

А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, Н. М. Колядина

ОКИСЛЕНИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРМАНГАНАТ-АНИОНОМ

(ОБЗОР)

Обобщены данные по окислительным превращениям гетероциклических соединений перманганат-анионом.

Ключевые слова: перманганат-анион, окисление.

Окислительные реакции органических соединений составляют одну из важных областей химии, главной задачей которой является прежде всего синтез кислородсодержащих веществ. Из разнообразных окислителей, используемых в синтетической практике [1, 2], наибольшее распространение получили соединения марганца, которые позволяют как вводить кислородсодержащие функции в исходную молекулу, так и осуществлять реакции дегидрирования, ароматизации, дециклизации, циклизации и сочетания. Литература о применении разновалентных соединений марганца в органическом синтезе, в том числе и обзорная, весьма обширна [3–10], причем значительная ее часть посвящена окислению органических веществ действием перманганатов.

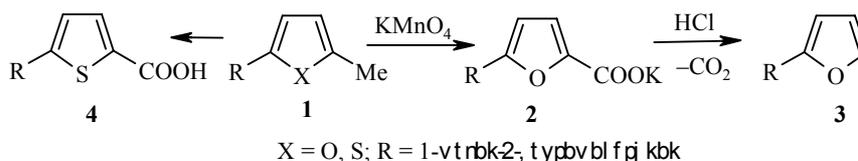
Наиболее часто для окисления применяют перманганат калия как самый доступный агент. Однако кроме него могут быть использованы также соли натрия, меди(II), магния, серебра, цинка, аммония. Перманганаты тетраалкиламмония, бензилтриалкиламмония и триарилфосфония благодаря их удовлетворительной растворимости в органических растворителях позволяют окислять субстраты в безводных средах [2, 7].

Анализ литературы показывает, что обзорные работы, систематизирующие данные по окислению гетероциклических соединений в присутствии перманганатов, отсутствуют. Для восполнения этого пробела настоящий обзор посвящен обобщению научных исследований последних 10–15 лет по основным типам контролируемого окислительного превращения гетероциклических соединений под воздействием перманганат-аниона. При этом рассмотрены превращения боковых заместителей в гетероцикле, получение оксогрупп у циклических атомов, дигидроксилирование частично гидрированных гетероциклов, реакции дегидрирования и ароматизации, окислительное сочетание, а также процессы дециклизации и образования гетероциклов.

1. Превращения боковых заместителей в гетероциклах

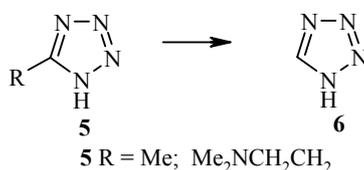
В этом разделе приведены данные по окислительным превращениям алкильных, алкенильных, гидроксиалкильных, формильных и тиольных групп, имеющих в исходных гетероциклических соединениях.

При окислении 5-метилзамещенного 2-(бензимидазолил-2)фурана **1** в системе $\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (30 °C, 1.5 ч) удается получить с выходом 21% соответствующую фуранкарбовую кислоту только в виде калиевой соли **2**, так как ее подкисление приводит к полному декарбоксилированию (выход фурана **3** составил 44%) [11]. В то же время тиенильное производное **1** (X = S; 80 °C) превращается в стабильную свободную кислоту **4** (выход 27%).



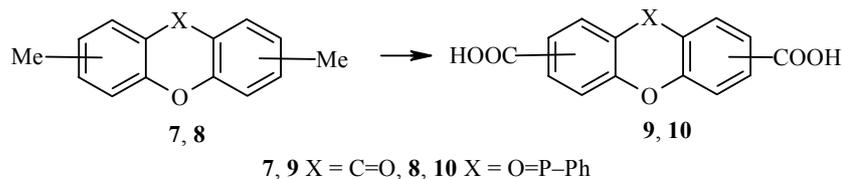
Метильные группы в триазольных циклах бис-1,2,4-триазоло[3,4-*d*]-1,2,4-триазоло[3,4-*f*]фуранано[3,4-*b*]пиразинов окислены в карбоксильные группы действием KMnO_4 в водных растворах [12].

В некоторых случаях в условиях окисления наблюдается дезалкилирование алкилзамещенных гетероциклов, что дает возможность синтеза незамещенных гетероциклов. Например, метильная и диметиламиноэтильная группы в положении 5 тетразолов **5** подвергаются окислительному отщеплению при нагревании (60–98 °C) с KMnO_4 [13, 14]. Эта реакция рекомендована в качестве удобного метода получения незамещенного тетразола **6**.



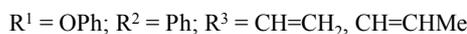
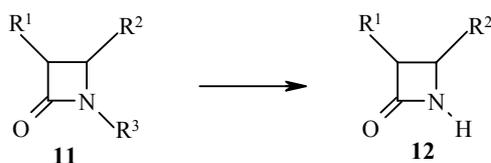
Метильная группа в N-оксидах 2-галогенпиколинов окислена в карбоксильную, причем присутствие галогена уменьшает устойчивость гетероцикла к окислению [15]. Окислением 5,5'-диметил-2,2'-бипиридина получена карбоновая кислота, проявляющая мощное ингибирующее действие на пролилгидроксилазу, ответственную за отложение в организме человека коллагена [16].

При нагревании перманганат калия окисляет диметилзамещенные ксантоны **7** [17] или феноксафосфин-10-оксиды **8** [7] с образованием дикарбоновых кислот **9** или **10** соответственно. По данным работы [18], метильная группа в производном 6-метилурацила не подвергается окислению водным KMnO_4 . Вместо ожидаемой карбоновой кислоты выделен N-оксид иминольного таутомера исходного субстрата.

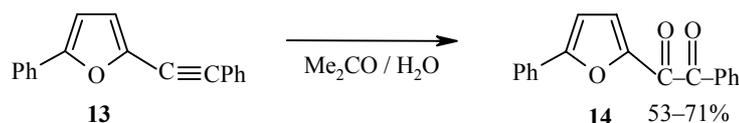


В бис(2-бензодиазол)метанах метиленовая группа окислена KMnO_4 до вторичной спиртовой и/или кетонной группы [19].

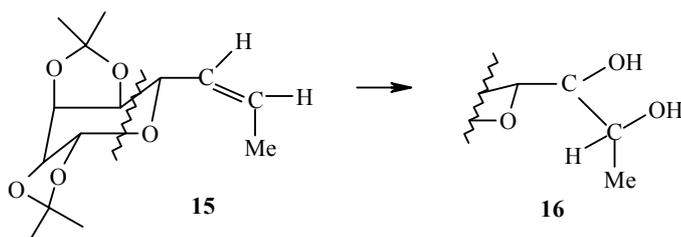
При изучении превращений алкенильных заместителей при атоме азота в β -лактамах **11** было установлено, что в очень мягких условиях (0°C , 10 мин, ацетон/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KMnO}_4$) происходит их отщепление с образованием N-незамещенного гетероцикла **12** [20].



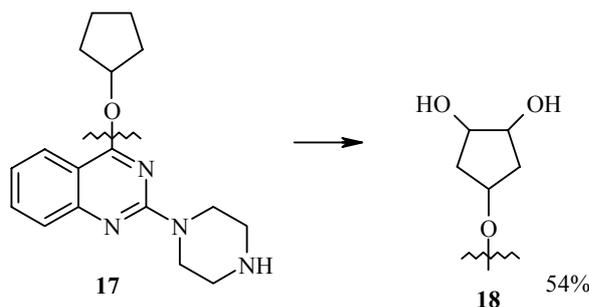
2-Фенил-5-фенилэтинилфуран **13** с удовлетворительным выходом окисляется KMnO_4 до дикарбонильного производного **14** [1].



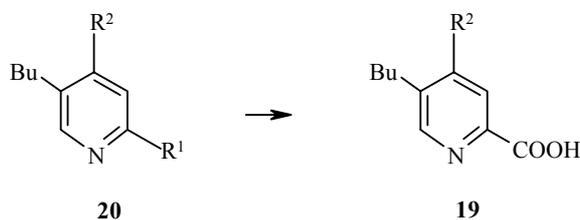
Осуществлено гидроксирование *цис*-тетрагидропиранилзамещенного алкена **15** [21]. Предполагается, что двойная связь атакуется электрофильным перманганатом со стороны, противоположной пирановому кольцу, в котором связь $\text{C}_{(5)}\text{-O}$ должна находиться в *s-цис*-конформации, чтобы образовался единственный гликоль **16**.



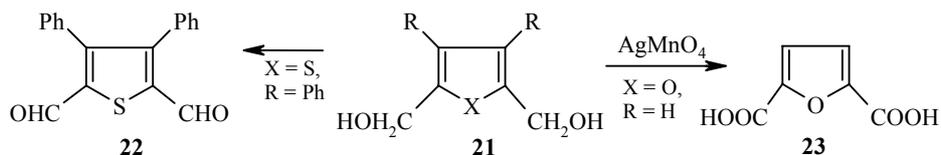
В работе [22] O-циклопентенильный фрагмент в оксихиназолине **17** успешно гидроксировали KMnO_4 в системе ТГФ/ $\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$. Полученный 4-(*trans*-3, *trans*-4-дигидроксициклопентан-*r*-ил)оксихиназолин **18** и его четвертичные соли оказались перспективны в качестве противораковых средств.



В синтезе антибиотиков – фузариновой кислоты и ее аналогов **19** – KMnO_4 использован для окисления α -стирильной группы в карбоксильную в пиридинах **20** без затрагивания *n*-бутильного заместителя при атоме $\text{C}_{(5)}$ [23].



Окисление гидроксиметильных групп до карбальдегидных возможно в случае использования перманганата бис(пиридин)серебра [2]. Тиофен-2,5-диметанол **21** этим агентом количественно превращен в диальдегид **22** [24]. Однако при попытке аналогичного окисления фуран-2,5-диметанола была выделена с выходом 56% фуран-2,5-дикарбоновая кислота **23**. Гидроксиметильные заместители в ксантонах типа **7** [17] и пиридинах **20** [23] превращаются в карбоксильные группы под действием KMnO_4 .



1-Гидроксиэтильная группа в 1,2,3-1Н-бензотриазолах окислена в оксикарбонилметильную (KMnO_4 в водн. AcOH) [25]. Полученные при этом бензотриазолилуксусные кислоты проявляют гербицидные свойства.

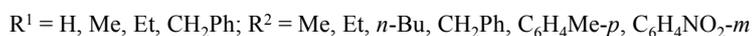
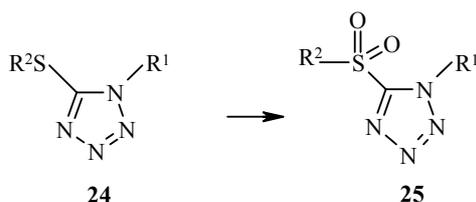
Особенно легко происходит окисление карбальдегидных заместителей в карбоксильные группы. Так, почти количественный выход фуран-2-карбоновой кислоты достигается при окислении фурфурола перманганат-анионом, генерируемым в электрохимической бездиафрагменной ячейке из щелочного раствора диоксида марганца [26].

В случае окисления 2-пирролкарбальдегида KMnO_4 в водном ацетоне при 40°C выход соответствующей кислоты составил 69% [27]. При понижении температуры реакции до 25°C скорость окисления падала в 2.5 раза, а при ее повышении выше 40°C происходило декарбокси-лирование.

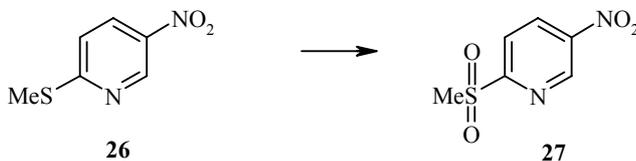
Аналогичное окисление 2-формилтиофена [28], 3-формил-индола [29], 3-формил- β -карболина [30] и хиолин-3-карбальдегида [31, 32] также позволяет получить соответствующие гетарилкарбоновые кислоты с выходом 58–90%.

С целью синтеза антимикробных средств 2-нитрофенилтиозамещенные бензимидазолы и бензотиазолы были окислены с хорошими выходами в их сульфонилопроизводные [33].

Ряд 5-алкилтио- и арилтиотетразолов **24** превращен в соответствующие сульфонилопроизводные **25** окислением в условиях МФК (тетрабутиламмоний-бромид/хлороформ/водн. АсОН) [34, 35]. В случае $R^1 = H$, $R^2 = Ph$ образуется только дисульфид.



В синтезе активированных гаптенов, используемых для получения моноклональных антител, $KMnO_4$ оказывается эффективным при окислении боковой сульфидной группы в пиридине **26** до метилсульфонильной (водная АсОН). Выход сульфона **27** составил 87% [36].



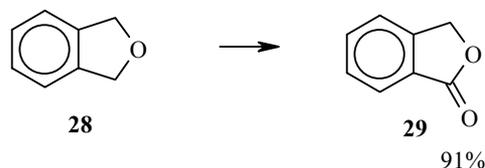
Арилтиогруппы в бензо[*f*]хиолинах окислены однопроцентным водным раствором $KMnO_4$ в соответствующие сульфоны, которые испытаны в качестве антибактериальных средств [37]. Алкилтиогруппы в 1,5-нафтиридинах и арилтиогруппы в урацилах [33] превращены в системе $KMnO_4/AcOH$ в сульфонильные группы.

Согласно данным работы [38], сульфенамидные группы 1,2,4-триазола успешно окисляются в сульфонамидные. Подобный синтез осуществлен с целью изучения ингибирования ангидраз и снижения глазного давления.

Аналогичным окислением синтезирован ряд гетероциклических биссульфонамидов, которые оказались хорошими ингибиторами цинксодержащих ангидраз [39].

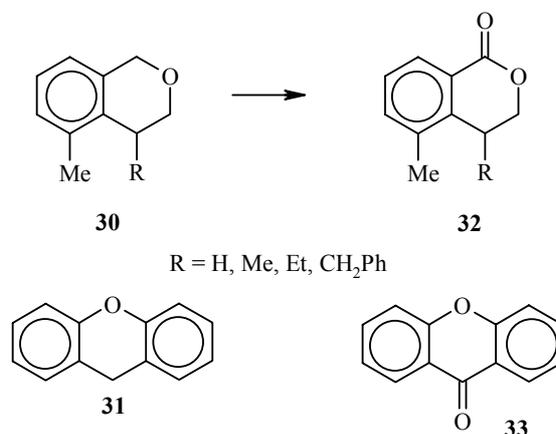
2. Формирование оксогрупп у циклических атомов гетероцикла

Перманганат калия, нанесенный на Al_2O_3 , в ряде случаев обеспечивает высокую селективность окисления и упрощает выделение продуктов. Этим реагентом 1,3-дигидроизобензофуран **28** легко окисляется в лактон **29** [40].

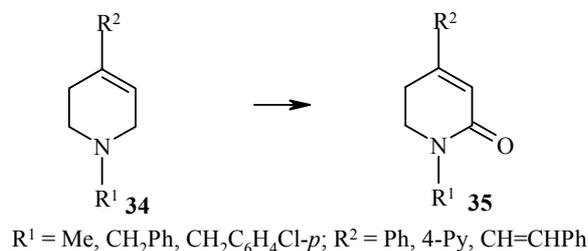


В то же время его изомер – 2,3-дигидробензофуран – оказался в этих условиях стабильным даже при длительном (до 217 ч) окислении.

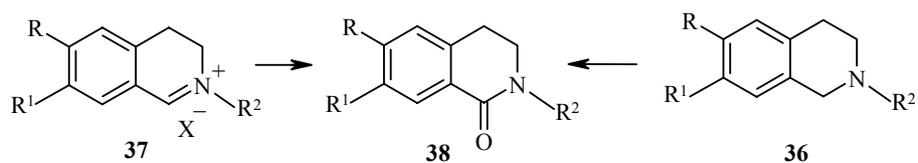
В аналогичной системе производные бензопирана **30** и дибензопирана **31** превращены с высокими выходами, соответственно, в лактон **32** [41] и кетон **33** [40].



1,4-Дизамещенные тетрагидропиридины **34** превращены в ненасыщенные лактамы **35** кратковременным действием водного $KMnO_4$ в ацетонитриле при 20 °С [42–44].

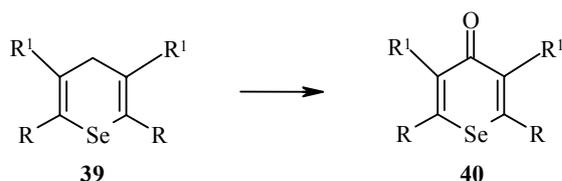


N-Ацетилтетрагидроизохинолины **36** и четвертичные соли дигидроизохинолинов **37** окислены с высокими выходами в тетрагидроизохинолин-1-оны **38** перманганатом калия в условиях МФК (краун-эфир) [45]. Четвертичные соли изохинолиния и хинолиния также превращаются в соответствующие N-замещенные изохинолоны-1 и хинолоны-2.



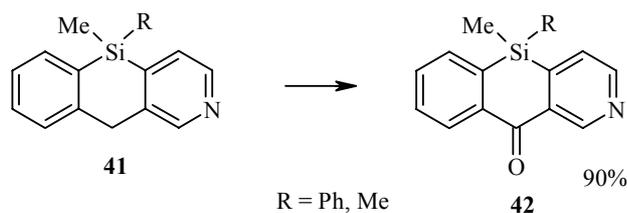
R, R¹ = H, OMe, NO₂; R² = Me, Et, CH₂Ph, COEt, COMe, COPh, CHO

Найдено, что 4H-селенопираны **39** легко окисляются KMnO₄ (нагревание в ацетоне/ацетонитриле) до γ-селенопиронов **40** (выход 45–65%) [46].



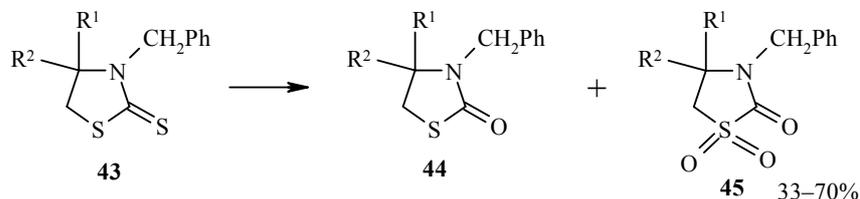
R = Ph; R¹ = H, Me

Силазаантрацены **41** с высоким выходом окислены KMnO₄ в ацетоне при 20 °С в силазаантроны **42** [47].



R = Ph, Me

В работах [48, 49] осуществлено окисление перманганатом калия ряда тиазолидин-2-тионов **43** в тиазолидиноны **44** и их S,S-диоксиды **45** в условиях МФК. Авторы отмечают резкое увеличение эффективности окисления до диоксидов **45** в случае добавки в реакционную среду бензойной кислоты.

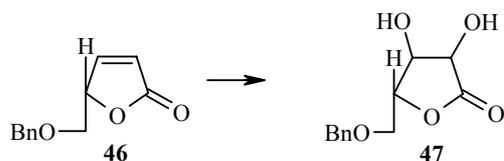


R¹ = H, Et; R² = H, CH₂Ph, *i*-Pr

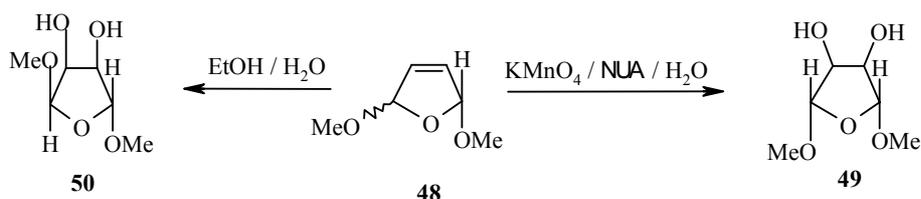
3. Дигидроксилирование частично гидрированных гетероциклов

Для дигидроксилирования частично восстановленных гетероциклов, содержащих двойную связь C=C, используются водные растворы KMnO₄ (метод Вагнера). Реакцию обычно проводят на холоду в нейтральной или слабощелочной среде, а *цис*-1,2-диоли при этом образуются с умеренными выходами. Окисление, осуществляемое в кислой среде или без охлаждения, часто приводит к продуктам более глубоких превращений.

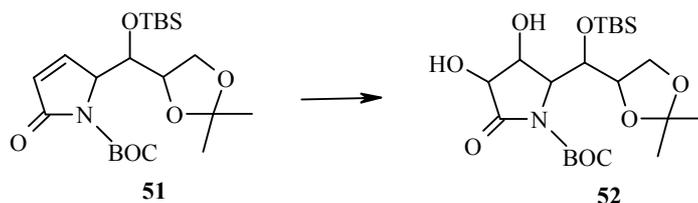
3,4-Дегидробутиролактон **46** превращается с хорошим выходом в 3,4-дигидроксилактон **47**, в котором *цис*-изомер образуется с селективностью 60% [50].



Установлено, что в водном ТГФ дигидроксилированию подвергается лишь *цис*-2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран **48**, давая продукт **49** [1, 51]. *транс*-Изомер **48** образует диол **50** только при замене ТГФ на этанол.

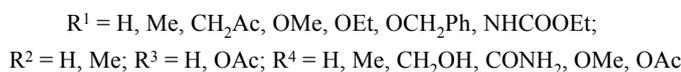
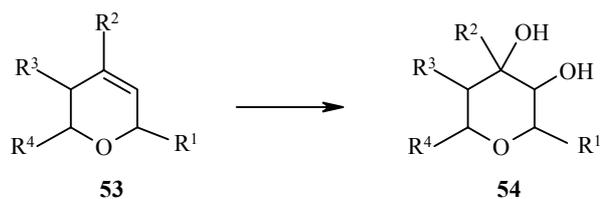


Окисление ненасыщенного пятичленного лактама **51** в системе реагентов KMnO₄/18-краун-6/CH₂Cl₂ дает диол **52** с выходом 65% [52].

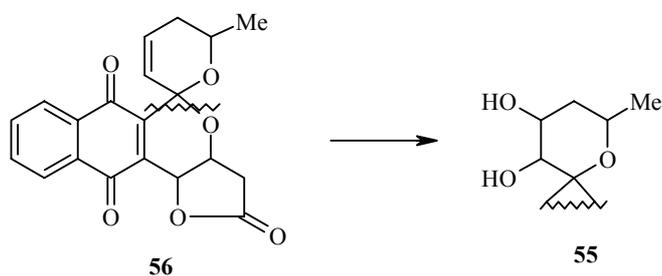


TBS = *tert*-butyl dimethylsilyloxy; BOC = *tert*-butyloxycarbonyl

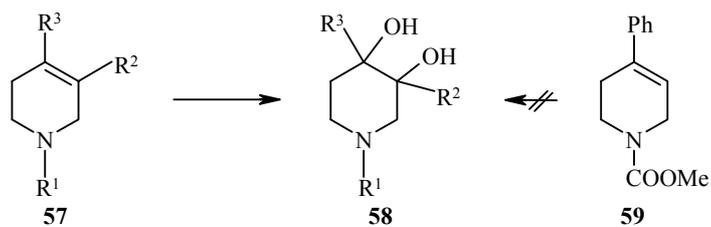
Реакция Вагнера успешно применена для *цис*-дигидроксилирования (в нейтральной среде) дигидропиранов **53** [53–55]. Соотношение диастереомерных гликолей **54** определяется природой заместителя R¹.



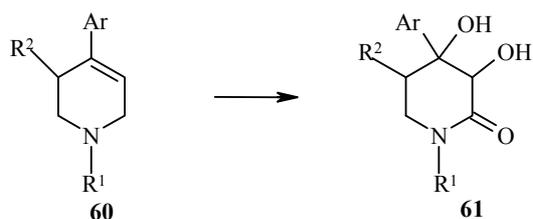
В синтезе аналогов антибиотика гризеузина **55** для *цис*-дигидроксилирования спиросочлененного дигидропиранового кольца в исходном соединении **56** успешно использован перманганат цетилтриметиламмония (20 °С, 3 ч) [56].



N-Алкоксикарбонилтетрагидропиридины **57** гладко *цис*-дигидроксилируются водным раствором перманганата калия на холоду до диолов **58** [57]. Однако присутствие сразу двух метильных групп при двойной связи или замена N-алкоксикарбонильного заместителя на N-метильный резко снижает (в два и более раза) выход диолов. Введение фенильного радикала при атоме C₍₄₎ полностью дезактивирует пиперидеиновое кольцо в соединении **59**.

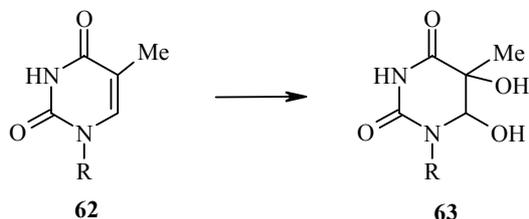


Позднее [58–61] было установлено, что, казалось бы, незначительная модификация условий реакции Вагнера – проведение ее не на холоду, а при температуре 25–35 °С – активирует 4-арилпиперидины **60**. Однако при этом последние превращаются не в ожидаемые пиперидиндиолы, а в дигидроксилактамы **61**. Оказалось, что эта реакция оксогидроксилирования происходит через предварительное окисление исходных тетрагидропиридинов **60** до их 2-оксопроизводных, которые затем легко дигидроксилируются [44, 62].



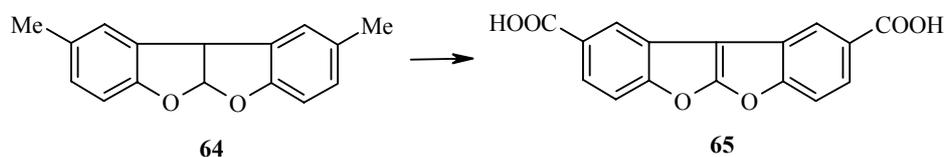
$R^1 = \text{Me, Et, CH}_2\text{Ph}; R^2 = \text{H, CH}_2\text{OAc}; \text{Ar} = \text{Ph, 4-Py}$

При действии в мягких условиях перманганатом калия на олигонуклеотиды или на ДНК (**62**, где R – остаток олигонуклеотида или ДНК) установлено, что из всех пуриновых и пиримидиновых оснований селективно реагирует лишь тимин, превращаясь в *цис*-5,6-гликоль дигидротимина **63** [63].

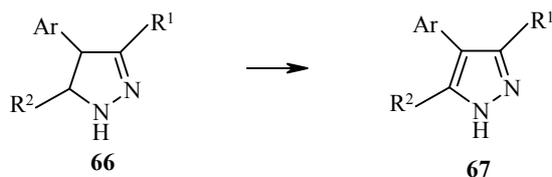


4. Дегидрирование и ароматизация гетероциклов

Перманганат-анион нашел достаточно широкое применение в химии гетероциклических соединений в качестве дегидрирующего и ароматизирующего агента. Так 2,9-диметилдигидробензофуофуран **64** подвергается дегидрированию с одновременным окислением метильных групп до карбоксильных с помощью KMnO_4 [64]. Полученная дикислота **65** образует с фенилендиамином высокотермостойкий полимер.

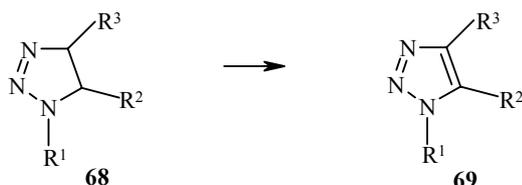


Замещенные пиразолины **66** под действием KMnO_4 превращены с хорошими выходами в соответствующие пиразолы **67** [65].



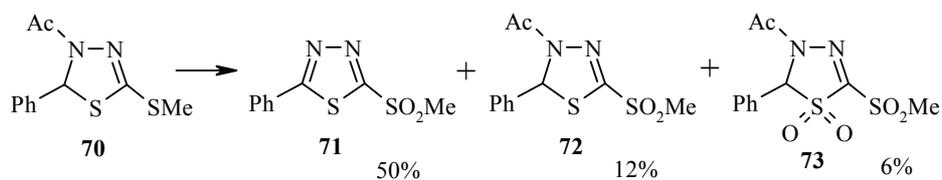
Ar = Ph, C₆H₄Me-*p*; R¹, R² = COPh, COC₆H₄Me-*p*, COC₆H₄OMe-*p*, COOEt

Замещенные триазолины **68** легко подвергаются ароматизации под действием KMnO₄ в присутствии межфазных катализаторов (выход триазолов **69** 50–70%) [66].

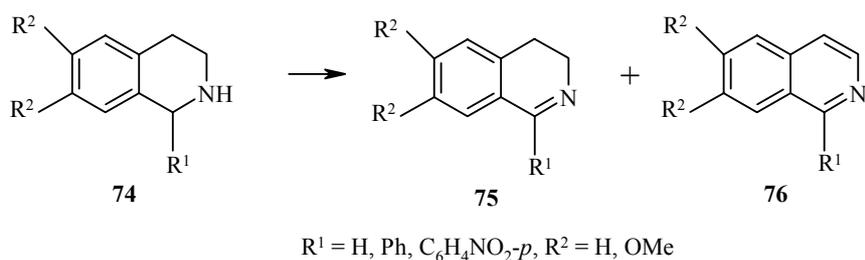


R¹ = Me, C₆H₄Cl-*p*, C₆H₄Me-*p*; R² = 4-Py, 2-[byj kbybk>COOEt, R³ = H, Me, Ph

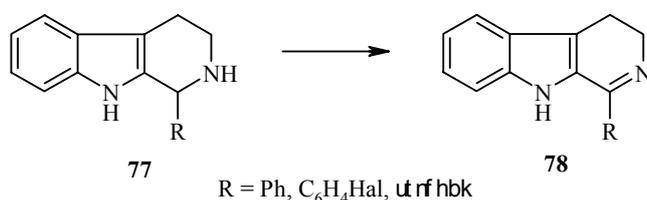
В работе [67] установлено, что тиadiaзолин **70** окисляется с помощью KMnO₄ в уксусной кислоте при комнатной температуре всего за 1 ч. При этом основным направлением является ароматизация гетероцикла до соединения **71** за счет отщепления N-ацетильной группы и дегидрирования. Строение минорных продуктов **72** и **73** позволяет предположить, что на первой стадии происходит окисление боковой тиометильной группы до сульфонильной. Аналогичные результаты получены при введении в *para*-положение фенильного ядра различных заместителей (Me, OMe, Cl, CN, NO₂).



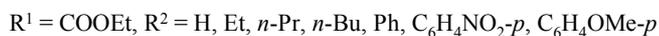
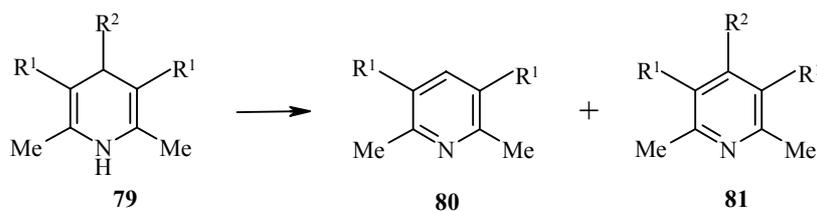
Тетрагидропиридиновые фрагменты под действием KMnO₄ могут превращаться в их дигидропроизводные или полностью ароматизироваться. Так 3-гидроксиметил-1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридин окислен с отщеплением гидроксиметильной и N-метильной групп в 4-фенилпиридин (выход 10%) [61]. Установлено, что окисление незамещенного 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина KMnO₄ в ацетоне или ацетонитриле при 20 °C является быстрой экзотермической реакцией ароматизации, приводящей к изохинолину за 20 мин (выход 50%) [45]. Но при 0 °C дегидрирование тетрагидроизохинолинов **74** происходило за несколько минут с образованием смеси 3,4-дигидроизохинолинов **75** (выход 80%) и изохинолинов **76** (выход 20%). Большая избирательность по дигидроизохинолину достигается при использовании каталитических количеств 18-краун-6.



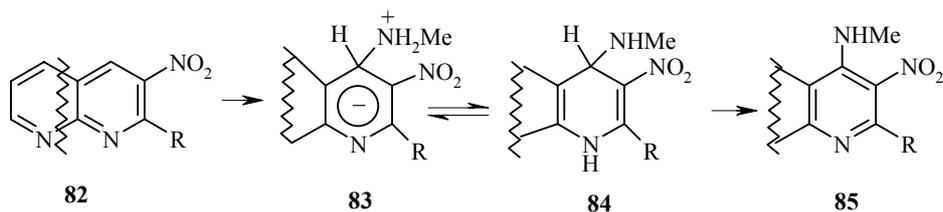
В сухом ТГФ $KMnO_4$ может оказывать мягкое дегидрирующее действие. Так, 1,2,3,4-тетрагидрокарболины **77** селективно превращаются в 3,4-дигидропроизводные **78** с выходом 28–94%. В некоторых случаях природа заместителя при атоме С(1) вызывает полную ароматизацию гидропиридинового фрагмента [68].



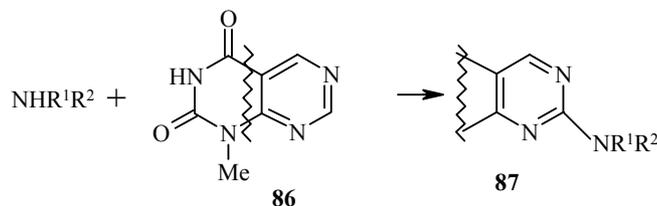
В ароматизации N-незамещенных 1,4-дигидропиридинов, кроме обычных для этого случая окислителей, таких как HNO_3 , CrO_3 , MnO_2 , 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинон [69], также успешно использован $KMnO_4$ [70, 71]. В работе [71] детально изучена окислительная ароматизация 1,4-дигидропиридинов **79** действием $KMnO_4$ в различных условиях. Так, кипячение в сухом бензоле эфиров Ганча в присутствии $KMnO_4$, нанесенного на монтмориллонит приводит только к продуктам дезалкилирования **80**, а в случае 4-арильных заместителей образуются только 4-замещенные пиридины **81**. Использование влажного бензола в аналогичных условиях дает смесь соединений **80** и **81** в соотношении 1.0:1.5÷1.5:1.0 (общий выход 80–100%). Краун-эфиры и ТЭБАХ катализируют окисление водным перманганатом также с образованием смеси пиридинов **80** и **81**. В то же время окисление дигидропиридинов раствором $KMnO_4$ в ацетоне или уксусной кислоте является селективным – образуются только пиридины **81** (но с меньшим выходом 40–45%). Облучение реакционной смеси ультразвуком позволяет сократить длительность реакции до нескольких минут. Предполагается, что реакция дезалкилирования–ароматизации начинается с гомолитического расщепления связи N–N с переносом одного электрона на пиридиновое кольцо. Затем отщепляется алкильный радикал при $C_{(4)}$, который димеризуется. Подобный механизм подтвержден выделением продуктов димеризации, а также успешным окислением исходных дигидропиридинов даже в случае использования малых (каталитических) количеств $KMnO_4$. Образование продуктов дегидрирования **81** происходит по конкурентному ионному механизму.



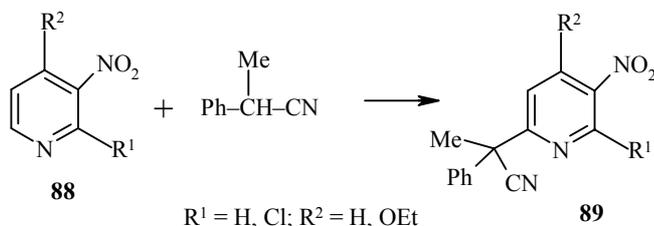
Для введения аминогруппы в шестичленные азотистые гетероциклы в последние 10–15 лет широкое применение получила относительно новая система, включающая жидкий аммиак или алкиламин в смеси с KMnO_4 [72, 73]. В реакцию вступают производные пиридина [74, 75], хинолина [76], нафтиридинов [77, 78], хиноксалинов [79] и других азинов [72, 73]. Методом ЯМР установлено, что на первой стадии происходит нуклеофильное присоединение аммиака или алкиламина к гетероциклу, причем по положению, которое определяется не электронной плотностью, а термодинамической стабильностью промежуточного σ -аддукта Мезенгеймера. Вторая стадия заключается в окислительном дегидрировании указанного комплекса с генерированием ароматической системы и образованием amino- или алкиламинозамещенных гетероциклов. Ниже приведена последовательность превращений 3-нитро-1,8-нафтиридинов **82**, которые эффективно и высокоселективно аминируются метиламином при -7°C по положению 4 через комплекс **83** и 1,4-дигидропроизводное **84** с образованием метиламинонафтиридинов **85** [78]. В случае $R = \text{Cl}$ наблюдается также и замещение галогена на метиламиногруппу.



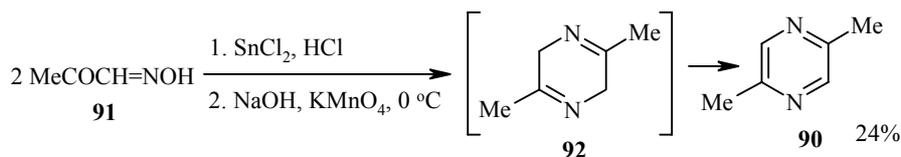
В работе [80] установлено, что пиримидо[4,5-*d*]пиримидин-2,4-дион **86** подвергается (при $+7 \div -75^\circ\text{C}$) нуклеофильному аминированию преимущественно по положению 7 с последующим окислением перманганатом калия или серебра до 7-аминопроизводных **87** (выход 51–83%).



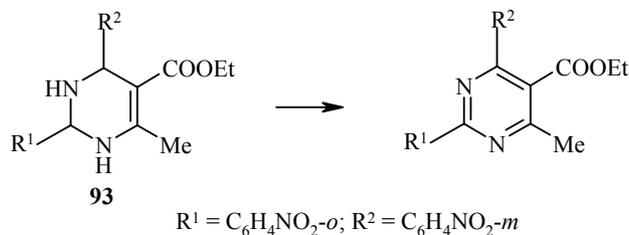
Недавно установлено, что кроме аминов в системе $\text{NH}_3/\text{KMnO}_4$ при -70°C к нитрозамещенным пиридиновому **88** (а также тиофеновому, фурановому, пиррольному и тиазольному) циклам может присоединяться 2-фенилпропионитрильный карбанион, генерируемый *in situ* [81]. Образующиеся при этом сигма-аддукты затем окисляются в продукты нуклеофильного замещения водорода **89**. Дифенил- и трифенилацетонитрилы дают аналогичные продукты замещения только с пятичленными гетероциклическими нитроаренами.



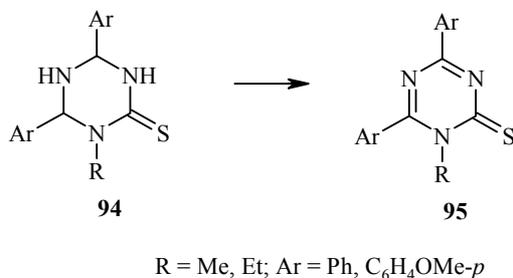
При разработке одnoreакторного метода синтеза 2,5-диметилпиразина **90** из гидроксиминоацетона **91** был использован KMnO_4 , роль которого заключается в окислительном дегидрировании промежуточного дигидропиразина **92** [82].



Полная ароматизация наблюдалась при окислении тетрагидропиридина **93** перманганатом калия [83].



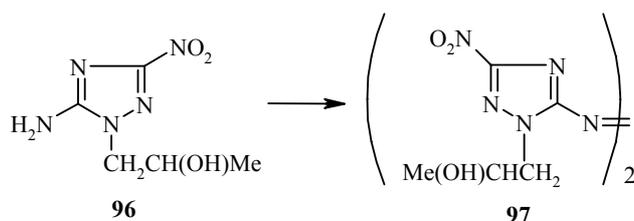
Тетрагидротриазин-2-тионы **94** мягко дегидрируются KMnO_4 до соответствующих триазинтионов **95** в условиях МФК [84].



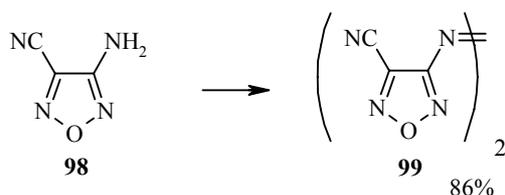
5. Окислительное сочетание

В последнее время перманганат-анион находит применение для осуществления разнообразных межмолекулярных конденсаций, которые можно классифицировать как окислительное сочетание N–N, C–N и C–C. Аминозамещенные гетероциклы, имеющие первичные аминогруппы, легко вступают в реакцию сочетания N–N с образованием азосоединений. Так окислением 1-аминоиндола KMnO_4 в кислой среде получен азоиндол [85]. Авторы отмечают pH-зависимость направления реакции, поскольку в нейтральной среде в основном наблюдается дезаминирование аминокислоты. Аналогичный азопроduct выделен с хорошим выходом при окислении 5-аминопирролопиримидин-2,4-диона.

3-Амино-5-нитро-1,2,4-триазол в виде калиевой соли превращен KMnO_4 в высокоэнергетический устойчивый азотриазол [86]. В кислой среде при 20 °C 5-амино-1-(2-гидроксипропил)-3-нитро-1,2,4-триазол **96** селективно превращается в азосоединение **97** с выходом 75% [87]. Отмечается, что использование оксида хрома(VI) приводит лишь к окислению вторичной спиртовой группы до кетонной.

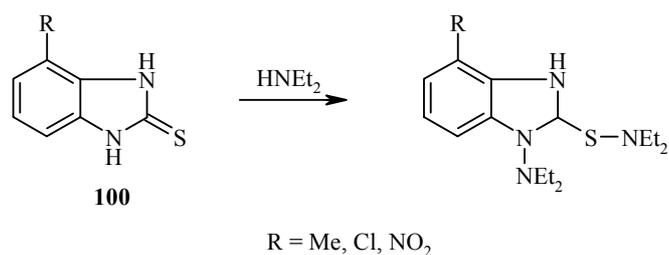


4-Амино-3-цианофуразан **98** превращается за 10 мин (20 °C) в азофуразан **99** при окислении водным раствором KMnO_4 [88]. В случае 3,4-диаминофуразана синтезированы трифуразаны, соединенные азомостиками [89]. Подобные высокоэнергетические молекулы представляют интерес как новый класс потенциально мощных взрывчатых веществ.

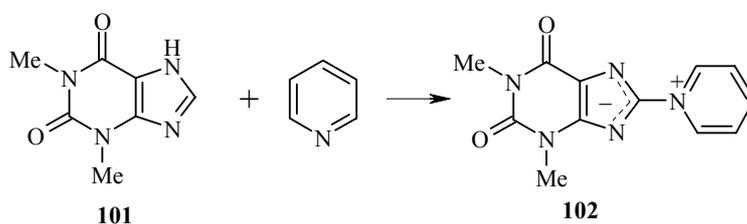


Вторичная циклическая аминогруппа также может участвовать в сочетании N–N под действием окислителя.

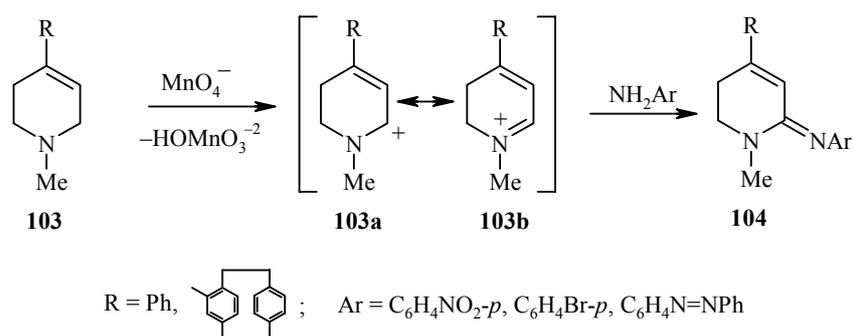
В работе [90] показана возможность окислительного N- и S-диалкилирования бензимидазолинтионов **100** диэтиламиноом.



К реакциям сочетания C–N гетероциклических соединений можно отнести конденсацию пиридина с теофиллином [91]. Окисление теофиллина **101** KMnO_4 осуществлено в водно-пиридиновом растворе, что привело к образованию 8-пиридиниотеофиллината **102**. Подчеркивается, что в отсутствие воды этот ирид **102** не образуется.

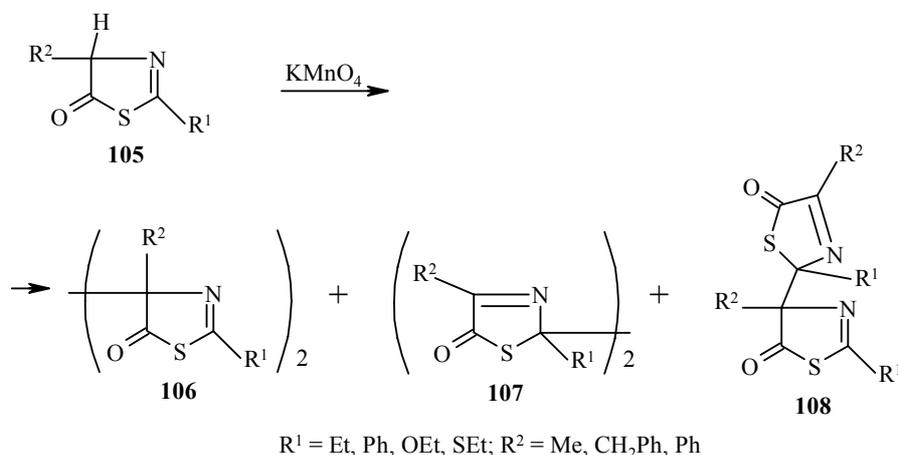


В работах [43, 92] наблюдалась межмолекулярная конденсация 4-арил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов **103** с первичными ариламинами, которая приводит к 2-арилиминотетрагидропиридинам **104**. Ключевой стадией этой реакции сочетания C–N, по-видимому, является отщепление гидрид-иона от метиленовой группы аллиламинного фрагмента гетероцикла. Карбокатион **103a**, стабилизирующийся в виде циклоиминиевого иона **103b**, затем атакуется нуклеофильным амином с образованием имина **104**.

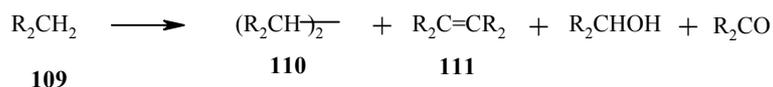


В реакции окислительного сочетания C–C вступают гетероциклические соединения, имеющие активированные группы CH_2 или CH . 2,4-Дизамещенные 5(4H)-тиазолиноны **105** эффективно димеризуются при действии на них KMnO_4 в уксусной кислоте [93]. При этом с высокими выходами

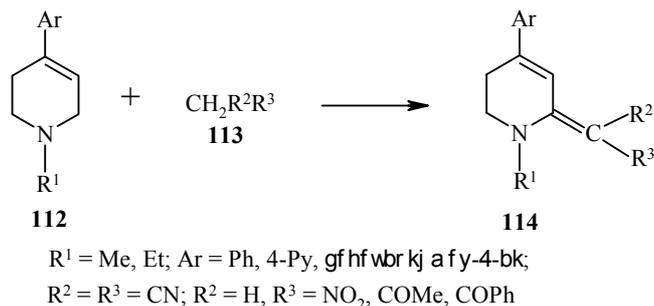
образуются симметричные тетразамещенные 4,4'-бифтазолы **106**, строение которых подтверждено методом РСА. В некоторых случаях удалось выделить изомерные продукты 2,2'- и 2,4'-кросс-сочетания **107** и **108**, соответственно, что указывает на свободно-радикальный механизм этой реакции.



Бис(2-бензодиазолил)метаны, а также их оксааза- и тиааналоги **109** очень легко вступают в реакцию с KMnO₄ по метиленовой группе с образованием соединений различной степени окисления, включая продукты сочетания C–C [19]. Установлено, что выход продуктов окисления и их соотношение в значительной степени зависят от природы второго гетероатома в пятичленном гетероцикле и условий реакции. Поскольку соединения **110** и **111** могли быть получены и в отсутствие окислителя (при попытке синтезировать комплексы исходных **109** с диацетатом марганца), авторы указывают на возможность не только радикального, но и карб-анионного пути их окисления.



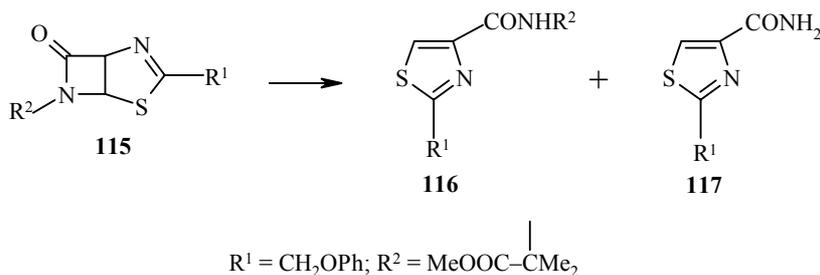
Недавно осуществлена новая реакция окислительного сочетания C–C 4-арилтетрагидропиридинов **112** с некоторыми СН-кислотами **113** (ацетоном, метиларилкетонами, нитрометаном и дицианметаном) [60, 61, 94, 95]. Под действием KMnO₄ в мягких температурных условиях указанные субстраты реагируют межмолекулярно с образованием 2-метилтетрагидропиридинов **114**. Методами РСА и ЯМР установлена предпочтительность *E*-конфигурации енаминного фрагмента в соединениях **114** (при R² ≠ R³).



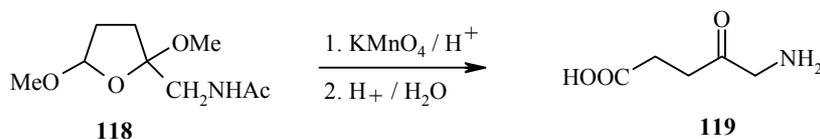
6. Реакции дециклизации

Перманганат-анион как жесткий окислитель может использоваться в процессах дециклизации гетероциклов, что позволяет синтезировать ряд труднодоступных соединений с заданным расположением заместителей или практически важных соединений.

При окислении соединения **115** перманганатом калия выделены два продукта (**116**, **117**) расщепления четырехчленного лактамного цикла [96]. Тиазолидиновый цикл оказался более устойчивым благодаря его ароматизации.

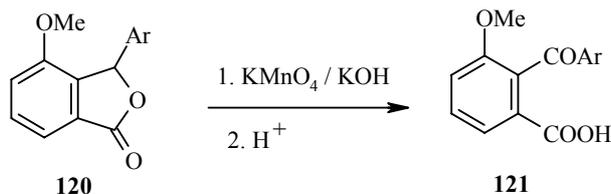


2-Ацетамидометилтетрагидрофуран **118** окислен KMnO_4 в разбавленном водном растворе серной кислоты в аминолевулиновую кислоту **119** с высоким выходом [97].

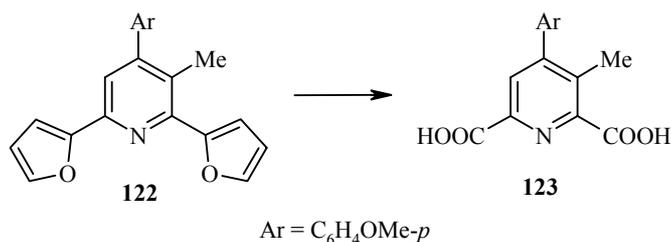


Данный метод рекомендован для удобного синтеза этого селективного гербицида и регулятора роста растений.

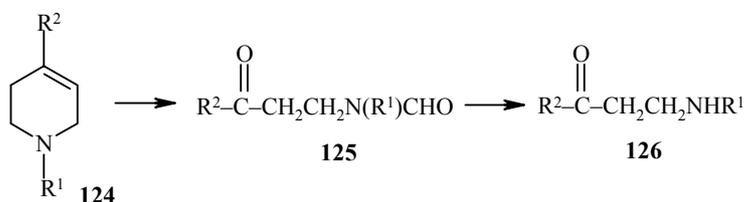
Фталид **120** при окислении щелочным перманганатом калия при $95\text{ }^\circ\text{C}$ превращен в дизамещенную бензойную кислоту **121** с выходом 97% [98].



Тетразамещенный пиридин **122** содержит несколько потенциально окисляемых заместителей. При нагревании его раствора в ацетоне или водном бутаноле с KMnO_4 окислялись до карбоксильных групп только фурильные радикалы (18 ч; выход кислоты **123** 70–95%) [99].



В работах [43, 100] изучалась окислительная дециклизация замещенных тетрагидропиридинов **124**. Установлено, что повышение температуры окисления перманганатом калия (до 50–60 °С), введение электронодонорных заместителей при $\text{C}_{(4)}$, использование МФК и кватернизация субстратов приводят к расщеплению тетрагидропиридинов **124** до 1-(N-формиламино)алкан-3-онов **125**, образующихся с выходом 43–85%. При увеличении длительности опыта возможно деформилирование амидов **125**, приводящее к аминокетонам **126**.

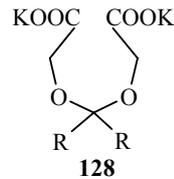
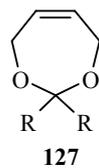


$\text{R}^1 = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl-}p$; $\text{R}^2 = \text{Me}, \text{Ph}, \text{C}_6\text{H}_4\text{Me-}p, \text{C}_6\text{H}_4\text{OMe-}p, 4\text{-Py}$

Изучена последовательность окисления тетрагидропиридинов **124**, превращающихся сначала в 3,4-дигидропиперидин-2-оны, которые затем дециклизуются с элиминированием одного атома углерода и образованием амидокетонов [62, 101].

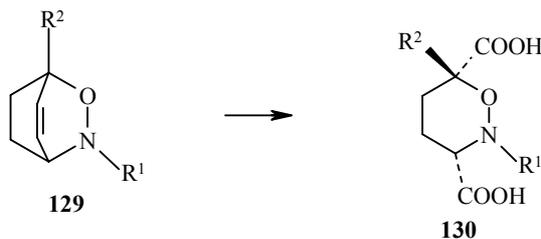
В нейтральной среде нагревание в водном KMnO_4 2,3-дихлорхин-оксалина приводит к окислению бензольного фрагмента и образованию дихлорзамещенной пиазиндикарбоновой кислоты [102].

Водно-щелочной раствор перманганата калия деструктивно окисляет 4,7-дигидро-1,3-диоксепины **127** на холоду. В результате образуются с высоким выходом соли бискарбоксиметилацеталей **128** [103].



R = H, Me

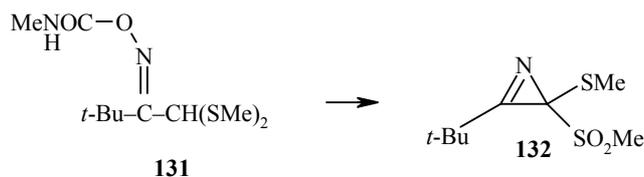
Оксазабициклооктен **129** претерпевает окислительное расщепление по двойной связи под действием перманганата калия в условиях межфазного катализа. В результате получена с высоким выходом рацемическая кислота тетрагидрооксазинового ряда **130** [104].



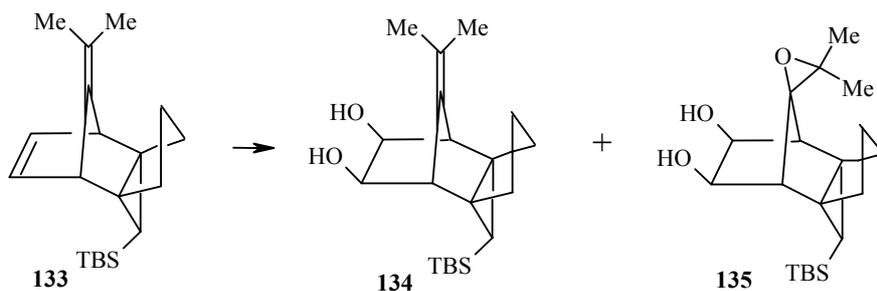
R¹ = COOCH₂Ph; R² = CH₂NHCOCH₂Cl

7. Реакции циклизации

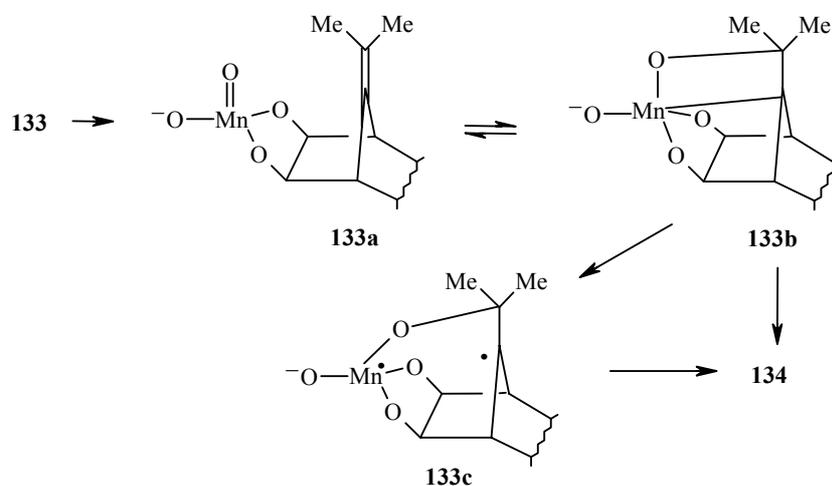
Столь сильный окислительный агент, как KMnO₄, может быть использован не только для разрыва циклических связей, но и для формирования гетероциклов. В качестве примера циклизации с образованием трехчленного азотистого гетероцикла служит окисление водно-ацетонового раствора производного оксима **131** с помощью KMnO₄. Реакция приводит к получению с высоким выходом замещенного 2Н-азирина **132** [105].



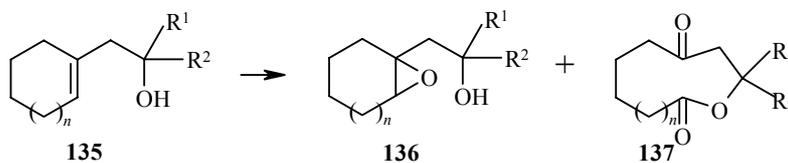
При окислении трициклического диена **133** перманганатом триэтилбензиламмония при температуре -50°C образовалась смесь двух продуктов – ожидаемого диола **134** (выход 70%) и производного оксирана **135** (выход 20%) [106].



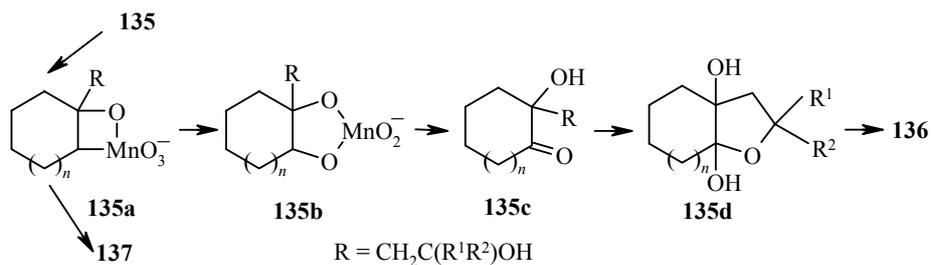
Необычную активизацию инертной экзоциклической двойной связи авторы связывают с редким случаем эпоксицирования перманганат-анионом, которое в данной реакции, по-видимому, происходило посредством внутримолекулярной передачи атома кислорода в диэфире **133a** к его *экзо*-двойной связи через промежуточные продукты **133b** и/или радикал **133c**.



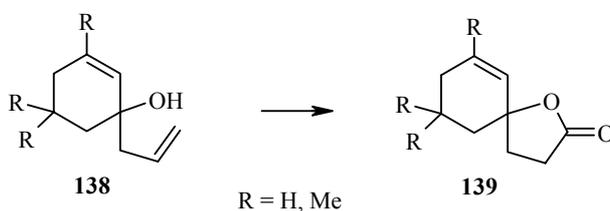
Еще один случай эпоксицирования обнаружен при окислении гомоаллильных спиртов **135** в гетерогенной многофазной системе ($\text{KMnO}_4/\text{CuSO}_4$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/t\text{-BuOH}$; 20 °C; 3–6 ч) [107]. При этом кроме оксиранов **136** выделены также кетолактоны **137**.



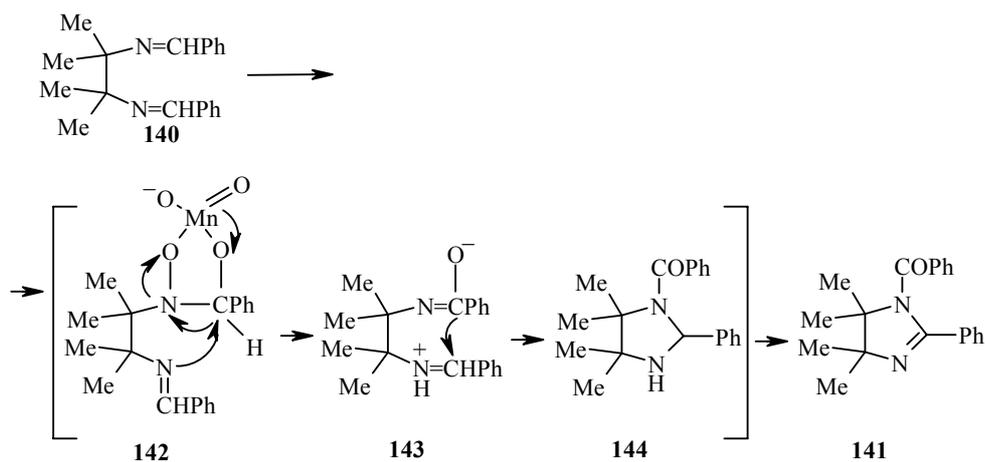
Предполагается, что оксираны образуются непосредственно из марганецорганического соединения **135a**, а кетолактону предшествует формирование диэфира **135b**, кетодиола **135c** и продуктов внутримолекулярной циклизации **135d**.



В аналогичной системе спирты **138** подвергаются окислительной циклизации до спиروزамещенных γ -лактонов **139**, выделенных с выходом 33–62% [108]. Во всех случаях образование диолов не наблюдалось, что авторы связывают с хемоселективностью перманганата, нанесенного на твердую подложку.

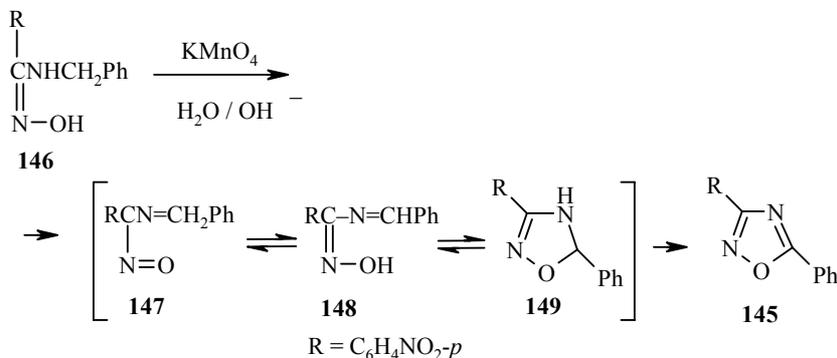


В условиях МФК дибензилиденное производное 2,3-диамино-2,3-диметилбутана **140** было окислено KMnO_4 (24 ч, выход 45%) в имидазолин **141** [109]. Образование этого имидазолина, строение которого было подтверждено методом РСА, происходит, по-видимому, через превращение эфира **142** в цвиттер-ион **143**, циклизующийся в имидазолин **144**. Последний затем подвергается окислительному дегидрированию в устойчивый продукт **141**.

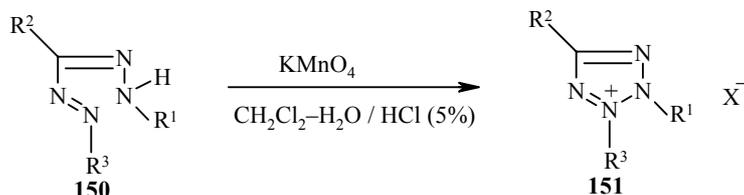


Предложен новый путь синтеза 1,2,4-оксадиазолов **145** окислительной

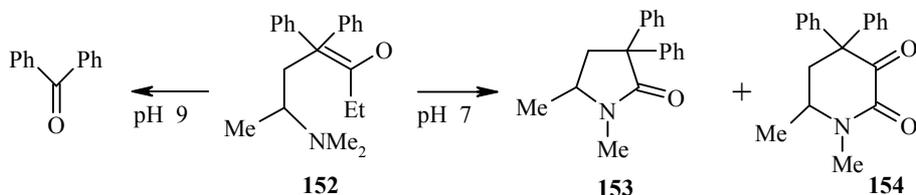
гетероциклизацией оксимов **146** [110]. Предполагается, что эти оксими окисляются до нитрозоиминов **147**, являющихся таутомерами имино-оксимов **148**, которые циклизируются в оксадиазолины **149**. Последние при окислении претерпевают ароматизацию в оксадиазолах.



На примере большой серии 1,3,5-тризамещенных формазанов **150** было установлено, что KMnO_4 является лучшим окислителем для их циклизации в 2,3,5-тризамещенные соли тетразолия **151** [111, 112]. Выход солей **151** в условиях МФК составил 70–80%. Однако добавление катализатора, по-видимому, излишне, так как его роль может выполнять перманганат тетразолия, образующийся из гидроксида тетразолия в результате ионного обмена. Устойчивость солей возрастает, если синтез проводится в кислой водной среде.

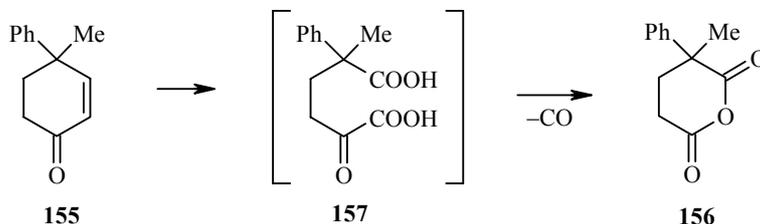


Типичным примером рН-контроля за направлением окислительных превращений может служить окисление KMnO_4 метадона **152** [113]. Этот третичный амин в щелочной среде подвергается эффективной деструкции до бензофенона. Однако окисление в нейтральной среде (в ацетоне) привело к его циклизации с образованием (с высоким суммарным выходом) как пяти-, так и шестичленного гетероциклов – 2-пирролидона **153** и 2,3-диоксопиперидина **154** (в соотношении 4:1).

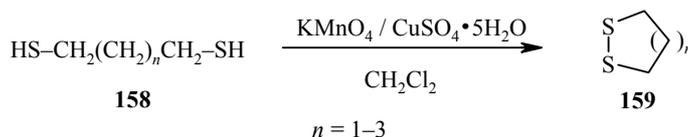


В работе [114] показана оригинальная возможность перехода от

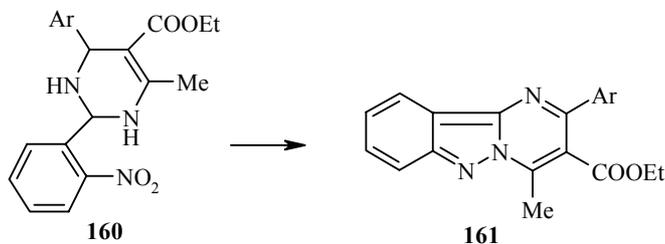
карбоциклического соединения **155** к гетероциклическому **156** путем окисления первого KMnO_4 в уксусном ангидриде. Первоначально из циклогексена **155** образуется α -кетодикарбоновая кислота **157**, которая затем декарбонируется с последующей циклизацией в ангидрид **156**.



При изучении влияния гетерогенности среды на направление окисления 1,2-, 1,4- и 1,5-дитиоалканов **158** перманганатом было установлено, что в растворе окислитель приводит к образованию линейных сульфоновых кислот, в то время как в гетерогенных условиях (KMnO_4 , нанесенный на твердую подложку) эти тиолы окисляются до пяти-, шести- и семичленных 1,2-дитиоциклоалканов **159** с выходом 45–97% [115].



При окислении перманганатом калия тетрагидропиримидина **160**, имеющего при $\text{C}_{(2)}$ орто-нитрофенильный заместитель, наблюдалась внутримолекулярная гетероциклизация, в результате которой образуется пиримидо[1,2-*b*]индазол **161** [23].



Таким образом, рассмотрение публикаций, появившихся за последнее время, позволяет заключить, что потенциал такого известного окислителя как перманганат-анион далек от исчерпания. Возникают новые направления его применения и как мощного окислителя для эффективного введения разнообразных функциональных групп, и как агента с окисляющей способностью, которая может быть использована даже для формирования гетероциклов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 99-03-32940а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Хейнс, *Методы окисления органических соединений*, Мир, Москва, 1988.
2. M. Hudlicky, *Oxidation in Organic Chemistry (ACS Monograph No. 186)*, Am. Chem. Soc., Washington, 1990.
3. D. G. Lee, *The Oxidation of Organic Compounds by Permanganate Ion and Hexavalent Chromium*, Open Court Publ. Co., La Salle, 1980.
4. D. Arndt, *Manganese Compounds as Oxidizing Agents in Organic Chemistry*, Open Court Publ. Co., La Salle, 1981.
5. В. В. Snider, *Chem. Rev.*, **96**, 339 (1996).
6. Л. Физер, М. Физер, *Реагенты для органического синтеза*, Мир, Москва, 1970–1977, 1–7.
7. A. J. Fatiadi, *Synthesis*, 85 (1987).
8. Ш. О. Баданян, Г. Г. Меликян, Д. А. Мкртычян, *Успехи химии*, **58**, 475 (1989).
9. G. G. Melikyan, *Synthesis*, 839 (1993).
10. J. Igbal, B. Bhatia, H. K. Nayyar, *Chem. Rev.*, **94**, 519 (1994).
11. М. М. Ельчанинов, А. М. Симонов, Б. Я. Симкин, *ХГС*, 1089 (1982).
12. И. Б. Старченков, В. Г. Андрианов, А. Ф. Мишнев, *ХГС*, 564 (1999).
13. Е. С. Герасимова, В. А. Островский, В. С. Поплавский, Н. Р. Хохлаева, Н. П. Широкова, В. Н. Стрельцова, С. И. Смирнов, П. С. Зубарев, А. Н. Зобов, Пат. РФ 2033993; *Б. И.*, № 12, 151 (1995).
14. Г. И. Колдобский, Б. В. Гидаспов, Е. С. Герасимова, В. А. Островский, Пат. РФ 2026863; *Б. И.*, № 2, 145 (1995).
15. A. Puzsko, Z. Talik, *Pol. J. Chem.*, **66**, 1427 (1992).
16. N. J. Hales, J. F. Beattie, *J. Med. Chem.*, **36**, 3853 (1993).
17. K. D. Vyas, K. N. Trivedi, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **5**, 1 (1995).
18. А. Ю. Колендо, *ХГС*, 847 (1998).
19. S. Bradamante, A. Facchetti, G. A. Paganio, *Gazz. Chim. Ital.*, **126**, 329 (1996).
20. G. Georg, P. He, J. Kant, Z. J. Wu, *J. Org. Chem.*, **58**, 5771 (1993).
21. S. J. Danishevsky, E. Larson, J. P. Springer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1274 (1985).
22. Y. Jinbo, Y. Hirayama, T. Miyasaka, N. Hori, Jpn. Pat. 96321084; *Chem. Abstr.*, **129**, 54386 (1998).
23. М. А. Юровская, О. Д. Митькин, Ф. В. Зайцева, *ХГС*, 1013 (1998).
24. R. Chandra, A. Sarkar, N. Biswas, *Proc. Indian Nat. Sci. Acad. Pt. A*, **60**, 465 (1994).
25. D. R. Nielsen, T. A. Lies, US Pat. 19940628; *Chem. Abstr.*, **121**, 127862 (1993).
26. Y. Guo, C. Qian, *Shanghai Keji Daxue Xuebao*, **16**, 107 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 333658 (1994).
27. В. Г. Кульневич, Э. Баум, Т. Е. Голдовская, *ХГС*, 495 (1982).
28. J. W. Raggon, J. M. Welborn, J. E. Godlewski, S. E. Kelly, T. G. LaCour, *Org. Prep. Proced. Int.*, **27**, 233 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 314395 (1994).
29. Z. Quan, J. Jin, *Yanbian Yixueyuan Xuebao*, **17**, 143 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 132903 (1994).
30. G. Dorey, L. Dubois, de C. L. P. Prado, P. Potier, R. H. Dodd, *J. Med. Chem.*, **38**, 189 (1995).
31. K. Ashok, G. Sridevi, Y. Umadevi, *Synthesis*, 623 (1993).
32. R. D. Haugwitz, L. Zalkow, E. Gruszeska-Kowalik, E. Burgess, US Pat. 19960216; *Chem. Abstr.*, **125**, 275673 (1996).
33. K. M. Ghoneim, M. Y. Essawi, M. S. Mohamed, A. M. Kamal, R. M. El-Megid, *Indian J. Chem., Sec. B*, **37**, 904 (1998).
34. М. А. Гольцберг, Г. И. Колдобский, *ЖОрХ*, **32**, 1238 (1996).
35. Л. М. Алам, Г. И. Колдобский, *ЖОрХ*, **33**, 1224 (1997).
36. J. T. Yli-Kauhalaoma, K. D. Janda, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **799**, 26 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 212008 (1996).
37. R. P. Bahuguna, B. C. Joshi, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **3**, 265 (1994).
38. C. T. Supuran, A. Scozzafava, I. Saramet, M. D. Banciu, *J. Enzyme Inhib.*, **13**, 177 (1998).
39. A. Scozzafava, C. T. Supuran, *J. Enzyme Inhib.*, **13**, 419 (1998).
40. D. Zhao, D. G. Lee, *Synthesis*, 915 (1994).
41. A. G. Schultz, S. J. Kirincich, *J. Org. Chem.*, **61**, 5631 (1996).
42. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, А. И. Чернышев, *ХГС*, 653 (1997).

43. A. T. Soldatenkov, A. W. Temesgen, I. A. Bekro, T. P. Khristoforova, S. A. Soldatova, B. N. Anissimov, *Mendeleev Commun.*, 243 (1997).
44. А. Т. Солдатенков, А. Темесген, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, Н. И. Головцов, Н. Д. Сергеева, *ХГС*, 1661 (2000).
45. A. P. Venkov, S. M. Statkova-Abeghe, *Tetrahedron*, **52**, 1451 (1996).
46. С. Н. Петраков, Б. И. Древо, Л. А. Фоменко, В. Г. Харченко, *ХГС*, 996 (1991).
47. Н. С. Простаков, Н. Саксена, А. В. Варламов, А. М. Клочков, *ХГС*, 240 (1981).
48. R. A. Aitken, S. T. Mesher, F. C. Ross, B. M. Ryan, *Synthesis*, 787 (1997).
49. R. A. Aitken, D. P. Armstrong, R. H. B. Galt, S. T. Mesher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2139 (1997).
50. T. Mukaiyama, F. Tabusa, K. Suzuki, *Chem. Lett.*, 173 (1983).
51. M. Honel, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.*, **50**, 4386 (1985).
52. G. Casiraghi, G. Rassu, P. Spanu, L. Pinna, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 2423 (1994).
53. В. Б. Мочалин, А. Н. Корнилов, Н. С. Варнаховская, А. Н. Вульфсон, *ЖОрХ*, **12**, 58 (1976).
54. У. Г. Ибатуллин, А. Л. Геворкян, *ХГС*, 291 (1988).
55. R. Tsang, V. A. Fraser-Reid, *J. Org. Chem.*, **50**, 4659 (1985).
56. M. A. Brimble, M. R. Nairn, *Molecules*, **1**, 3 (1996).
57. Т. Н. Максимова, В. Б. Мочалин, Б. В. Унковский, *ХГС*, 783 (1980).
58. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, А. Темесген, Н. Д. Сергеева, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, *ХГС*, 222 (1996).
59. И. А. Бекро, А. Т. Солдатенков, А. И. Сташ, Н. Ю. Черникова, А. И. Чернышев, *ХГС*, 1372 (1996).
60. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, Э. Гловер, А. Темесген, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, Н. Д. Сергеева, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2020 (1997).
61. A. T. Soldatenkov, A. W. Temesgen, L. N. Kuleshova, V. N. Krustalev, *Mendeleev Commun.*, 193 (1998).
62. A. T. Soldatenkov, A. W. Temesgen, I. A. Bekro, S. A. Soldatova, B. N. Anissimov, *Mendeleev Commun.*, 137 (1998).
63. K. Frenkel, M. S. Goldstein, N. J. Duker, G. W. Teebor, *Biochemistry*, **20**, 750 (1981).
64. А. ВанHASHEMI, В. Pourabbas, *Iran Polym. J.*, **5**, 145 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 31296 (1997).
65. H. M. Faidallah, M. S. Makki, A. M. I. El-Massry, S. Y. Hassan, *Rev. Roum. Chim.*, **42**, 1141 (1997); *Chem. Abstr.*, **129**, 148937 (1998).
66. G. Le Hetet, H. Benhaoua, R. Carrie, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 189 (1996).
67. S. Kubota, K. Toyooka, J. Ikeda, N. Yamamoto, M. Shibuya, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 967 (1983).
68. M. J. Mokrosz, M. H. Paluchowska, S. Misztal, *Pol. J. Chem.*, **69**, 264 (1995).
69. А. Саусиньш, Г. Дубур, *ХГС*, 597 (1993).
70. S. D. Young, S. W. King, D. C. Remy, *Heterocycles*, **26**, 3081 (1987).
71. J. J. Eynde, R. D'Orazio, Y. V. Haverbeke, *Tetrahedron*, **50**, 2479 (1994).
72. Х. ван дер Плас, *ХГС*, 1011 (1987).
73. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. C. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*, Acad. Press, Inc., San Diego, California, 1994.
74. R. A. Hollins, L. H. Merwin, R. A. Nissan, W. S. Wilson, R. Gilardi, *J. Heterocycl. Chem.*, **33**, 895 (1996).
75. B. Szpakiewicz, M. Wozniak, *J. Prakt. Chem.*, **341**, 75 (1999).
76. M. Woźniak, M. Grzegożek, *ХГС*, 967 (1998).
77. M. Wozniak, M. Tomula, *Liebigs Ann. Chem.*, 471 (1993).
78. M. Wozniak, P. Suryio, H. van der Plas, *ХГС*, 1652 (1996).
79. M. Wozniak, M. Grzegożek, K. Nowak, *Indian J. Heterocycl. Chem.*, **4**, 75 (1994).
80. А. В. Гулевская, А. Ф. Пожарский, С. В. Шоршнева, Е. А. Желтушкина, *ХГС*, 1249 (1994).
81. M. Makosza, K. Stalinski, *Synthesis*, 1631 (1998).
82. В. В. Кастрон, И. Г. Иовель, И. П. Скрастыньш, Ю. Ш. Гольдберг, М. В. Шиманская, Г. Я. Дубур, *ХГС*, 1124 (1986).
83. K. Goerlitzer, C. Heinrici, *Pharmazie*, **53**, 843 (1998).
84. P. Ren, Y. Jia, T. Dong, *Youji Huaxue*, **14**, 153 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 9351 (1994).
85. Ю. Н. Ткаченко, Е. Б. Цупак, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1131 (1995).
86. K. Y. Lee, R. Gilardi, M. A. Hiskey, J. R. Stine, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **418**, 43 668

- (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 317073 (1996).
87. Т. П. Кофман, Е. А. Пакегина, *ЖОрХ*, **31**, 1063 (1995).
 88. В. Г. Андрианов, А. В. Еремеев, *ХТС*, 693 (1994).
 89. А. В. Sheremetev, V. O. Kulagina, N. S. Aleksandrova, D. E. Dmitriev, Yu. A. Strelenko, V. P. Lebedev, Yu. N. Matyushin, *Propellants, Explos., Pyrotechn.*, **23**, 142 (1998); *Chem. Abstr.*, **129**, 330692 (1999).
 90. Х. К. Кутбиддинов, К. М. Ахмеров, У. А. Балтабаев, Н. Д. Бабаев, *ДАН Узбекистана*, № 11–12, 35 (1995); *Chem. Abstr.*, **125**, 275742 (1996).
 91. В. Н. Бобков, Т. В. Зволинская, И. И. Кузьменко, *ХТС*, 1535 (1991).
 92. А. Т. Солдатенков, Т. П. Христофорова, А. В. Темесген, Б. Н. Анисимов, Б. Б. Аверкиев, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталеv, М. Ю. Антипин, Н. Н. Лобанов, *ХТС*, 776 (2000).
 93. К. К. Andersen, D. D. Bray, A. Kjaer, Y. Lin, M. Shoja, *Acta Chim. Scand.*, **51**, 1000 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 34709 (1998).
 94. А. Т. Солдатенков, Ж. А. Мамырбекова, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, *ХТС*, 566 (1996).
 95. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, Э. Гловер, Н. Д. Сергеева, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталеv, *ХТС*, 659 (1997).
 96. T. E. Gunda, I. Lakatos, E. R. Farkas, J. C. Jaszberenyi, J. Tames, M. Mak, *Tetrahedron Lett.*, 2929 (1979).
 97. K. Suzuki, K. Sasaki, Y. Muramoto, *Nippon Kagaku Kaishi*, No. 3, 199 (1999); *Chem. Abstr.*, **130**, 267135 (1999).
 98. M. S. Newman, K. Kanakarajan, *J. Org. Chem.*, **45**, 2301 (1980).
 99. D. D. Weller, G. R. Luellen, D. L. Weller, *J. Org. Chem.*, **47**, 4803 (1982).
 100. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, К. Б. Полянский, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, А. А. Пупов, Н. Д. Сергеева, *ХТС*, 916 (2001).
 101. А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, И. А. Бекро, *ХТС*, 1332 (2001).
 102. C. A. Obafemi, W. Pfliegerer, *Helv. Chim. Acta*, **77**, 1549 (1994).
 103. M. S. Nieuwenhuizen, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Synthesis*, 612 (1981).
 104. J. E. Baldwin, P. D. Bailey, G. Gallacher, K. A. Singleton, P. M. Wallace, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1049 (1983).
 105. H. G. Corkins, L. Storace, E. Osgood, *J. Org. Chem.*, **45**, 3156 (1980).
 106. J. R. Caycho, F. Garcia-Tellado, P. Armas, J. J. Marrero-Tellado, *Chem. Lett.*, 25 (1998).
 107. J. Das, S. Chandrasekaran, *Tetrahedron*, **50**, 11709 (1994).
 108. J. Das, P. K. Choudhury, S. Chandrasekaran, *Tetrahedron*, **51**, 3389 (1995).
 109. J. L. Gagnon, T. R. Walters, W. W. Zajac, J. H. Buzby, *J. Org. Chem.*, **58**, 6712 (1993).
 110. Б. И. Бузыкин, О. А. Харитонова, *ЖОХ*, **63**, 2635 (1993).
 111. Т. Ф. Осипова, Г. И. Колдобский, В. А. Островский, Ю. Е. Мызников, *ХТС*, 841 (1985).
 112. Г. И. Колдобский, Ю. Е. Мызников, А. Б. Живич, В. А. Островский, В. С. Поплавский, *ХТС*, 754 (1992).
 113. P. Singh, W. A. Khan, *J. Org. Chem.*, **44**, 874 (1979).
 114. J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, M. E. Baze, *J. Org. Chem.*, **50**, 2557 (1985).
 115. N. A. Noereldin, M. Caldwell, J. Hendry, D. G. Lee, *Synthesis*, 1587 (1998).

Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: nKolyadina@sci.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 04.10.2000