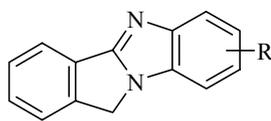
В спектрах соединений, имеющих изоиндольную *орто*-хиноидную структуру, наблюдается длинноволновая полоса поглощения, например, для соединения **52a** λ_{\max} 414 нм ($\lg \epsilon$ 3.22) [64].

В спектре ЯМР ¹H соединения **3a** сигнал протонов группы CH₂ находится при 4.9 м. д., а сигналы ароматических протонов – в области 7.7–8.2 м. д. [21].

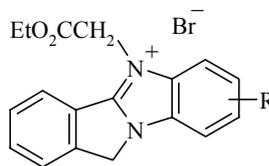
В спектре ЯМР ¹H соединения **52a** синглетный сигнал протонов группы CH₃ наблюдается при 3.92 м. д., а мультиплет ароматических протонов – при 6.42–7.64 м. д. [23].

Структура соединений **3h–k** установлена с применением лантаноидных сдвигающих реагентов. Оказалось, что синглетные сигналы протонов групп CH₂ соединений **3h** и **3j** наблюдаются в более сильном поле (4.95 и 4.81 м. д.), чем аналогичные сигналы изомерных соединений **3i** и **3k** (5.19 и 5.15 м. д.) соответственно [21].

Для доказательства строения продукта конденсации метоксизамещенного *o*-фенилендиамина с фталевым альдегидом провели кватернирование соединений **3a,l** этиловым эфиром бромуксусной кислоты. На основании различий химических сдвигов в спектрах ЯМР ¹H метиленаммониевых групп солей **55a,b** сделан вывод, что у соединений **3l** и **55b** группа OMe находится в положении 7 [71].



3a,l



55a,b

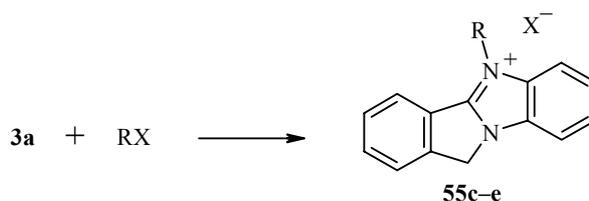
3a, 55a R = H, **3l, 55b** R = OMe

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

3.1. 11Н-Изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолы, соли 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолия

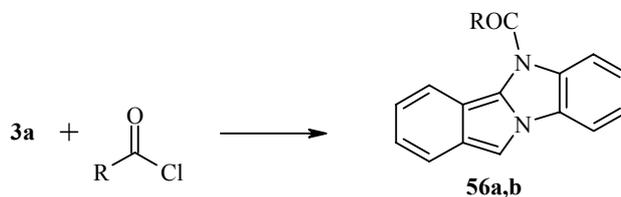
3.1.1. Основные свойства

11Н-Изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол **3a** при действии алкилирующих агентов превращается в четвертичные соли **55c–e**, растворимые в воде [22].



55 c, d R = Me, **c** X = MeSO₄, **d** X = I, **e** R = Et, X = I

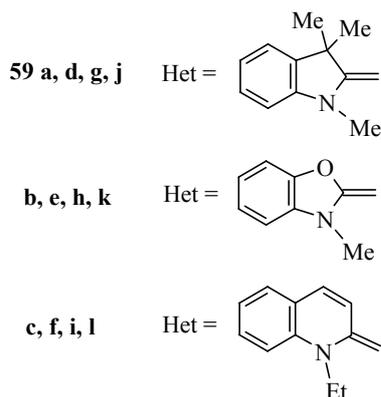
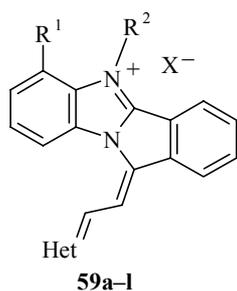
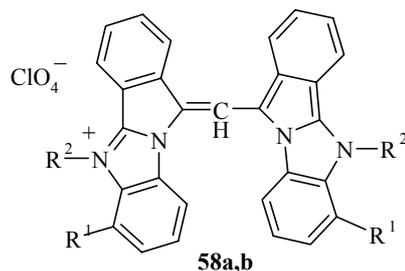
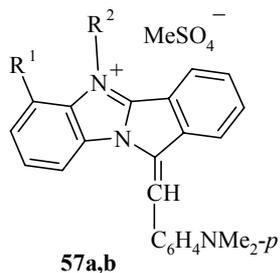
При нагревании с уксусным ангидридом соединение **3a** легко ацетируется с образованием 5-ацетилпроизводного **56a**, гидролизующегося под действием щелочи в исходное основание **3a**. Последнее при действии V₂O₅ превращается в 5-бензоилпроизводное **56b** [72].



56 a R = Me, **b** R = Ph

3.1.2. Реакции конденсации солей 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолия по метиленовой группе фрагмента NCH₂

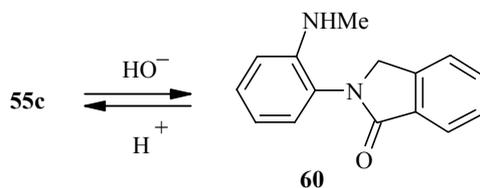
Соли 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолия типа **55** легко вступают в реакции конденсации с альдегидами по активной метиленовой группе в положении 11 [22, 73], что было использовано для получения ряда цианиновых красителей [22, 74] – стиролов **57a** и **57b** (выход 73%, λ_{max} 492 нм (lg ε 4.67); и 22%, λ_{max} 497 нм (lg ε 4.83) соответственно), симметричных монометинцианинов **58a** и **58b** (выход 19.8%, λ_{max} 635 нм (lg ε 5.15) и выход 18.5% соответственно) и несимметричных диметинцианинов **59a–l**.



57 a $R^1 = R^2 = H$, **b** $R^1 = H, R^2 = Me$; **58 a** $R^1 = H, R^2 = Et$, **b** $R^1 + R^2 = (CH_2)_3$; **59 a-c** $R^1 = R^2 = H$, **d-f** $R^1 = H, R^2 = Et$, **g-l** $R^1 + R^2 = (CH_2)_3$; **a-i** $X = ClO_4$, **j-l** $X = I$

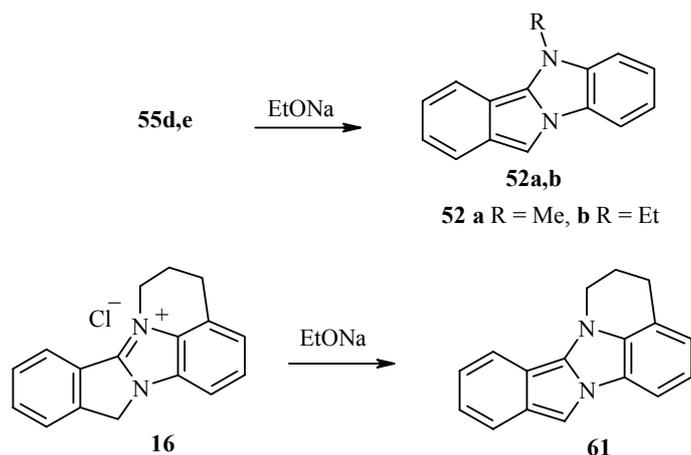
3.1.3. Раскрытие имидазольного цикла в солях 11H-изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолия

Под действием щелочи имидазольный цикл соли 11H-изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолия **55c** раскрывается с образованием продукта **60** [22, 72]. При этом в работе [72] отмечается, что сначала образуется желтое кристаллическое вещество, возможно, являющееся 5-метилизиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолом.



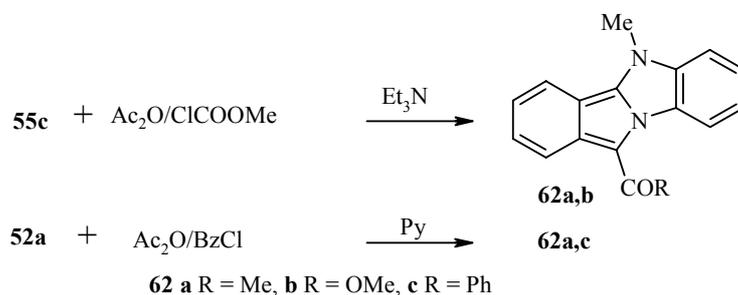
3.1.4. Образование из солей 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазолия соединений с *орто*-хиноидной системой

При обработке солей **55d,e** и **16** этилатом натрия получены соответствующие соединения с 10π-электронной ароматической системой: **52a,b** и **61** [23]. Впервые ароматические свойства соединения **52a** обсуждаются в работе [75].



Основания **52** и **61**, ярко-желтые кристаллические вещества, с кислотами образуют соли. При действии на них воды происходит расщепление имидазольного цикла и они превращаются в производные типа **60**. Спектры ЯМР ^1H оснований **52** и **61** подтверждают их ароматичность [23].

Обработкой соли **55c** уксусным ангидридом или метилхлорформиатом в присутствии Et_3N получены соответствующие производные **62a,b** [73, 76]. Ацилирование основания **52a** уксусным ангидридом или хлористым бензоилом в пиридине привело к продуктам **62a,c** соответственно [23].



Для последних отмечены чрезвычайно низкие значения частоты колебаний карбонильной группы в ИК спектрах [73].

3.1.5. Лигандные свойства

Конденсацией фталевого альдегида с диамином **1a** в присутствии Ni(II) получены комплексы синего цвета [77]. Общая формула комплексов ML_2X_2 , где M – двухвалентный металл (Ni, Co, Cu, Zn), L – молекула **3a**, X – анионы типа Hal^- , NO_3^- , SCN^- [77, 78].

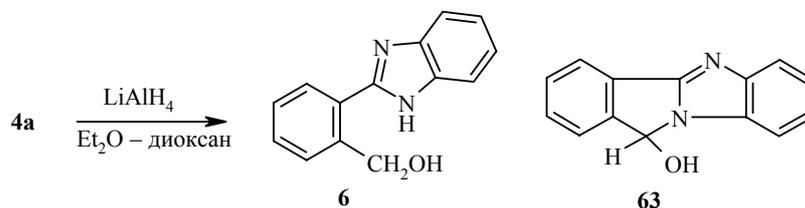
3.2. 11Н-Изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-оны

3.2.1. Основные свойства

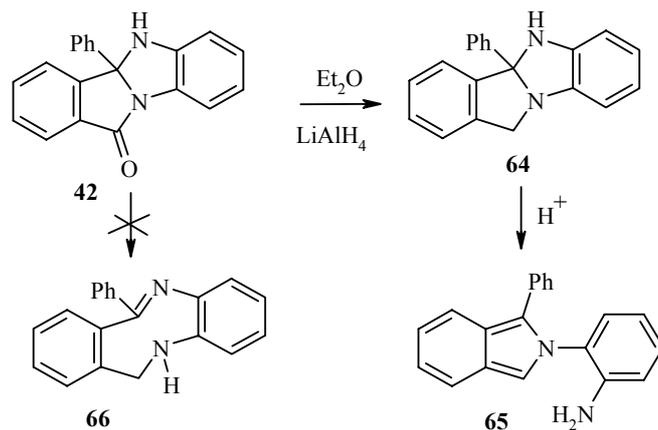
11Н-Изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-он (**4a**) обладает основными свойствами: он протонируется серной кислотой с образованием соли **54a**, с диметилсульфатом образует четвертичную соль **54b** [68].

3.2.2. Реакции по карбонильной группе

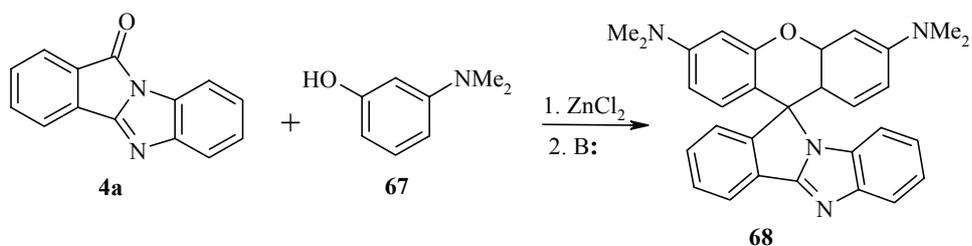
При восстановлении соединения **4a** алюмогидридом лития возможно образование разных продуктов [11, 12, 22, 79, 80]. Так, при реакции в смеси Et_2O –диоксан был получен только спирт **6** [11, 12]. В других условиях можно получить или тот же продукт **6** ($4a:LiAlH_4 = 1:1.15$, выход 76%), или карбиноламин **63** ($4a : LiAlH_4 = 1:0.77$, низкий выход) [80].



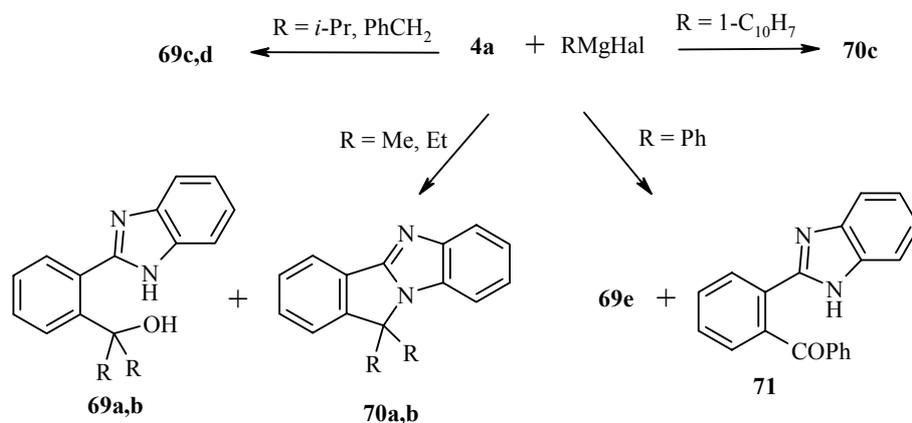
В результате восстановления соединения **42** ($R = Ph$) в Et_2O алюмогидридом лития [81, 82] было получено масло, которое при растворении в этаноле или хлороформе превращается в кристаллическое вещество. Показано, что масло имеет структуру **64** [81] и легко претерпевает катализируемую кислотами изомеризацию в термодинамически более стабильный изоиндол **65**. Ранее для продукта восстановления указанного соединения **42** предполагалось строение **66** [83].



В результате взаимодействия соединения **4a** с *m*-(диметиламино)фенолом **67** был получен спирооксантен **68** [84].



При действии на изоиндолобензимидазолон **4a** реактивов Гриньяра RMgHal к нему присоединяется одна или две молекулы реактива с образованием продуктов, строение которых зависит от R (см. схему).

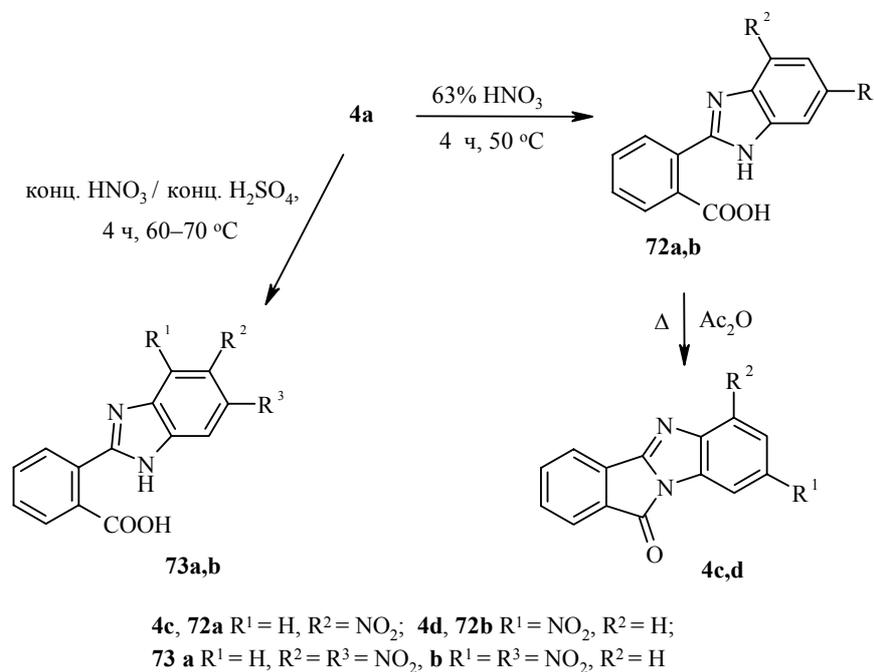


69, 70 a R = Me, **b** R = Et; **69 c** R = *i*-Pr; **d** R = CH_2Ph ; **e** R = Ph; **70 c** R = C_{10}H_7

При R = Me, Et получены спирты **69a,b** (выходы 96 и 76% соответственно) и дизамещенные изоиндолобензимидазолы **70a,b** (выходы 1 и 22% соответственно). Реакция соединения **4a** с изопропил- и бензилмагнийбромидами приводит лишь к спиртам **69c,d** (выходы 25 и 41% соответственно). В случае 1-нафтилмагнийбромида получено с выходом 6% основание **70c** (R = 1-C₁₀H₇), а с PhMgBr образуются спирт **69e** (37%) и кетон **71** (25%) [85].

3.2.3. Реакции нитрования

Нитрование изоиндолобензимидазола **4a** азотной кислотой происходит по бензимидазольному фрагменту и сопровождается раскрытием лактамного цикла, что приводит к образованию моно- и динитрозамещенных 2-бензимидазоллилбензойных кислот **72** и **73** соответственно. В сравнительно мягких условиях (63% HNO₃) в основном образуется 6'-замещенная кислота **72a**. При изменении условий (использование смесей HNO₃-H₂SO₄, HNO₃-Ac₂O, конц. HNO₃) в качестве примесей в реакционной смеси присутствует 4'-нитрокислота **72b**. В жестких условиях главный продукт – 5',6'-динитропроизводное **73a**, а минорный – 4',6'-дизамещенная кислота **73b**. При нагревании соединений **72a,b** в уксусном ангидриде были получены соответствующие продукты циклизации 6- и 8-нитрозамещенные изоиндолобензимидазолы **4c,d** [86].

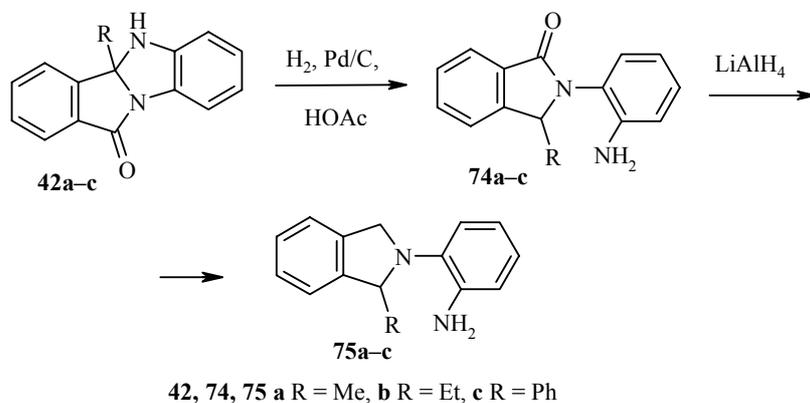


3.2.4. Раскрытие лактамного цикла

Рассмотренные в разделах 3.2.2 и 3.2.3 примеры свидетельствуют о том, что лактамный цикл системы изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-она **4a** является лабильным звеном и легко раскрывается при разных превращениях. Известно, что раскрытие происходит даже под влиянием следов воды [28], что используется для синтеза соответствующих 2-бензимидазолилбензойных кислот типа **31** [87].

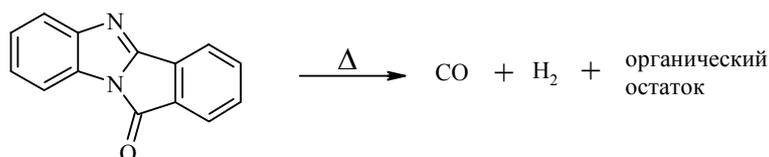
3.2.5. Расщепление по имидазольному циклу

Имидазольный цикл замещенных изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-онов **42** может расщепляться в результате гидрогенолиза. Получаемые при этом 2-(2-аминофенил)фталимидины **74** могут быть далее использованы для получения 2-(2-аминофенил)изоиндолинов **75** [88].

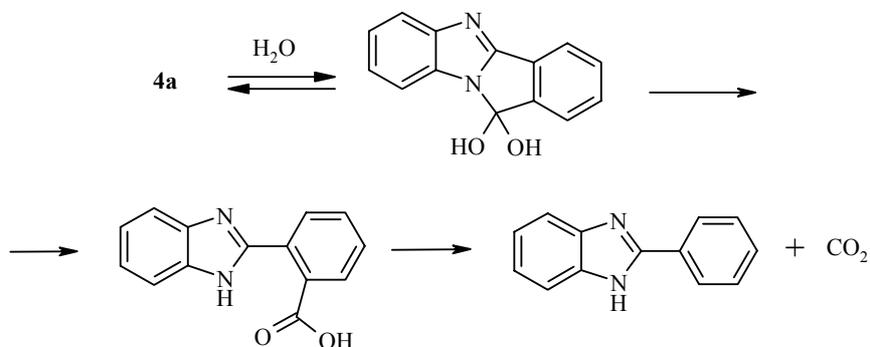


3.2.6. Термическое разложение

При исследовании термодеструкции соединений со структурным ядром изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазол-11-она **4a** [89–93] было установлено [92], что соединение **4a** начинает разлагаться (с выделением CO и H₂) при температуре 490 °С (структура образующегося органического остатка не указана).



В работе [93] изучалось влияние влаги на термодеструкцию соединения **4a** и было показано, что гетеролитический распад связи N–C фрагмента N–C=O ускоряется в присутствии воды и проходит при температуре 350–450 °С (см. схему ниже).



Предложены схемы деструкции, для построения которых был использован расширенный метод Хюккеля [94].

4. ПРИМЕНЕНИЕ

Цианиновые красители ряда изоиндоло[2,1-*a*]бензимидазола предложены в качестве сенсibilизаторов галогенсеребряных эмульсий для негативных фотоматериалов [95], а также для придания оранжево-красных окрасок модифицированным полиакрилонитрильным волокнам [96].

Наибольшее применение среди соединений с изоиндолобензимидазолоновым фрагментом нашли рассмотренные выше полимеры – пирроны. Пирроны – обширная группа высокомолекулярных соединений с уникальными свойствами. Они используются в таких областях техники, как самолетостроение и космическое аппаратостроение [97, 98], атомная энергетика и электроника. Это термостойкие, неплавкие, нерастворимые полимеры, способные к эксплуатации при температуре 300 °С и выше. Потеря массы полимером начинается лишь при 450 °С [94, 100]. Для пирронов характерны высокие абляционные характеристики. Прочность пирроновых пленок не ухудшается после облучения электронами с энергией 2–3 МэВ при дозе облучения 10 000 Мрад, в то время как пленки из полиэфиров разрушаются при дозе 200 Мрад [61, 100, 101].

Кроме полимерных материалов нашли разнообразное применение и низкомолекулярные соединения, основу которых составляет молекула изоиндолобензимидазола **4a**. Так, замещенные соединения **4a** используются в качестве красителей для различных волокон [102] или пигментов для пластмасс [28]. Отмечается повышение устойчивости полиамидных

пленок к фото- и термоокислительной деструкции при проведении поли-

меризации в присутствии подобных соединений [103]. Синтез ряда красителей осуществлен на основе взаимодействия диамина **1a** с нитро- и ациламино- [82, 104], гидрокси- [104], тетрахлор- [105–107] и тетрабромфталевыми ангидридами [34, 108, 109]. В качестве красителей могут использоваться биспродукты конденсации 3,3'-диаминобензидина с фталевым ангидридом [110], пиромеллитового ангидрида с *o*-фенилендиамином [111] и биспродукты типа **37** (R = H [40] или R = NO₂ [41]) (см. раздел 1.2.1). Известен азокраситель на основе 11Н-7-амино-2-хлороизоиндол[2,1-*a*]-бензимидазол-11-она [112]. Описан синтез азопигментов, в состав которых входит система изоиндолобензимидазола **4a** [113].

Сообщается о создании электрофотографических фотопроводников, содержащих азокрасители на основе соединения **4a** [114–116]. Производные последнего могут быть использованы в электролюминесцентных элементах [117], электростатографических тонерах [118]; созданы также флуоресцентные материалы на их основе [119–121].

5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

При изучении биологической активности производных изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазола **4a** было показано, что соединения **42** обладают седативным, успокаивающим и антидепрессивным действием [47, 49, 82].

Производные изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазола проявляют невысокую цитотоксическую активность [27].

6. ДОПОЛНЕНИЕ

За время редактирования и доработки обзора появились новые данные по химии изоиндолобензимидазола. Так, описаны синтез новых производных 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазолонов [122–124] и получение частично насыщенных аналогов этих соединений типа **44** [125, 126]. В работе [127] рассматриваются флуоресцентные свойства различных производных изоиндолобензимидазолонов.

Следует также отметить работы, ориентированные на практическое применение производных 11Н-изоиндоло[2,1-*a*]-бензимидазола в качестве электрофотографических фоторецепторов [128–130], как добавок к полимерам [131]. В патенте [132] описываются флуоресцентные композиции на основе изоиндолобензимидазола. Дополнительные данные о биологической активности можно найти в работах [133–137].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ф. С. Бабичев, В. А. Ковтуненко, А. К. Тылтин, *Успехи химии*, **50**, 2073 (1981).
2. V. A. Kovtunenکو, Z. V. Voitenko, *Russ. Chem. Rev.*, **63**, 997 (1994).
3. Ф. С. Бабичев, В. А. Ковтуненко, *Химия изоиндола*, Наукова думка, Киев, 1983.
4. З. В. Войтенко, Т. В. Егорова, В. А. Ковтуненко, *XTC*, 1171 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1019 (2002)].
5. А. А. Похолоенко, З. В. Войтенко, В. А. Ковтуненко, *Успехи химии*, **73**, 833 (2004).
6. J. Thiele, K. G. Falk, *Liebigs Ann. Chem.*, **347**, 112 (1906).

7. W. L. Mosby, *Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms*, Intersci. Publ., Inc., New York; Intersci. Publ. LTD, London, 1961, Pt. 1 – 2 (A series of monographs A. Weissberger, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds*).
8. W. H. Ried, Bodem, *Chem. Ber.*, **89**, 708 (1956).
9. W. Ried, E. Torinus, *Chem. Ber.*, **92**, 2902 (1959).
10. V. Anger, *Oesterr. Chem. Ztg.*, **62** *J. Org. Chem.*, 352 (1961); *Chem. Abstr.*, **56**, 57141 (1962).
11. F. Sparatore, G. Bignardi, *Atti Acad. Ligure Sci. Lett.* (Genoa), **19**, 137 (1962).
12. F. Sparatore, G. Bignardi, *Gazz. Chim. Ital.*, **92**, 606 (1962).
13. D. Amos, R. G. Gillis, *Austral. J. Chem.*, **17**, 1440 (1964).
14. H. D. Perlmutter, P. S. Knapp, *J. Org. Chem.*, **32**, 2350 (1967).
15. T. Amano, T. Sakano, *Yakugaku Zasshi*, **90**, 1 (1970); *Chem. Abstr.*, **72**, 74567 (1970).
16. W. Ried, H. Kohl, *Liebigs Ann. Chem.*, **734**, 203 (1970).
17. M. K. Eberle, W. J. Houlihan, P. Schirm, *J. Org. Chem.*, **38**, 3872 (1973).
18. C. Tamborski, U. D. G. Prabhu, K. C. Earpen, *J. Fluorine Chem.*, **28**, 139 (1985).
19. Ф. С. Бабичев, А. К. Тылтин, Л. И. Шевчук, *Укр. хим. журн.*, **37**, 916 (1971).
20. P. E. Cassidy, R. J. Wallace, T. M. Aaminabhavi, *Polymer*, **27**, 1131 (1986).
21. М. Ю. Корнилов, А. К. Тылтин, А. В. Туров, Ф. С. Бабичев, *Укр. хим. журн.*, **41**, 390 (1975).
22. G. Irick, Jr., *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 33 (1970).
23. Ф. С. Бабичев, Л. Г. Хилько, *Укр. хим. журн.*, **40**, 946 (1974).
24. A. H. Bedair, R. Q. Lamphon, S. A. Ghazal, *J. Chem. Pak.*, **10**, 404 (1988); *Chem. Abstr.*, **112**, 20869 (1990).
25. D. V. Reuschling, F. Kröhnke, *Chem. Ber.*, **104**, 2103 (1971).
26. E. Müller, G. Zoutas, *Chem. Ber.*, **105**, 2529 (1972).
27. S. K. Meegalla, J. G. Stevens, C. A. McQueen, A. Y. Chen, C. Yu, *J. Med. Chem.*, **37**, 3434 (1994).
28. И. Ариент, *Успехи химии*, **34**, 1908 (1965).
29. P. R. Young, *J. Heterocycl. Chem.*, **9**, 371 (1972).
30. J. Arient, J. Marchan, *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **26**, 98 (1961).
31. J. G. Colson, R. H. Michel, R. M. Paufler, *J. Polym. Sci., Polymer Chemistry Ed.*, **4**, 59 (1966); *Chem. Abstr.*, **64**, 68266 (1966).
32. F. Dawans, C. S. Marvel, *J. Polym. Sci.*, **A3**, 3549 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 11781 (1966).
33. A. C. Ranade, J. Gopal, *J. Chem. Ind. (London)*, **15**, 582 (1978).
34. K. Watanabe, H. Harada, Jpn. Pat. 76123224; *Chem. Abstr.*, **86**, 56755 (1977).
35. H. Al-Khathlan, H. Zimmer, *J. Heterocycl. Chem.*, **25**, 1047 (1988).
36. В. В. Коршак, Г. Л. Берестенова, Ю. Е. Дорошенко, Л. В. Постинова, В. А. Хомутов, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 422 (1978).
37. М. И. Довгошея, Б. М. Красовицкий, *ЖОрХ*, **2**, 1288 (1966).
38. A. Mukherjee, M. S. Akhar, V. L. Sharma, M. Seth, A. P. Bhaduri, A. Agnihotri, P. K. Mehrota, V. P. Kamboj, *J. Med. Chem.*, **32**, 2297 (1989).
39. M. Suzuki, E. Hosokawa, S. Hirada, T. Hoshiro, Jpn. Pat. 771560, *Chem. Abstr.*, **87**, 135332 (1977).
40. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, И. Я. Колонтаров, Ф. Ф. Ниези, И. Багиров, *ДАН ТаджССР*, **18**, 26 (1975).
41. Badische Anilin & Soda Fabrik-AG, Fr. Pat.1564233; *Chem. Abstr.*, **73**, 110904 (1970).
42. J. Preston, W. F. Dewinter, *J. Heterocycl. Chem.*, **7**, 433 (1970).
43. M. Suzuki, E. Hosokawa, Jpn. Pat. 7027819; *Chem. Abstr.*, **74**, 42878 (1971).
44. Н. Н. Вознесенская, В. Н. Ярош, Э. Н. Телешов, А. Н. Праведников, *Высокомолекул. соед.*, **A13**, 140 (1976).
45. С. А. Силинг, И. И. Пономарев, Н. И. Васюкова, В. В. Коршак, С. В. Виноградова, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 2335 (1980).
46. P. Aeberli, W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.*, **33**, 2402 (1968).
47. J. R. Geigy, Belg. Pat. 659530; *Chem. Abstr.*, **64**, 6665 (1966).
48. J. A. Hadfield, V. H. Pavlidis, J. R. A. Roffey, *Synth. Commun.*, **25**, 1319 (1995).
49. W. J. Houlihan, US Pat. 3329684; *Chem. Abstr.*, **67**, 108656 (1967).
50. W. J. Houlihan, U. S. Pat. 3372166; *Chem. Abstr.*, **69**, 36113 (1968).
51. P. Louvet, F. Thomasson, L. D. Cong, *J. Heterocycl. Chem.*, **31**, 39 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 35542 (1994).

52. G. Stajer, F. Csende, G. Bernath, P. Sohar, *Heterocycles*, **37**, 883 (1994).
53. R. Sillanpaae, F. Csende, G. Stayer, *Acta Crystallogr.*, **C51**, 2169 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 326239 (1995).
54. T. S. Sulkowski, A. A. Mascitti, U. S. Pat. 3936471; *Chem. Abstr.*, **84**, 435669 (1976).
55. T. Nakano, A. Martin, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1235 (1979).
56. J. Huang, M.-M. Gu, *Youji Huaxue*, **14**, 604 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 214000 (1995).
57. S. Eguchi, Y. Matsushita, H. Takauchi, *J. Org. Chem.*, **57**, 6975 (1992).
58. V. L. Bell, G. E. Pezdirtz, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 977 (1965); *Chem. Abstr.*, **64**, 44255 (1966).
59. А. Л. Берлин, Б. И. Лиюгонький, Г. М. Шамраев, *Успехи химии*, **40**, 511 (1971).
60. Б. А. Журбанов, З. Х. Азимов, Ж. Х. Ибрашева, в кн. *Химия и химическая технология*, Алма-Ата, 1973, вып. 14, с. 3; *Chem. Abstr.*, **83**, 98263 (1975).
61. Л. М. Левитес, М. В. Шаблыгин, Т. В. Кравченко, Г. И. Кудрявцев, Л. В. Гончарова, А. И. Корецкая, *Высокомолекул. соед.*, **B18**, 459 (1976).
62. И. Б. Рабинович, А. Л. Русанов, Н. В. Карякин, *Высокомолекул. соед.*, **A15**, 360 (1973).
63. И. Б. Рабинович, А. Н. Мочалов, Л. И. Павлинов, В. В. Коршак, А. Л. Русанов, Р. Д. Кацарова, *ДАН*, **198**, 597 (1971).
64. В. А. Ковтуненко, З. В. Войгенко, В. Л. Шептун, Л. И. Савранский, А. К. Тылтин, Ф. С. Бабичев, *ХТС*, 646 (1987). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **23**, 535 (1987)].
65. В. В. Коршак, А. Л. Русанов, А. И. Болдузев, В. А. Кособуцкий, В. А. Беляков, М. К. Кереселидзе, Т. В. Лекае, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 563 (1983).
66. E. Maki, F. Csende, G. Stajer, P. Vainiotalio, K. Pihalaja, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **8**, 858 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 105119 (1995).
67. В. К. Манукян, *Helv. Chim. Acta*, **48**, 1999 (1965).
68. А. И. Киприанов, В. А. Шрубович, *ЖОХ*, **30**, 3746 (1960).
69. R. L. Sharma, M. Kumari, N. Kumar, B. K. Sharma, *J. Heterocycl. Chem.*, **8**, 155 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 237516 (1999).
70. H. Z. Alkathlan, H. A. Al-Lohedan, *J. Chem. Res., Synop.*, **1**, 10 (1995); *Chem. Abstr.* **122**, 213464 (1995).
71. B. Lal, A. P. Bhaduri, *Indian J. Chem.*, **15B**, 359 (1977).
72. Ф. С. Бабичев, Л. Г. Хилько, Н. В. Мельниченко, *Укр. хим. журн.*, **35**, 615 (1969).
73. W. J. Salmond, *Tetrahedron Lett.*, **47**, 4689 (1967).
74. F. S. Babichev, L. G. Khil'ko, *Visnik Kiiv. Un-tu. Ser. Khimi*, **17**, 29 (1976); *Ref. Zh., Khim.*, 1Zh242 (1978).
75. Ф. С. Бабичев, *Acta Univ. Debrecen. Ser. Phys. et Chim.*, **12**, 73 (1966).
76. Д. В. Биге, А. К. Арен, *ХТС*, 1083 (1969). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **5**, 820 (1969)].
77. M. S. Elder, G. A. Melson, D. H. Brusch, *Inorg. Chem.*, **5**, 74 (1966).
78. G. A. Melson, R. H. Nuttall, *J. Mol. Struct.*, **1**, 405 (1968).
79. J. Arient, L. Havličkova, J. Šlosar, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 3115 (1964).
80. J. Arient, L. Havličkova, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **28**, 1885 (1963).
81. P. Aeberli, W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.*, **34**, 1720 (1969).
82. W. J. Houlihan, US Pat. 3428650; *Chem. Abstr.*, **70**, 77785 (1973).
83. T. S. Sulkowski, Belg. Pat. 646221; *Chem. Abstr.*, **63**, 54735 (1965).
84. S. Gunzenhauser, B. Hellrung, B. Heinz, *Helv. Chim. Acta*, **62**, 171 (1979).
85. J. Arient, J. Šlosar, L. Havličkova, J. Knížek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 4682 (1966).
86. J. Arient, J. Šlosar, L. Havličkova, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **30**, 1913 (1965).
87. J. S. Baum, T. M. Chen, US Pat. 4623379; *Chem. Abstr.*, **106**, 45729 (1987).
88. T. S. Sulkowski, A. A. Mascitti, US Pat. 3466297; *Chem. Abstr.*, **71**, 112810 (1969).
89. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Л. А. Микадзе, А. Л. Русанов, *Изв. АН ГрузССР, Сер. хим.*, **2**, 313 (1976).
90. D. M. Mogonov, J. Varga, A. I. Batotsyrenova, V. G. Samsonova, A. A. Izyneev, *J. Therm. Anal.*, **30**, 1053 (1985); *Chem. Abstr.*, **104**, 130403 (1986).
91. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, Л. А. Микадзе, А. Л. Русанов, Л. Х. Плиева, Т. В. Лекае, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1381 (1977).
92. Д. М. Могнонов, В. А. Хомутов, А. А. Изынеев, Ю. Е. Дорошенко, *Изв. СОАН СССР, Сер. хим. наук*, **2**, 124 (1978).

93. В. В. Коршак, С. А. Павлова, П. Н. Грибкова, И. В. Власова, А. Л. Русанов, В. В. Родэ, *ДАН*, **206**, 359 (1972).
94. О. Б. Томилини, И. В. Станкевич, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1275 (1977).
95. L. G. S. Brooker, G. L. Oliver, US Pat. 3600184; *Chem. Abstr.*, **75**, 152989 (1971).
96. G. Irick, US Pat. 3531478; *Chem. Abstr.*, **74**, 55145 (1971).
97. P. Fajet, *Rev. Gen. Caoutch. Plast.*, **54**, 65 (1977); *Chem. Abstr.*, **87**, 118911 (1977).
98. B. G. Kimmel, L. E. Karre, NASA Contract. Rep., NASA-CR-1791 (1971); *Chem. Abstr.*, **76**, 34776 (1972).
99. Е. П. Краснов, В. П. Аксенова, А. А. Беляев, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцева, В. М. Савинова, В. И. Теренкин, *Высокомолекул. соед.*, **A15**, 1606 (1973).
100. H. Ahne, E. Kuehn, R. Rubner, Ger. Pat. 2933819; *Chem. Abstr.*, **94**, 209479 (1981).
101. H. L. Price, V. L. Bell, Symp. Exhib. 15th, 335 (1969); *Chem. Abstr.*, **72**, 122336 (1970).
102. M. Groll, V. Hederich, H. Bien, Ger. Pat. 2424542; *Chem. Abstr.*, **84**, 91652 (1976).
103. I. Ya. Kolontarov, F. F. Niyazi, Yu. V. Chajko, *Int. J. Polym. Mat.*, **13**, 53 (1990); *Chem. Abstr.*, **114**, 166182 (1991).
104. J. Dassigny, J. Robin, Fr. Pat. 1111620; *Chem. Abstr.*, **53**, 102815 (1959).
105. Б. М. Красовицкий, Э. Ф. Кравченко, *Журн. прикл. химии*, **35**, 1604 (1962).
106. D. W. Hein, R. J. Alheim, M. Borough, J. J. Leavitt, U. S. Pat. 2985661.
107. E. E. Jaffer, Eur. Pat. 456609; *Chem. Abstr.*, **116**, 13153 (1992).
108. Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Fr. Pat. 1576459; *Chem. Abstr.*, **73**, 67698 (1970).
109. Badische Anilin & Soda-Fabrik AG, Brit. Pat. 1173412; *Chem. Abstr.*, **73**, 46681 (1970).
110. R. Jean, Fr. Pat. 1090115; *Chem. Abstr.*, **53**, 48125 (1959).
111. B. K. Manukian, *Helv. Chim. Acta*, **47**, 2211 (1964).
112. K. M. Patel, V. H. Patel, M. P. Patel, R. G. Patel, *Dyes and Pigments*, **55**, 53 (2002); *Chem. Abstr.*, **138**, 97382 (2003).
113. M. Shigemitsu, T. Kumano, M. Hikasaka, Y. Kameyama, Jpn. Pat. 7416252; *Chem. Abstr.*, **82**, 45214 (1975).
114. Y. Kaghizaki, Jpn. Pat. 0339751; *Chem. Abstr.*, **116**, 31312 (1992).
115. Y. Kaghizaki, H. Takai, Jpn. Pat. 02156249; *Chem. Abstr.*, **114**, 111876 (1991).
116. M. Okaji, K. Enomoto, A. Ito, K. Haino, Jpn. Pat. 02291564; *Chem. Abstr.*, **115**, 18587 (1991).
117. T. Enokida, Y. Suda, Jpn. Pat. 06228546; *Chem. Abstr.*, **122**, 42894 (1995).
118. Orient Chemical Industries, Ltd., Jpn. Pat. 59185349; *Chem. Abstr.*, **102**, 176456 (1985).
119. J. Otani, K. Kunimoto, T. Deno, B. G. Delvin, K. Kodoma, WO Pat. 9833862; *Chem. Abstr.*, **129**, 195610 (1998).
120. B. G. Delvin, J. Otani, K. Kunimoto, A. Iqbal, S. H. Eldin, WO Pat. 9833866; *Chem. Abstr.*, **129**, 195611 (1998).
121. B. G. Delvin, J. Otani, K. Kunimoto, T. Deno, A. Iqbal, S. H. Eldin, WO Pat. 9833864; *Chem. Abstr.*, **129**, 181897 (1998).
122. B. P. V. Lingaiah, T. Yakaiah, P. S. Rao, B. Narsaiah, *Heterocycles*, **65**, 2329 (2005).
123. A. Cul, A. Daich, B. Decroix, G. Sanz, L. Van Hijfte, *Tetrahedron*, **60**, 11029 (2004).
124. K. L. Tan, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *JACS*, **123**, 2685 (2001).
125. F. Miklós, I. Kanizsai, S. Thomas, E. Kleinpeter, R. Sillanpää, G. Stájer, *Heterocycles*, **63**, 63 (2004).
126. F. Miklos, A. Hetenyi, P. Sohar, G. Stájer, *Monatsh. Chem.*, **135**, 839 (2004).
127. J. Otani, H. Yamamoto, M. Fukuda, K. Kodama, *J. Luminescence*, **104**, 273 (2003), *Chem. Abstr.*, **139**, 298503 (2003).
128. Y. Kitahara, T. Shibata, Jpn. Pat. 2002341566; *Chem. Abstr.*, **137**, 391026 (2002).
129. Y. Komai, M. Shoji, Jpn. Pat. 2003228186; *Chem. Abstr.*, **139**, 171237 (2003).
130. Y. Komai, M. Shoji, H. G. Li, M. Sasaki, Jpn. Pat. 2003207914; *Chem. Abstr.*, **139**, 140901 (2003).
131. Y. Meng, I. A. Abu-Yousef, A. R. Hlil, A. S. Hay, *Macromolecules*, **33**, 9185 (2000).
132. B. G. Devlin, J. Otani, K. Kunimoto, T. Deno, A. Iqbal, S. H. Eldin, US Pat. 6080516, *Chem. Abstr.*, **133**, 81564 (2000).
133. S. Bond, V. A. Sanford, J. N. Lambert, C. Y. Lim, J. P. Mitchell, A. G. Draffan, R. H. Nearn, WO Pat. 2005061513; *Chem. Abstr.*, **143**, 115538 (2005).

134. B. L. Khatri, T. A. Upadhyay, A. M. Trivedi, V. Sodha, H. H. Parekh, *J. Inst. Chem.*, **74**, 205 (2002); *Chem. Abstr.*, **139**, 395858 (2003).
135. W. J. Houlihan, U. F. Ahmad, J. Koletar, L. Kelly, L. Brand, T. A. Kopajtic, *J. Med. Chem.*, **45**, 4110 (2002).
136. T. Iino, M. Bamba, J. Eiki, T. Nagase, WO Pat. 2002066479; *Chem. Abstr.*, **137**, 201333 (2002).
137. R. Doshi, P. Kagthara, H. H. Parekh, *J. Inst. Chem.*, **72**, 140 (2000); *Chem. Abstr.*, **135**, 5563.

*Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко, Киев 01033, Украина
e-mail: z_voitenko@mail.univ.kiev.ua*

*Поступило 16.04.2004
После доработки 18.02.2007*