

4 p-20 к.

РГАСНТИ 31.21.21.

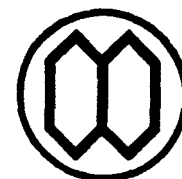
ISSN 0137—0251



# ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 20 (I)



Москва 1991

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО НАУКЕ И ТЕХНОЛОГИЯМ

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ВСЕСОЮЗНЫЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ  
(ВИНИТИ)

## ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

### СЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 20

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ  
И ПРИМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ  
ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ. МАЛОНОНИТРИЛ

Часть I

Серия издается с 1968 г.



МОСКВА 1991

1—5900

Главный редактор информационных изданий ВИНТИ  
проф. П. В. Нестеров

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

информационных изданий по химии

Главный редактор проф. В. В. Бондарь

Члены редакционной коллегии: акад. М. В. Алфимов,

к. х. н. И. И. Брык, акад. М. Е. Вольпин, к. т. н. Г. И. Гладкова,

к. х. н. Г. П. Гончарук (ученый секретарь редколлегии),

акад. Н. С. Зефилов, акад. Н. С. Ениколопов, акад. М. И. Кабачник,

к. т. н. В. Г. Карпеченко, акад. В. В. Кафаров, к. т. н. Г. С. Климова,

к. т. н. И. А. Крылова, акад. Я. М. Колотыркин, акад. В. А. Коптюг,

к. х. н. Н. С. Лялюшко, к. т. н. М. М. Мельникова, к. т. н. Г. Л. Мищенко,

к. х. н. Т. Л. Ренард, к. х. н. Е. Л. Розенберг, к. ф.-м. н. З. В. Семенова,

к. х. н. Н. К. Соковицова, чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов,

к. х. н. И. Д. Цветкова, к. х. н. Л. М. Шулов

Научный редактор д. х. н., проф. М.-Г. А. Швахгеймер

Рецензенты:

д. х. н., проф. М. М. Краюшкин, д. х. н., проф. Ю. И. Стушкевич

© ВИНТИ, 1991

## МАЛОНОНИТРИЛ

Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Литвинов В. П.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Малононитрил находит широкое применение в органическом синтезе. Богатые синтетические возможности заложены в простых производных малононитрила: галоген-, алкокси-, тиокси-, аминотимлен-, амина-, изонитрозо-, арилазо-, алкилиден-, арилиденмалононитрилах, а также цианотио- и цианоселеноацетамидов, имидатах, тетрацианоэтилене и тетрацианоэтаноле, полицианидах. При использовании малононитрила в качестве исходного продукта получены разнообразные карбо- и гетероциклические соединения, в том числе соединения с малыми и большими циклами. Среди них — важные производные ароматических углеводородов, фурана, пиррола, тиафена, азолов, пиридина, пирана, тиопирана, пиримидина, азинов, их гидрированных и конденсированных с ними систем. Эти соединения применяются в качестве биологически активных соединений, фармацевтических препаратов и пестицидов, красителей и пигментов, полупродуктов тонкого органического синтеза и полимеров, аналогов природных продуктов, алкалоидов, органических полупроводников. Достаточно указать на уже ставшие классическими синтезы витамина В<sub>1</sub>, пуринов и пиримидинов (аденина, урацила), птеридинов (ксантоптерина, фолиевой кислоты, 2,4,7-триамино-6-фенилптеридина). В связи с этим начато производство малононитрила и продуктов его превращения [1, 2]. Можно ожидать, что число таких соединений будет расти.

Химии малононитрила посвящено большое число работ, анализируемых в обзорах [3—5]. Обобщены также данные по простым производным малононитрила: цианотиоацетамиду [6, 7], илиденмалононитрилам [8—10], тетрацианоэтилену [11—14], тетрацианохинодиметану [15—17], арилазомалононитрилам [18] и родственными соединениям [19]. Кроме того, различные аспекты химии малононитрила и его производных рассматриваются в монографиях [20—27] и обзорах [28—32]. Однако эти работы либо устарели, либо затрагивают отдельные стороны проб-

лемы. По этой причине представлялось целесообразным обобщить данные последних лет по химии малононитрила в одной работе.

## 2. СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА МАЛОНОНИТРИЛА

Малононитрил (динитрил малоновой кислоты, пропиондинитрил, пропандинитрил, дицианометан, малонитрил, малодинитрил, малонодинитрил) обладает высокой реакционной способностью по отношению к различным реагентам. Это объясняется тем, что он содержит высоко реакционноспособные метиленовую и цианогруппы. Поэтому возможны превращения по метиленовой, одной или одновременно обеим цианогруппам или метиленовой и цианогруппам. Основными превращениями малононитрила являются реакции нуклеофильного присоединения (отщепления), протекающие по метиленовой группе, и электрофильного присоединения, протекающие по цианогруппе (группам). Поэтому возможен катализ основаниями в первом и кислотами во втором случаях.

### 2.1. Физические и спектральные характеристики

Малононитрил —  $C_3H_2N_2$  (молекулярная масса 66,06) — образует бесцветные кристаллы с т. пл. 30—31°С [1], 32—34°С [4], темнеющие при хранении. Продукт более высокого качества хранится дольше, лучше сохраняется в герметически закрытых банках в холодильнике. При длительной выдержке на воздухе или ультрафиолетовом облучении происходит отщепление цианистого водорода [4]. При повышении температуры >100°С малононитрил может спонтанно разлагаться. Поэтому рекомендуется готовить расплавленный малононитрил непосредственно перед употреблением, а перегонять, используя необходимые меры предосторожности. Малононитрил кипит при 218—219°С/760 мм рт. ст., 108—109°С/17 мм рт. ст., 92—94°С/8 мм рт. ст. [1, 4].

Другие физические константы малононитрила [1, 3, 4]:

Плотность	1,0494 ( $d_4^{35}$ )
Коэффициент рефракции	1,41463 ( $n_D^{34,2}$ )
Теплота образования	63,5 ккал/моль
Удельная теплоемкость	24 кал/(моль·град·С) (0°С) 31 кал/(моль·град·С) (38°С)
Теплотворная способность ( $C_p$ )	26,36 кал/(моль·К) (298,15 К)
Энтальпия ( $\Delta S^\circ$ )	31,30 кал/(моль·К) (298,15 К)
Свободная энергия Гиббса ( $\Delta G$ )	15,34 кал/(моль·К) (398,15 К)
pK <sub>a</sub>	11,2
Дипольный момент	3,56 (25°С) 3,61 (75°С)
Растворимость	13,3 г на 100 мл воды 40 г на 100 мл этанола 20 г на 10 мл эфира

Найдено, что в УФ-спектрах малононитрил имеет максимум поглощения  $\lambda_{\max}$  225 нм ( $\epsilon$  4530) в 0,1 н. растворе соляной кислоты и  $\lambda_{\max}$  225 нм ( $\epsilon$  20000) в 0,1 н. растворе едкого натра. Показано, что максимум поглощения малононитрила и его натриевой соли в щелочном растворе является функцией pH.

В ИК- и рамановских спектрах малононитрила в хлороформе присутствуют полосы поглощения от низкой до средней интенсивности цианогрупп в области 2250—2270  $cm^{-1}$  [4].

Изучая положение и интенсивность полос поглощения цианогрупп в ИК-спектрах и сравнивая их с данными для малононитрила, можно подойти к прогнозированию и планированию синтезов нитрилов.

В спектрах ПМР малононитрила (100 МГц,  $CHCl_3$ ) присутствует сигнал протонов метиленовой группы при  $\delta$  3,56 м.д. (относительно TMS). Однако химический сдвиг метиленовой группы сильно зависит от полярности растворителя.

Константа спин-спинового взаимодействия  $^{13}C-H$  145 Гц свидетельствует, что связь C—H в молекуле малононитрила на  $\approx 29\%$  имеет S-характер. На это также указывают длины связей C—C [4]. Более детально спектральные характеристики

Таблица 1

Молекулярная структура малононитрила [3, 4]

Связь	Длина связи, нм	Угол	Угол, °
C—H	0,1088±0,0010	H—C—H	108°42'±1°22'
C—H	0,1468±0,0026	C—C—C	109°22'±2°54'
C≡N	0,1167±0,0034	C—C—N	180°—(3°40'±2°54')

Таблица 2

Данные об электронной плотности и порядках связей в молекулах функциональных замещенных цианоуксусной кислоты [1]

	$NCCH_2CN$	$NCCH_2COOCH_3$	$NCCH_2CONH_2$
Электронная плотность			
$\rho_{C_1}$	3,9576	4,0958	4,1347
$\rho_{C_2}$	3,7084	3,6820	3,6695
$\rho_N$	5,3611	5,3691	5,3778
Порядок связи			
$\rho_{CC}$	0,230509	0,221914	0,220428
$\rho_{CN}$	1,433295	1,433605	1,430233

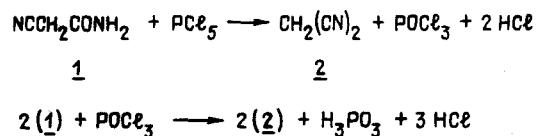


ки малононитрила и его дейтеропроизводных, в т. ч. и спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , а также молекулярная структура обсуждаются в работах [3, 4] (табл. 1).

О реакционной способности малононитрила по сравнению с другими функциональными производными цианоуксусной кислоты можно судить, основываясь на их квантовомеханических расчетах (табл. 2) [1].

## 2.2. Методы получения

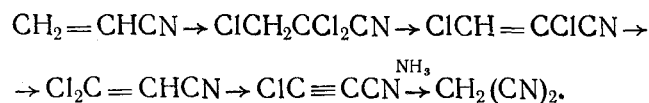
Малононитрил (2) получают реакцией цианоацетамида (1) с пятихлористым фосфором или хлорокисью фосфора [3, 4, 33]:



Исходным продуктом синтеза является хлоруксусная кислота, превращаемая в цианоуксусный эфир. Выходы малононитрила достигают 72—96% [3], 67—80% [33].

Взаимодействием хлорциана с ацетонитрилом в пирексовых или кварцевых трубках при высокой температуре (658—1000°С) получен малононитрил с высоким выходом [1, 4]. При соотношении хлорциана и ацетонитрила 1 : 6,55, времени контакта 4,46 с и температуре 863°С выход малононитрила достигает 81,6% [4].

Удовлетворительные результаты получены при обработке хлорцианоацетилена аммиаком [4, 34]. Синтез проведен исходя из акрилонитрила:



Малононитрил получен также окислительным аммонолизом аллена и нитрила 3-аминопропионовой кислоты, взаимодействием циана и ацетонитрила, ацетонитрила и диалкилацетала диалкилформамида [1, 3, 4].

Иодистый водород восстанавливает броммалононитрил до малононитрила [19]. Реакция предложена для количественного определения концентрации броммалононитрила.

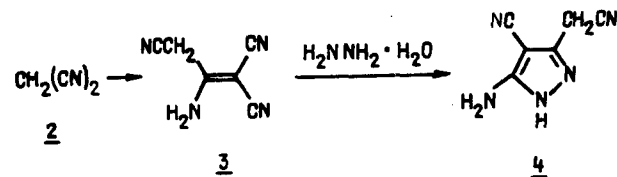
Описаны образцы малононитрила, содержащие изотопы  $^2\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  [4].

## 2.3. Взаимодействие с простыми соединениями и функциональными производными

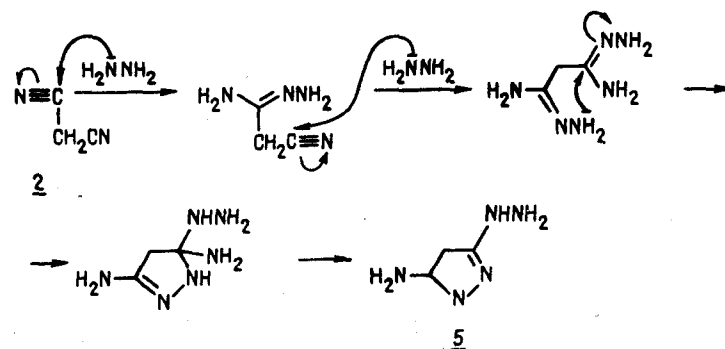
Малононитрил является СН-кислотой и образует соли, которые могут быть использованы в синтезе. Он образует также комплексы с солями различных металлов [3, 4]. Так, получено соединение гексаметилтриамина фосфорной кислоты с дицианометанидом лития [35]. Более подробно металлоорганические производные малононитрила обсуждаются в обзоре [5]. В присутствии концентрированной соляной кислоты малононитрил гидролизуеться до малоновой кислоты. В щелочной среде имеет место его олигомеризация.

Показано, что восстановление малононитрила литийалюминийгидридом приводит к образованию 2-амино-3-цианопиридина [36]. Однако выход конечного продукта не превышает 7%.

Малононитрил энергично взаимодействует с гидразином и его производными [37—42]. Первоначально продукту взаимодействия малононитрила с гидразингидратом было приписано строение 3,5-диаминопиразола [40]. В действительности, продукт представляет собой 3(5)-амино-4-циано-5(3)-цианометилпиразол (4) [37]. По-видимому, реакция протекает через стадию образования димера малононитрила (3):

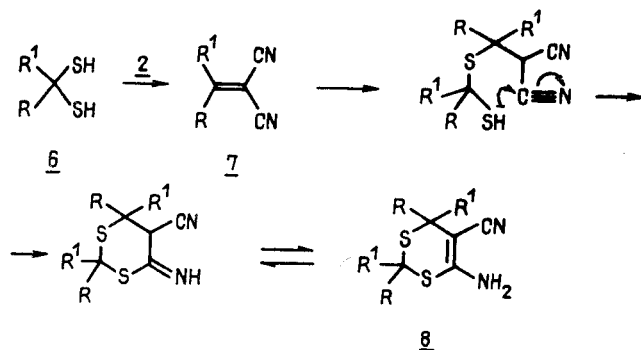


В водной среде отмечено также образование 3(5)-амино-5(3)-гидразинопиразола (5) [42]:



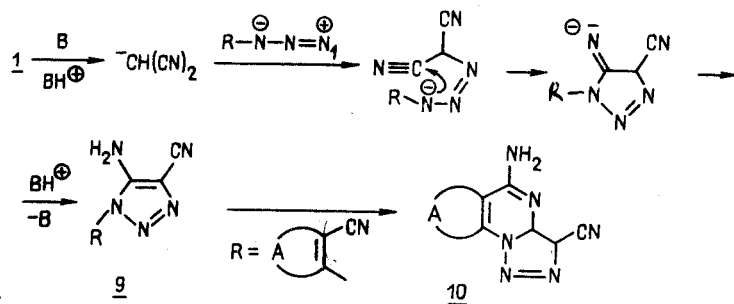
По химии 3(5)-аминопиразолов и их производных опубликованы обзоры [37—39].

Гем-дитиолы (6) под действием каталитических количеств оснований с малонитрилом превращаются в производные 4-амино-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексенов (8) [43, 44]:



По-видимому, в качестве интермедиатов выступают илиден-малонитрилы (7), которые, как будет показано ниже, могут быть введены в реакцию с гем-дитиолами (6).

Азиды кислот [45, 46], эфиров, амидов [45], как и азиды ароматических углеводородов [47, 48], тиофена [49], 1,2,3-триазола [50, 51] в реакциях с малонитрилом, катализируемых основаниями (щелочами, алколятами щелочных металлов, аминами), образуют 5-амино-4-циано-1,2,3-триазолы (9) [24]:

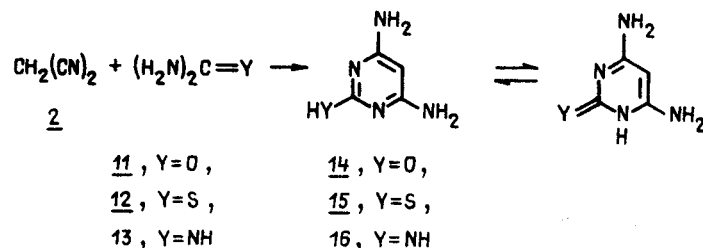


$R = \text{A} \text{лк}, \text{Ar}, \text{Het}, \text{A} \text{лкSO}_2, \text{A} \text{лкOCO}, (\text{CH}_3)_2\text{NCO}, \text{A} \text{лк};$

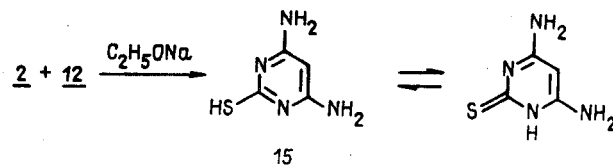
$A = \text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}, \text{SCH}=\text{CH}, \text{RN}-\text{N}=\text{N}$

В случае вицинальных азидонитрилов (2-азидобензо- [47], 3-азидо-2-тиено- [49] и 1,2,3-триазолонитрилов [50]) получены 1,2,3-триазоло[1,5-*a*]пиримидины (10), аннелированные с бензолом, тиофеном, 1Н-1,2,3-триазолом.

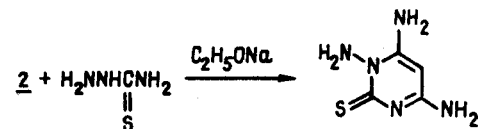
Малонитрил в реакциях с мочевиной (11), тиомочевиной (12), гуанидином (13), амидами дает производные пиримидинов (14)—(16) [20, 21, 24, 52]:



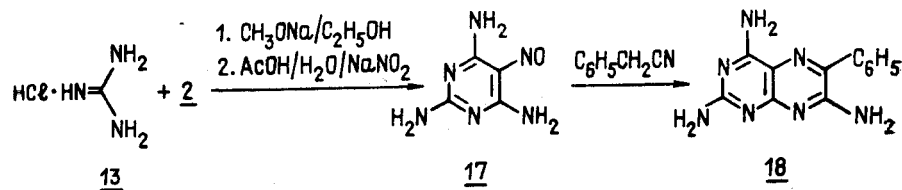
Например, в случае тиомочевины 12 получен 4,6-диамино-2-меркаптопиримидин 15 [53, 54]:



Аналогично вступает во взаимодействие с малонитрилом тио-семикарбазид [55]:

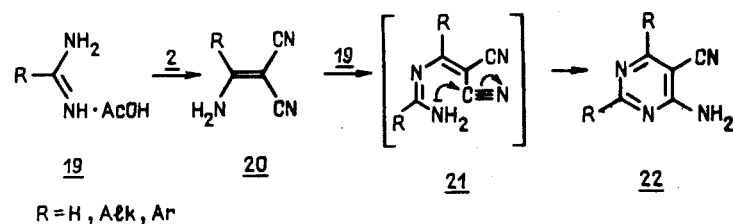


Гуанидин и его замещенные образуют 2,4,6-триаминопиримидины [56, 57]. Незамещенный 2,4,6-триаминопиримидин предложен в улучшенном способе получения 2,4,6-триамино-5-нитропиримидина (17) [57, 58], являющегося ключевым промежуточком в синтезе птеридинов, например 2,4,7-триамино-7-фенилптеридина (18) (диуретик-триамтерен) [1]:



Данный метод получения пиримидина **17** более предпочтителен методу, основанному на конденсации калиевой соли изонитрозомалононитрила с карбонатом (или другой солью) гуанидина по следующим причинам. Во-первых, отпадает надобность в получении изонитрозомалононитрила и его калиевой соли, получаемой из соответствующей серебряной соли [59]. Во-вторых, исключена стадия выделения 2,4,6-триаминопиримидина, как это представлено на схеме. Следует отметить, что соль серебра может быть заменена солью гуанидина и изонитрозомалононитрила, получаемой с выходом 35%, считая на малонитрил [60].

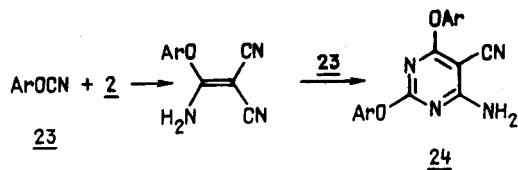
Амидины (**19**) при взаимодействии с малонитрилом превращаются в 4-амино-5-цианопиримидины (**22**) [20, 24, 61], а не в ожидаемые 4,6-диамино-2-R-пиримидины:



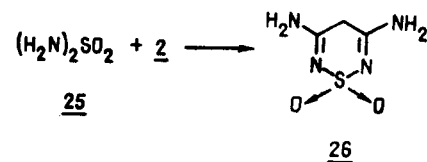
Это связано с тем, что формамидин и его замещенные **19** в конденсации с малонитрилом за счет его активной метиленовой группы образуют енаминонитрилы (**20**), которые со второй молекулой амидина **19** переходят в интермедиат (**21**). Он представляет собой удобную для циклизации в пиримидины **22** структуру **21**. В результате отсутствует конкурирующая реакция с участием нитрильных и amino- и иминогрупп.

Интересно, что УФ-облучение метанольного раствора 4-амино-5-цианопиримидина **22** ( $R = H$ ), содержащего 2% хлористого водорода, приводит к диметилпиримидину **22** ( $R = CH_3$ ). Такие же результаты получены при УФ-облучении 4-амино-2-метил-5-цианопиримидина [20].

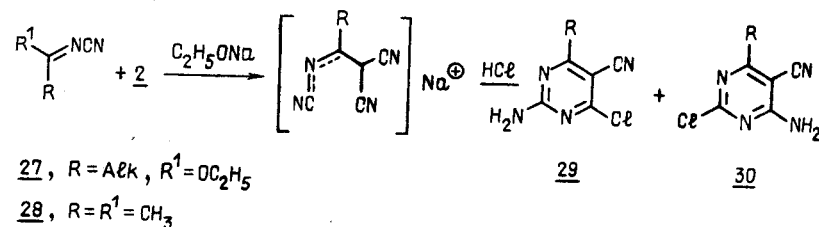
Аналогично амидинам вступают во взаимодействие с малонитрилом арилцианаты (**23**). При этом выделяются с хорошими выходами 4-амино-2,6-диарилокси-5-цианопиримидины (**24**) [20]:



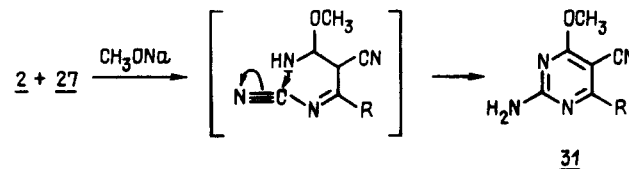
Обработка смеси диамида серной кислоты (**25**) и малонитрила в диглиме при  $0^\circ C$  сухим хлористым водородом дает с 80%-ным выходом 3,5-диамино-4H-1,2,6-тиадиазин-1,1-диоксид (**26**) [62]:



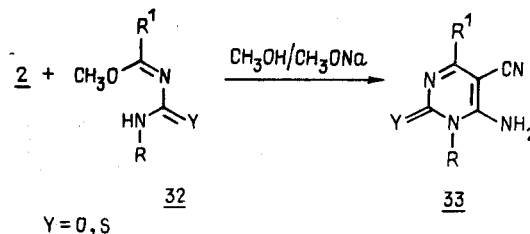
N-Цианоимидоэфиры (**27**) и тиоэфиры (**28**) использованы в синтезе аминопиримидинов (**29**) и (**30**), соотношение которых составляет 2 : 3 [63]:



Основания смещают направление реакции в сторону образования замещенных 2-аминопиримидинов (**31**) [64]:



Конденсация алкоксиметиленпроизводных мочевины и тиомочевин (**32**) с малонитрилом применена в синтезе 6-амино-5-циано-2(1H)-пиримидинонов и -тионов (**33**) [65]:

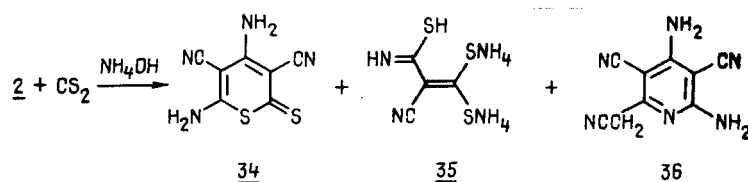


**6-Амино-1,4-дифенил-2-оксо-5-циано-1,2-дигидропиримидин 33** ( $R=R'=C_6H_5$ ,  $Y=O$ ) [65]. К раствору, полученному из 0,14 г (6 ммоль) натрия и 15 мл сухого метанола, прибавляют 0,33 г (5 ммоль) малонитрила и 1,27 г (5 ммоль) N-(фениламинокарбонил)имидата. Реакционную смесь перемешивают 14 ч при комнатной температуре, затем нейтрализуют 0,4 г (7 ммоль) ледяной уксусной кислоты и разбавляют 50 мл воды. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,14 г 70% продукта с т. пл. 260—261° С.

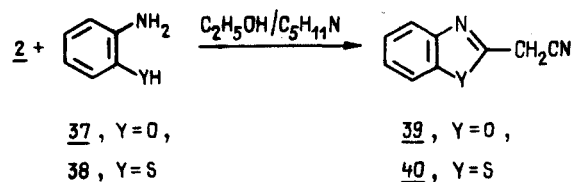
6-Амино-1,4-дифенил-2-тиоксо-5-циано-1,2-дигидропиримидин получен аналогично. Выход 71%, т. пл. 262—263° С.

Исходя из S,S-дитиоацеталей и малонитрила получены 2-амино-4-метилтио-5-цианопиридины [66, 67], которые восстановлены никелем Ренея до 2-амино-3-цианопиридинов [66].

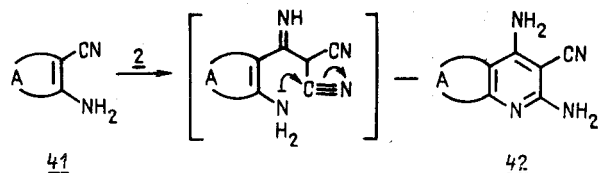
Показано, что перемешивание смеси малонитрила, сероуглерода и водного (28%-ного) раствора аммиака приводит к образованию продуктов (34)—(36), основным из которых является пиран-2-тион (34) [68]:



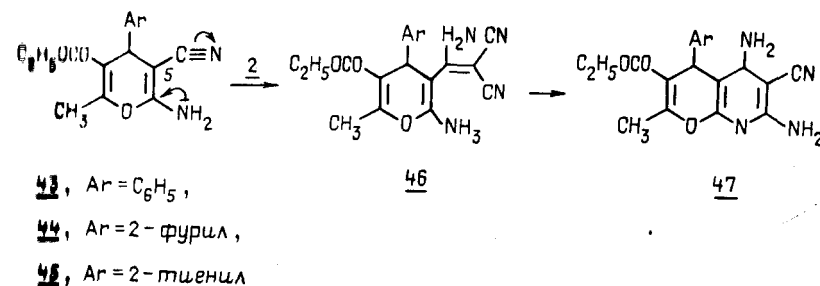
Реакцией 2-аминофенолов (37) [69] и тиофенолов (38) [69—71] с малонитрилом получены 2-цианометилбензоксазолы (39) и бензотиазолы (40):



Винциальные аминонитрилы (41) с малонитрилом по реакции Торпа превращены в 2,4-диамино-3-цианопиридины, конденсированные с другими ядрами (42). Так, получены пирроло[2,3-*b*] [72], триазоло[4,5-*b*]пиридины [73]:

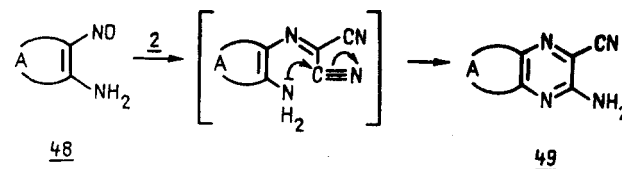


В литературе есть сведения [74, 75] о взаимодействии 2-амино-4-метил-4-арил-3-циано-5-этоксикарбонил-4Н-пиранов (43), (44) и (45) с малонитрилом и выделения при этом пиранов (46) и пиранопиридинов (47):

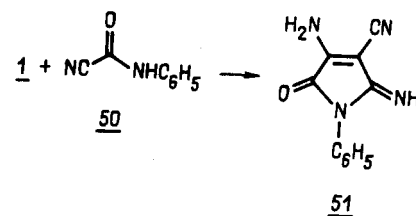


Однако, следует иметь в виду, что реакционная способность нитрильной группы пиранов 43—45 вследствие сопряжения с винной группой сильно понижена, а пирановое ядро легко расщепляется (с образованием по реакции Димрота соответствующего 2(1Н)-пиридола). Поэтому представленные данные нуждаются в уточнении.

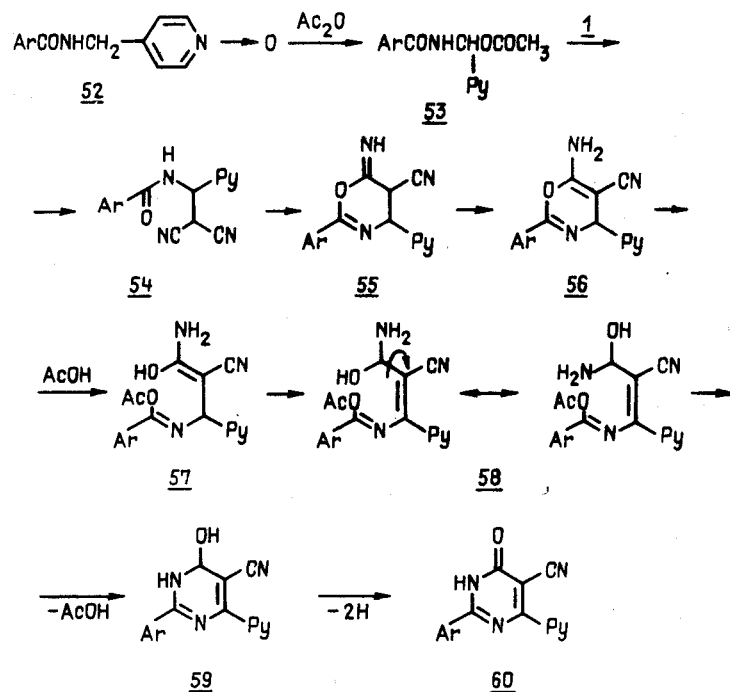
Конденсация винциальных нитрозоаминов (48) с малонитрилом является в ряде случаев удобным методом синтеза конденсированных пиазинов (49), в том числе птерицинов [2, 18, 76]:



1-Цианоформанилид (50) с малонитрилом циклизуется в пиррол (51) [77]:



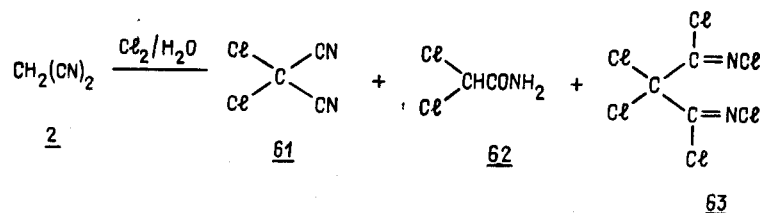
Представляет интерес реакция N-(1-оксидо-4-пиридилметил)-3,5-диметилбензамида (52) с малонитрилом. Обсуждается следующая схема процесса [78]:



Образующийся при ацилировании продукт (53) алкилирует малононитрил в амид (54), циклизующийся в оксазин (55), (56). Последний рециклизуется через интермедиаты (57), (58) в дигидропиримидин (59), который в условиях реакции окисляется в 2-(3,5-диметилфенил)-6-(4-пиридил)-5-циано-4(3Н)-пиримидинон (60).

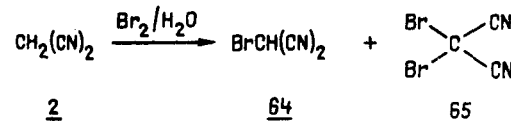
### 2.3.1. Галогенпроизводные

Малононитрил легко галогенируется. Хлорирование его в водном растворе хлором или гипохлоритом натрия приводит с хорошим выходом к дихлордицианометану (61). При этом также образуются дихлорацетамид (62) и 1,2,2,3-тетрахлор-1,3-ди-(хлоримино)пропан (63) [3, 19]:



Скорость замещения атома водорода вторым атомом галогена вследствие его электроноакцепторных свойств выше. Поэтому при галогенировании всегда образуются дигалогендицианметаны.

Бром действует более избирательно, чем хлор. Несмотря на то что бромирование приводит к смеси моно- и дибромзамещенных малононитрила, предложен препаративный метод получения бромдицианометана [79]:



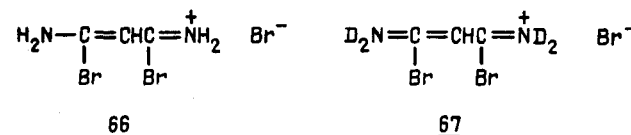
Известно, что взаимодействие диброммалононитрила (65) с одним малононитрилом (2) приводит к монобромпроизводу (64).

Бромдицианометан 64 [79]. К суспензии 132 г (2 моль) малононитрила в 100 мл воды при интенсивном перемешивании и охлаждении при  $0^\circ\text{C}$  небольшими порциями прибавляют 320 г брома (бром должен быть чистым и не содержать хлора). После 4-часового перемешивания при  $0^\circ\text{C}$  образуются почти бесцветный продукт отфильтровывают, промывают ледяной водой, центрифугируют и сушат над равным объемом безводного сульфата натрия и в вакууме над серной кислотой. Масса сырого продукта составляет 100 г. После перекристаллизации из четыреххлористого углерода получают 8 г бесцветных кристаллов с т. пл.  $64-65^\circ\text{C}$ . Упариванием растворителя дополнительно получают 8,2 г продукта. Общий выход броммалононитрила составляет 53%.

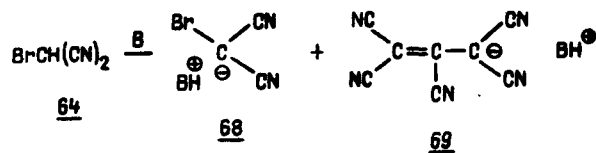
Модзамещенные малононитрила получены не были [19].

Дифтордицианометан образуется при фторировании малононитрила перхлоратом фтора в присутствии алкоголятов натрия и дегидратации диамида диформалоновой кислоты [19]. Фторид серебра неожиданно реагирует с дихлордицианометаном с образованием 4,4-дихлор-3,3,5,5-тетрафтор-1-пиразолин-2-ина смеси с рядом продуктов фторирования и деструкции:  $\text{C}_2\text{F}_6$ ,  $\text{CF}_3\text{CN}$ ,  $\text{CClF}_3$ ,  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и др. [3]. Аналогично получают 3,3,4,4,5,5-гексафтор-1-пиразолин [19].

Малононитрил в жидком бромистом водороде или бромистом дейтерии образует продукты присоединения (66) и (67) [3]:



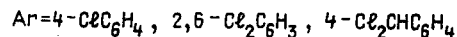
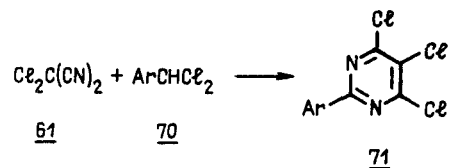
Галогенпроизводные малононитрила находят широкое применение в различных областях тонкого органического синтеза. В присутствии оснований броммалононитрил дает соли (68), (69):



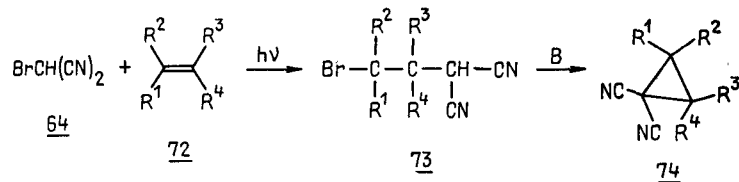
Получены соли пентацианопропена с аммиаком, триэтиламин, морфолином, калием [19]. В случае морфолина выделен 1,1-ди(4-морфолино)-2,2-дицианоэтилен в качестве побочного продукта. Образование его и пропена 69 ( $\text{B}=\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ ) может служить доказательством того, что промежуточным продуктом реакции является тетрацианоэтилен.

Показано, что броммалонитрил 64 как и дихлор- 61 и дибромдицианометаны 65 с цианидом калия превращаются в трицианометан [19].

Дихлордицианометан 61 и арилиденхлориды (70) образуют 2-арил-4,5,6-трихлорпиримидины (71) [80]:



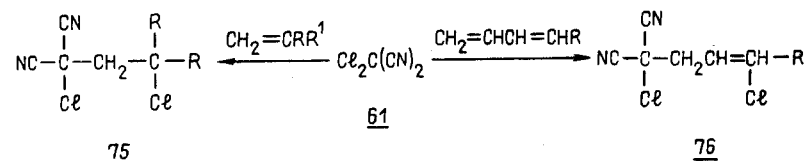
Галогензамещенные малонитрилы вступают во взаимодействие с непредельными соединениями (72). Так, броммалонитрил 64 является удобным реагентом в синтезе циклопропанов (74) [3, 19, 81—85]. Экзотермическая реакция протекает по радикальному цепному механизму [19, 82—85]:



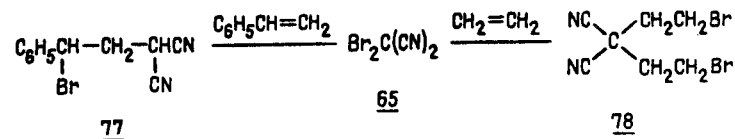
Выделенные 3-бром-1,1-дицианоалканы (73) с выходами, во многих случаях приближающимися к количественным [19, 81], в присутствии органических оснований гладко превращаются в циклопропаны. Изучена региоселективность реакции [86]. Однако стереохимические аспекты реакции исследованы недостаточно [81]. Показано, что броммалонитрил присоединяется к халкону с образованием транс-изомера 1-бензоил-2,2-дициано-3-фенилциклопропана, который при облучении УФ-светом (310—

170 нм) превращается в цис-изомер в смеси с цис- и транс-изомерами 1,1-дициано-4-фенил-4-фенилокси-1,3-бутадиена [82]. По-видимому, карбеновый механизм реакции можно исключить. Броммалонитрил присоединяется к 1-гексину в кинетически контролируемых условиях с образованием Е- и Z-изомеров в соотношении 2 : 1 [85].

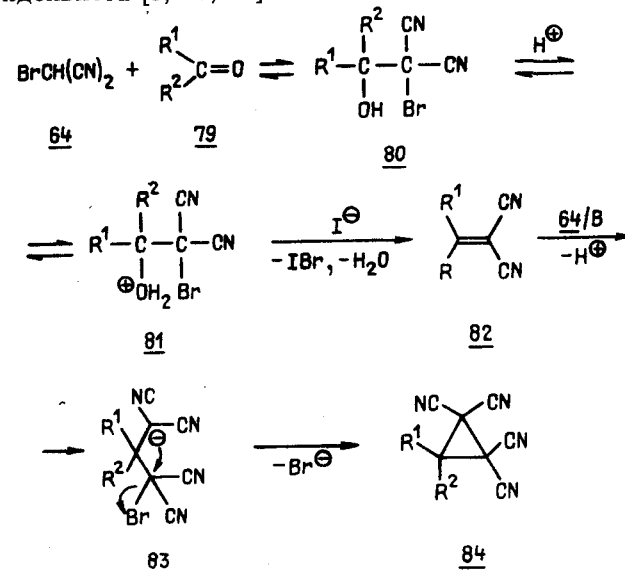
Дихлордицианометан 61 присоединяется к этиленам и 1,3-бутадиенам с образованием 1,1-дициано-1,3-дихлоралканов (75) и 5,5-дициано-1,5-дихлор-2-бутенов (76) [87]:



Дибромдицианометан образует при этом как 1:1-, так 1:2-аддукты, например (77) и (78) [19]:



Конденсация карбонильных соединений с броммалонитрилом 64 в присутствии иодидов известна в литературе как реакция Видеквиста [3, 19, 81]:

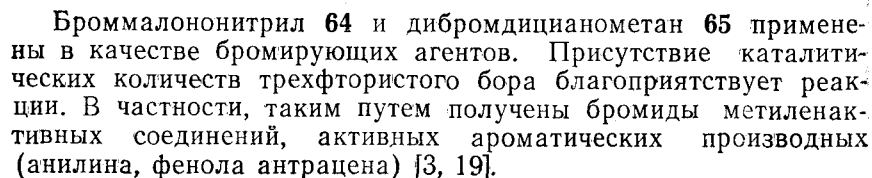


Циклические кетоны дают циклопропанспироциклоалканы [19].

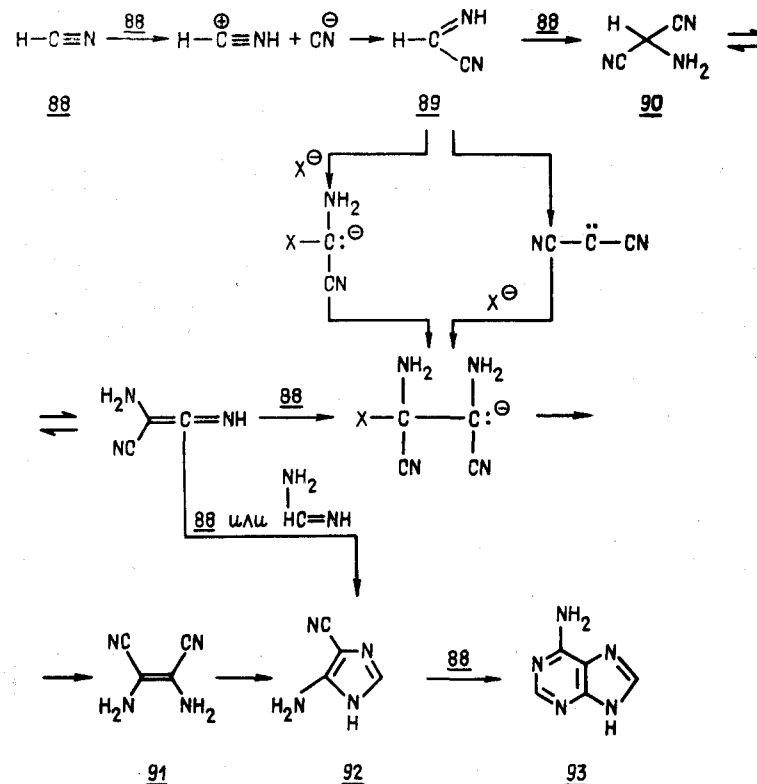
$$\text{Br}_2\text{C}(\text{CN})_2 + \text{Cyclohexene} \xrightarrow{\text{Cu}, \Delta} \left[ \text{Bicyclo[4.1.0]hept-2-ene-2,2-dicyanide} \right] \rightarrow \text{2,2-dicyanocyclohexene}$$

$$\text{BrCH(CN)}_2 + \text{RNHC(S)NH}_2 \xrightarrow[\text{80-90\%}]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH/H}_2\text{O}} \text{H}_2\text{N}-\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{S}-\text{NH}-\text{R}$$

64 87

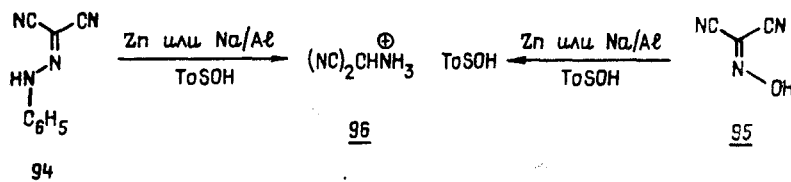


В работах [19, 24] впервые указано на образование аминомалонитрила как промежуточного продукта полимеризации цианистого водорода (88). При этом обсуждается роль цианистого водорода в химической эволюции [19, 24, 89—92]. Кроме того, олигомеризация цианистого водорода предложена в качестве метода получения аденина (93) [24, 93]:



18

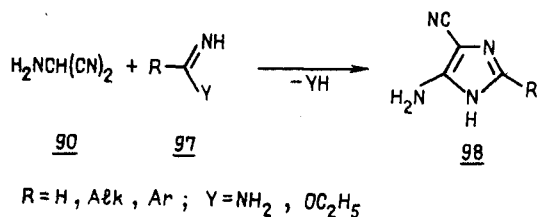
Препаративно достаточно стабильный толуолсульфонат аминомалононитрила (96) получают восстановлением фенолазозомалононитрила (94) [19] или изонитрозомалононитрила (95) [19, 94]:



Более простая методика получения аминомалононитрила **96** основана на взаимодействии натриевой соли малононитрила с О-мезитилсульфонилгидроксиламином [95].

Аминомалононитрил является удобным реагентом в синтезе гетероциклических соединений, аденина и других важных органических соединений.

Конденсацией аминомалононитрила **90** с формамидином и его производными, имидоэфирами **97** получены 5-амино-4-цианоимидазол и его замещенные по положению 2 (**98**) [19, 94, 96], которые могут быть гидролизованы до 5-амино-4-карбоксамидоимидазолов:


$$\begin{array}{ccc} \text{90} & \xrightarrow{\text{HC(OCH}_3)_3} & \text{CH}_3\text{OCH}=\text{NCH(CN)}_2 \\ & & \text{99} \\ & & \xrightarrow[\text{-CH}_3\text{OH}]{\text{R-NH}_2} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NC} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H}_2\text{N} \quad \text{N} \\ | \\ \text{R} \end{array}$$

$\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$

100

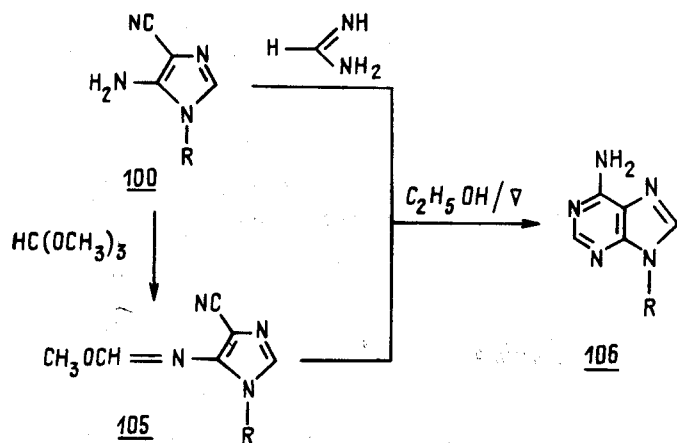
101 90 102

$R = C_6H_5CH_2$

$$R = \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{Si} - \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

21



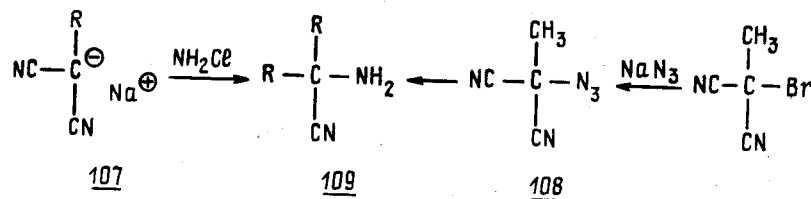


$R = \text{Ark}, \text{Ar}, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}, \beta\text{-D-рибофуранозил и др.}$

В реакцию с имидазолом можно вводить формамидин [94, 99] или использовать обходной путь через алкоксиметиленаминоимидазолы (105). N-Бензилоксигруппа может быть снята обработкой соединения 106 ( $R = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}$ ) 32%-ной бромистоводородной кислотой [98]. При этом получен аденин.

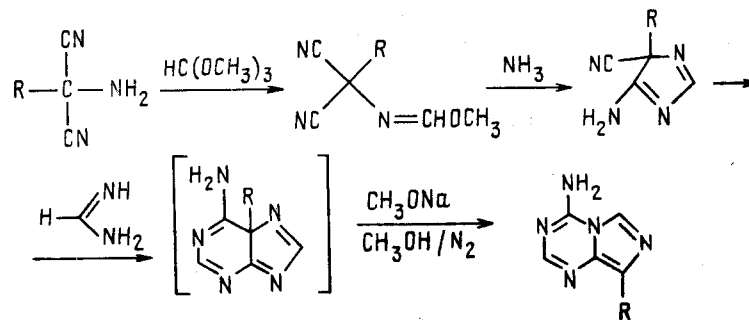
По патентным данным [102], аденин с 50—60%-ным выходом может быть получен непосредственно из малононитрила, минуя стадию выделения аминомалононитрила.

Замещенные аминомалононитрилы (107) образуются при взаимодействии натриевых солей 107 с хлорамином [103] и восстановлении азида (108) [104]:

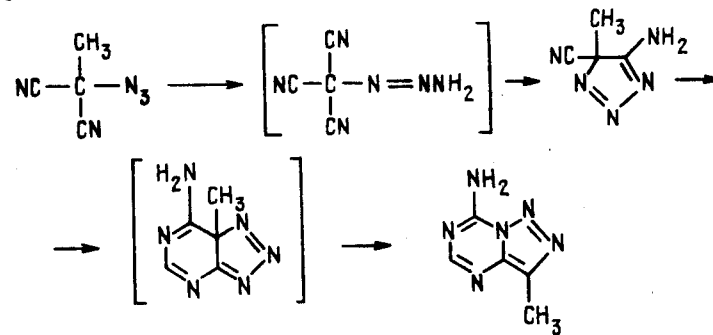


$R = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2, \text{C}_6\text{H}_5$

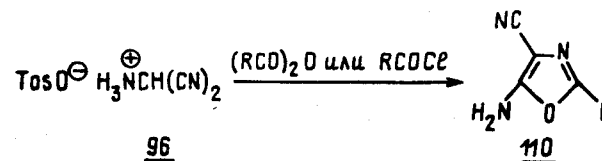
Полученные продукты (109) применены в синтезе аналогов аденина. Синтез 4-амино-8-R-имидазо[1,5-a]-1,3,5-триазина иллюстрируется схемой [103]:



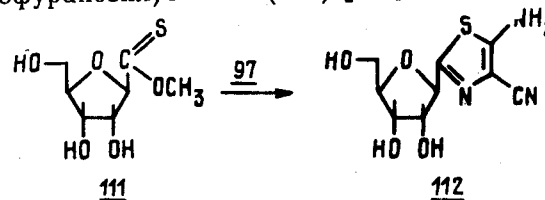
Аналогичная перегруппировка обнаружена в ряду 1,2,3-триазоло[5,4-d]пириимидина [104]:



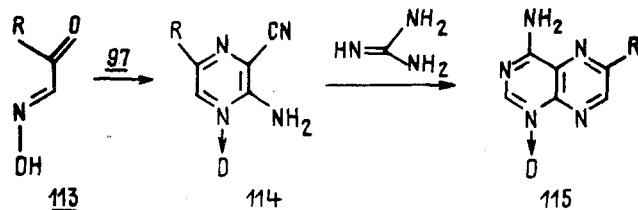
4-Толуолсульфонат аминомалононитрила с успехом использован в синтезе 2-R-5-амино-4-цианооксазолов [19, 24, 94, 105] или тиазолов [106]. В случае оксазолов (110) в качестве реагентов в реакцию введены ангидриды [94] и хлорангидриды карбоновых кислот [105]:



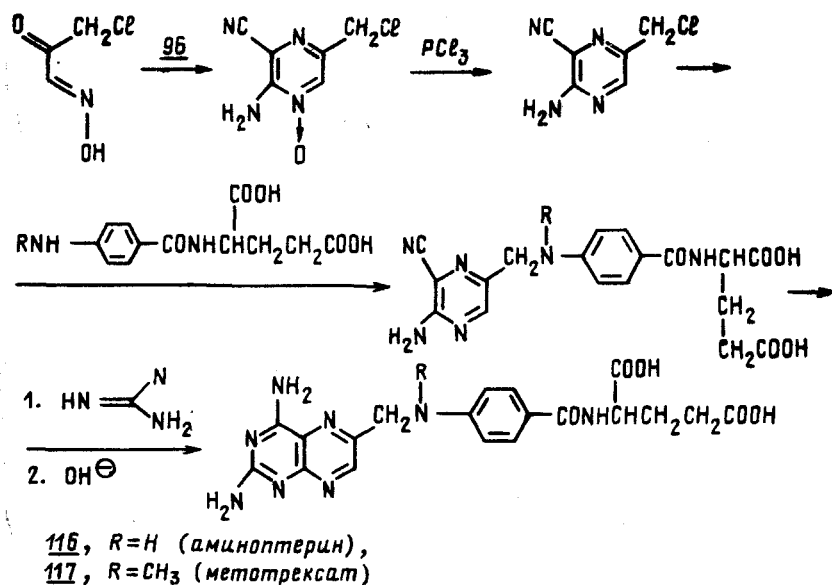
Тиоэфир (111) таким путем превращен в 5-амино-4-циано-2-(β-D-рибофуранозил)тиазол (112) [106]:



Конденсацией  $\alpha$ -кетоальдоксимов (113) с толуолсульфотом аминомалононитрила получены замещенные 2-амино-3-циано-4-пиразин-1-оксиды (114), легко превращаемые при взаимодействии с гуанидином в птеридины (115) [107—115]:

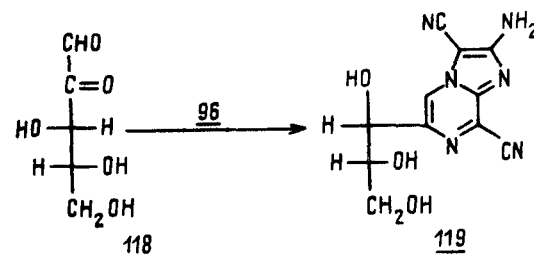


Аналогично образуются пиразины, аннелированные со стероидами [110], а также дейтерозамещенные птеридины [115]. В реакцию с аминомалононитрилом вводятся 3-хлор- [116, 117], 3-бром-2-оксоальдо- [116—118] и кетоксими [117, 119, 120]. Получающиеся 1-оксиды типа 114, 115 могут быть восстановлены до соответствующих пиразинов и птеридинов. Таким образом, Тэйлором с сотрудниками разработан универсальный подход к синтезу птеридинов — аналогов фолиевой кислоты. 4-Амино-4-деокси(аминоптерин)- (116) и 4-амино-4-деокси-10-метилфолиевые кислоты (метотрексат) (117) получены рассмотренными методами [2]:



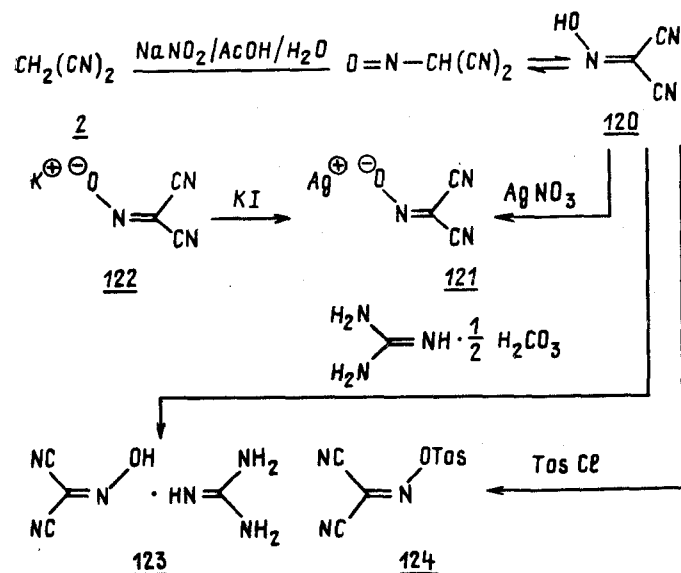
2-Амино-3-циано-5-фенилпиразин-1-оксид 114 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [113]. Суспензию 37,7 г (0,253 моль)  $\alpha$ -оксофенилацетальдоксима 113 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 64 г (0,253 моль) 4-толуолсульфоната аминомалононитрила 96 и 48,1 г (0,253 моль) 4-толуолсульфокислоты в 600 мл 2-пропанола перемешивают 5 ч при комнатной температуре. Смесь нейтрализуют 250 мл водного насыщенного раствора ацетата натрия и охлаждают в холодильнике 1 ч. Желтые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, сушат в вакууме и получают 43,8 г (82%) продукта, который перекристаллизовывают из 3,8 л метанола. Выход после перекристаллизации составляет 28,6 г (65%). Из маточного раствора дополнительно получают 9,6 г (18%) продукта. Общий выход 83%, т. пл. 216—218° С. Продукт идентичен описанному в работе [107].

Метилглиоксаль, фенилглиоксаль и озон (118) с аминомалононитрилом, взаимодействуя, образуют производные имидазопиразинов (119) [121]:



На основе аминомалононитрила получены производные 1,2,3-триазолы, пиримидины и другие соединения [19].

Изонитрозомалононитрил представляет интерес в синтезе гетероциклических соединений. Однако сам изонитрозомалононитрил (гидроксииминомалононитрил) (120) является неустойчивым соединением, вследствие чего работы с ним затруднены. Но в виде солей (121), (122), (123) он вполне устойчив и используется в препаративных целях [122, 123]. Большое практическое значение имеет также О-4-тозилзонитрозомалононитрил (124) [124]. Соединения получают нитрозированием малононитрила:



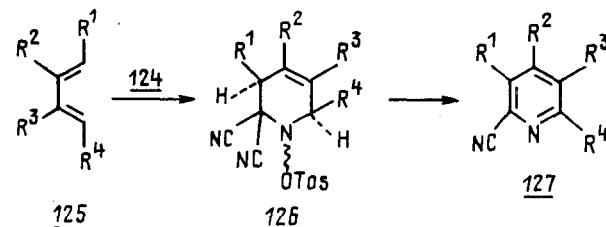
Образующийся изонитрозомалононитрил переходит в соль серебра **121**. В препаративных целях лучше работать с калиевой солью **122** [122]. Тем не менее метод весьма трудоемкий, поэтому предпринимались различные попытки выделения изонитрозомалононитрила в виде других солей. Так, предлагалось выделение соли изонитрозомалононитрила с гуанидином **123**, несмотря на более низкие выходы [123]. Эта соль с успехом применяется в синтезе важного полупродукта птерицинов — 5-нитрозо-2,4,6-триаминопиримидина **17**.

Гуанидиниевая соль изонитрозомалононитрила **123** [123]. К раствору 55 г (0,796 моль) нитрита натрия в 80 мл воды прибавляют по каплям в течение 3 ч при перемешивании раствор 50 г (0,757 моль) малононитрила в смеси 47,5 мл ледяной уксусной кислоты и 40 мл воды с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 6°С. Смесь нагревают до 20°С и оставляют на 40 ч. Затем возобновляют перемешивание, смесь нагревают до 50°С и прибавляют небольшими порциями 75 г (0,414 моль) карбоната гуанидина. Затем прекращают перемешивание и смесь охлаждают до 0°С. Осадок отфильтровывают и растворяют в 250 мл теплой (50°С) воды, оставляют на ночь в холодильнике при 10°С и охлаждают до 0°С. Осадок отфильтровывают, сушат на воздухе и получают 40,8 г (35%) продукта.

**5-Нитрозо-2,4,6-триаминопиримидин 17** [123]. К раствору 42,8 г (0,279 моль) гуанидиниевой соли изонитрозомалононитрила в 185 мл диметилформамида прибавляют 90 г (0,0713 моль) карбоната калия и смесь нагревают при кипении 0,5 ч. Смесь медленно окрашивается в пурпурный цвет. После охлаждения медленно прибавляют 250 мл воды и выделившийся осадок отфильтровывают. Продукт густого розового цвета энергично перемешивают в 125 мл воды и осадок отфильтровывают, промывают смесью 50 мл метанола и 50 мл эфира, сушат и получают 30,9 г (72%) продукта с т. пл. 345—347°С (разл.).

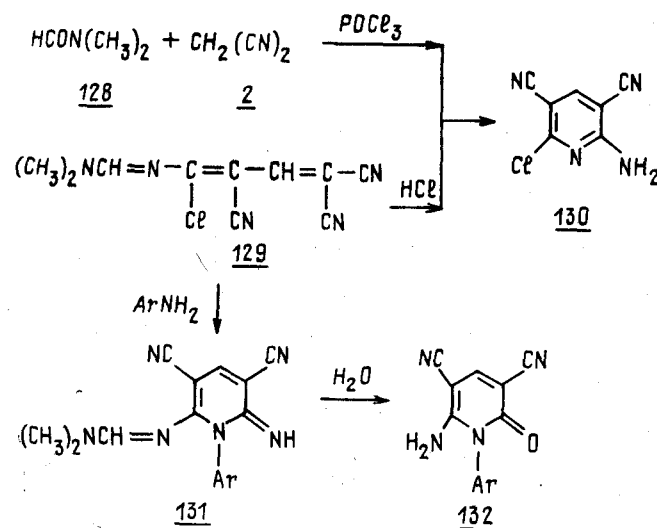
Есть сведения об использовании изонитрозомалононитрила в пептидном синтезе [19].

Описано 4+2-циклоприсоединение О-4-тозилизонитрозомалононитрила (**124**) к диеновым системам (**125**). Реакция протекает регио- и стереоселективно [19, 125, 126]. Образующиеся тетрагидропиридины (**126**) могут быть превращены в 2-цианопиридины (**127**):

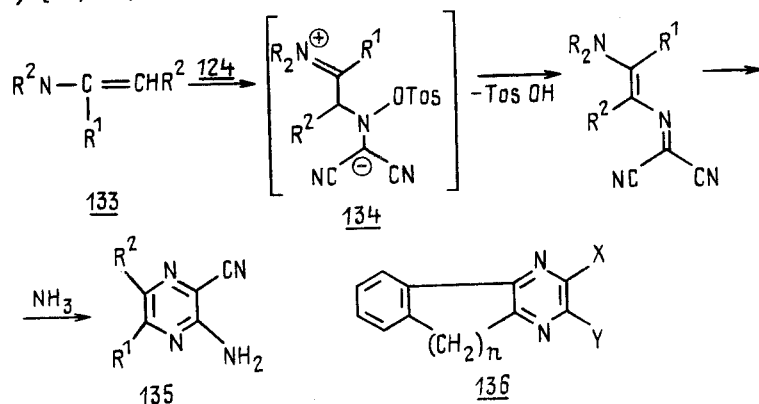


В качестве диенов применяются 1,3-пентадиен, 2-метил-, 1-этокси- и 2,3-диметил-1,3-бутадиены, 2,4-гексадиен, 3-винил-5,6-дигидро-4Н-пиран, цикlopentadiен, 1,3-циклогексадиен.

Диметилформамид (**128**) с малононитрилом под действием хлорокси фосфора превращается в 2-амино-3,5-дициано-6-хлорпиридин (**130**), по-видимому, через интермедиат (**129**) [127]. Соединение **129** образует иминопиридины (**131**), легко гидролизующиеся до 6-амино-2(1Н)-пиридонов (**132**):



О-4-Толуолсульфонилизонитрозомалононитрилы **124** являются ценными полупродуктами в синтезе пиразинов, флавинов, других гетероциклических систем. Присоединение **124** к енаминам (**133**) протекает с образованием азиатионов (**134**), которые при обработке аммиаком легко превращаются в пиразины (**135**) [19, 24, 127—132] или их дигидропроизводные:



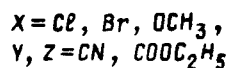
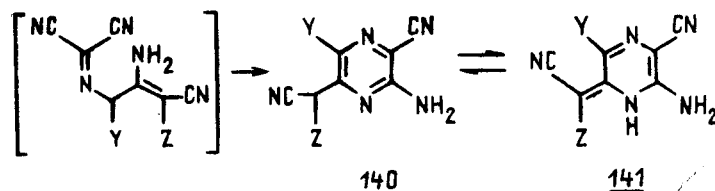
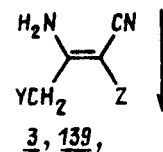
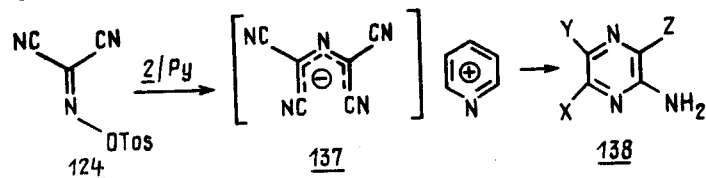
Аналогично, исходя из 1- и 2-инданонов и 1- и 2-тетралонов, получены аннелированные пиразины (**136**) [132] (табл. 3).

Таблица 3

Аннелированные пиразины (**136**) [132]

X	Y	h	Выход, %	Т. пл., °C
NH <sub>2</sub>	CN	1	90	286
CN	NH <sub>2</sub>	1	67	257
NH <sub>2</sub>	CN	2	56	241
CN	NH <sub>2</sub>	2	81	247

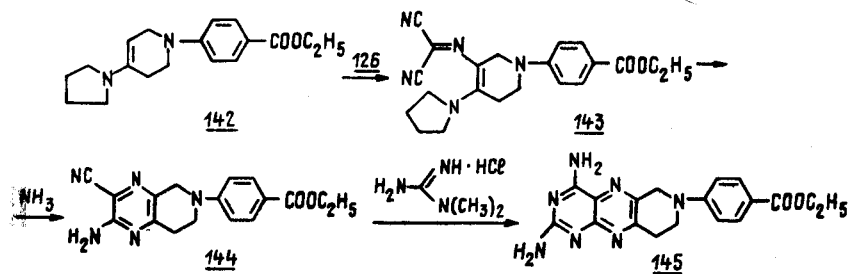
О-4-Толуолсульфонилизонитрозомалононитрил **124** конденсируется с малонитрилом и дает соли 1,1,3,3-тетрациано-2-азапропена (**137**), которые под действием электрофильных и нуклеофильных реагентов замыкают пиразиновое кольцо (**138**) [19, 24, 133, 134]. При этом димеры малонитрила (**3**), циануксусного эфира **139** и их содимеры также образуют замещенные пиразины **138** [135, 136]:



В случае соединения (**140**) более устойчивой формой является форма (**141**).

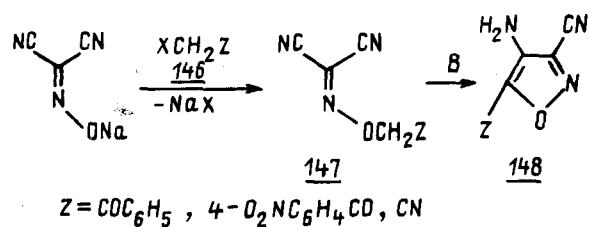
Пиразины **138** (X=Cl, Br) содержат подвижный атом галогена, способный замещаться на различные нуклеофильные группы, что и используется на практике.

В ряде рассмотренных случаев О-4-толуолсульфонилизонитрозомалононитрил выступает в качестве аминирующего агента [132—136]. Интересен пример аминирования 1-(4-этоксикарбонилфенил)-4-(1-пирролидино)-1,2,5,6-тетрагидропиридина (**142**) с образованием 3-(дицианометиленамино)-1,2,5,6-тетрагидропиридина (**143**), который в присутствии аммиака замыкает пиразиновое кольцо. Получаемый этим путем 5,6,7,8-тетрагидропиридо[3,4-*b*]пиразин (**144**) с гидрохлоридом 1,1-диметилгуанидина образует этил-7,10-этан-4-амино-4-деоксиптероат (**145**) [137]:

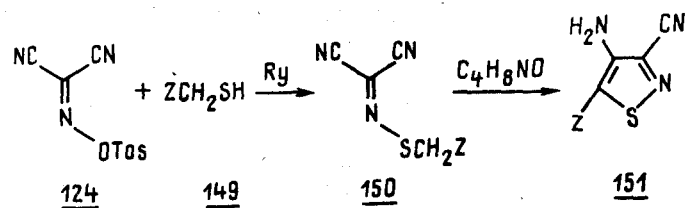


Соли изонитрозомалононитрила алкилируются по атому кислорода галогенпроизводными (**146**). При этом, если метиленовая группа обладает подвижными атомами водорода, то воз-

можно циклизация образующихся соединений (147) по реакции Торпа в 4-аминоизоксазолы (148) [23, 138]:

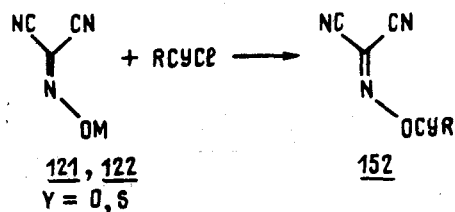


Соответствующие 4-аминоизотиазолы (151) получены по реакции Торпа между соединениями 124 и меркаптанами (149) [139]:

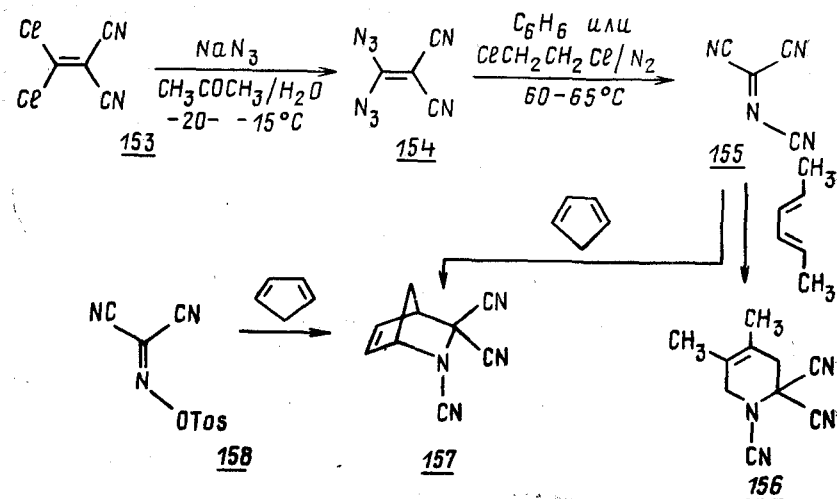


Промежуточные продукты (150) выделены и циклизованы в изотиазолы (151).

Соли изонитрозомалононитрила ацилируются галогенангидридами карбоновых и тиокарбоновых кислот с образованием ацилоксиимномалононитрилов (152) — эффективных почвенных фунгицидов [140]:

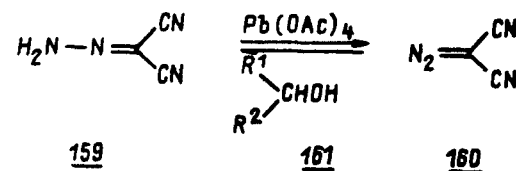


Цианоиминомалононитрил (155) синтезирован из 1,1-дициано-2,2-дихлорэтилена (153) через диазид (154) [141]:

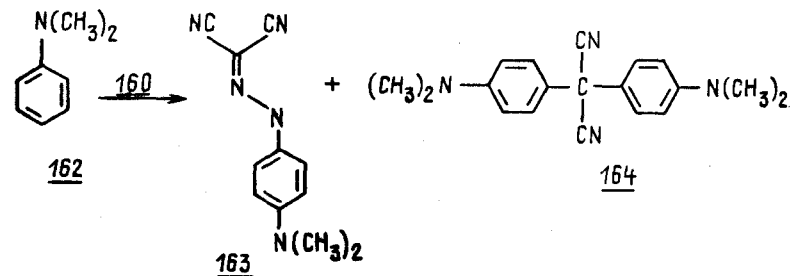


Цианоиминомалононитрил (155) вступает в реакцию диенового синтеза с 2,4-гексадиеном и цикlopентадиеном с образованием соответственно соединений (156) и (157). При этом азабицикло-2,2,1-гептан 157 получен также реакцией производного (158) с цикlopентадиеном [141].

Окислением гидразона (159) тетраацетатом свинца получен дицианоазиометан (160), являющийся настолько сильным электрофильным реагентом, что энергично дегидрирует первичные и вторичные спирты (161) [142]:

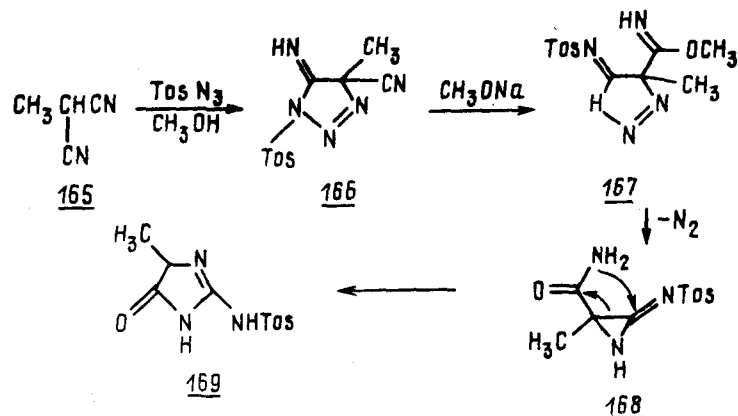


Он также реагирует с активными ароматическими углеводородами (162). Так, с диметиланилином образуется смесь продуктов (163) и (164) [142]:



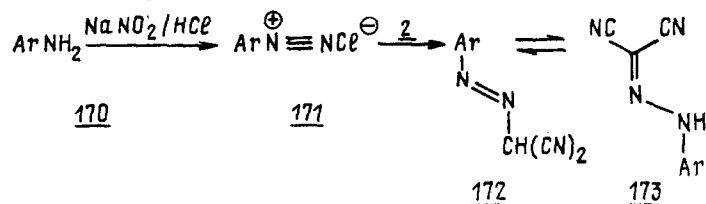
С непредельными углеводородами дицианодиазометан реагирует с образованием замещенных циклопропанов.

Реакция азидов с малонитрилом обсуждалась выше (раздел 2.3). Взаимодействие 1-цианопропонирида (165) с тозил-азидом в присутствии метилата натрия приводит к 1,2,3-триазолу (166), рециклизирующемуся неожиданно в имидазол (169) через интермедиаты (167) и (168) [143]:



### 2.3.3. Ариазомалонитрилы

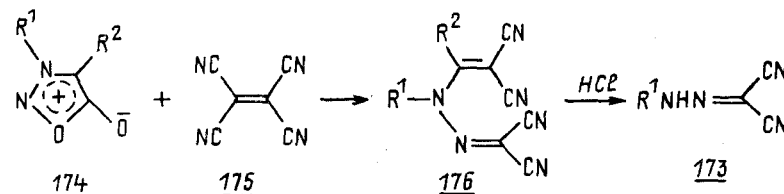
Основные методы синтеза ариазомалонитрилов (173) основаны на реакции сочетания арилдiazониевых солей (171) с малонитрилом [18, 19]. Ароматический амин диазотируют обычным образом и далее сочетают с малонитрилом [18, 19, 144, 145]. Из анализа литературных данных следует, что существенное влияние на выход соединений оказывают строение исходного амина (170) и pH среды. В случае обычных аминов (типа анилина) наибольший выход ариазомалонитрила достигается при pH 4. Диазотирование ведут в сильно кислой среде. Поэтому после сочетания требуемый pH устанавливается добавлением ацетата аммония:



Более устойчивой формой является не форма ариазомалонитрила (172), а форма фенилгидразона карбонилцианида (173).

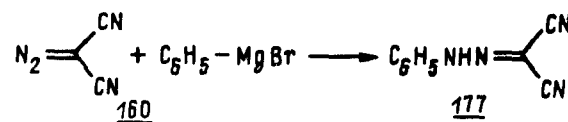
В случае трудно диазотируемых аминов диазотирование проводят при температуре, приближающейся к комнатной, увеличивают концентрацию минеральной кислоты или используют другие приемы.

Интересно, что сидноны (174) при реакции с тетрацианоэтиленом (175) превращаются в N-(дициановинил)гидразономалонитрилы (176), которые распадаются с образованием гидразонов 173 [146]:



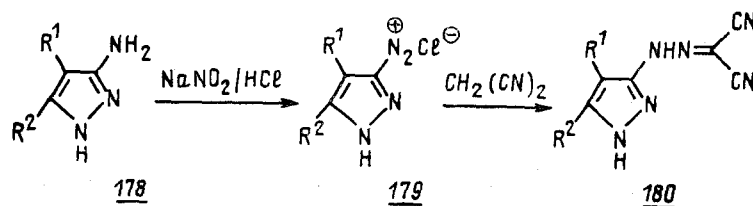
По-видимому, в первой стадии реакция включает образование аддукта Дильса—Альдера.

Фенилмагнибромид с дицианодиазометаном образует фенилазомалонитрил (177) [142]:



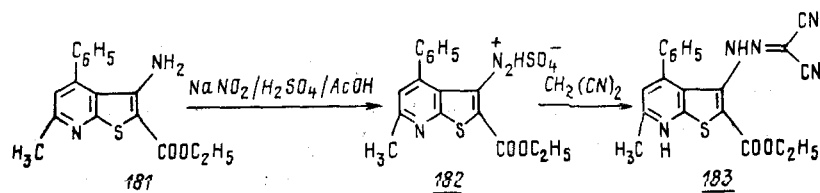
Однако эти методы не могут претендовать на широкое практическое применение.

Диазосочетанием получены гетариазомалонитрилы, например (пиразол-3-ил)азомалонитрилы (180), исходя из соответствующих 3-аминопиразолов (178) через соли (пиразол-3-ил)дiazония (179) [147—158]:

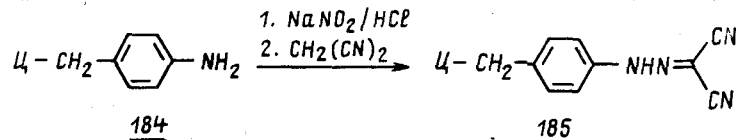


Этим методом легкодоступны также (индазол-3-ил)азомалонитрилы [19], (1,2,4-триазол-3-ил)азомалонитрилы [15], 4,6-диамино- и 2,4,6-(триаминопиримидин-5-ил)азомалонитрилы [2], фталазин-5-илазомалонитрилы [152] и другие производные гетероциклов [18, 19].

К трудно диазотируемым аминам можно отнести 3-амино-6-метил-4-фенил-2-этоксикарбонилтиено[2,3-*b*]пиридин (181), на основе которого получены соль диазония (182) и затем соответствующий тиено[2,3-*b*]пиридин-3-илазомалонитрил (183) [153]:



Полимер (185) (Ц-остаток сетчатой целлюлозы) получен диазотированием 4-аминобензилцеллюлозы (184) с последующим сочетанием соли с малонитрилом [154]:



Полимеры (185) пригодны для разделения низко- и высокомолекулярных тиолов и предложены для использования в биотехнологии, биохимии, аналитической химии.

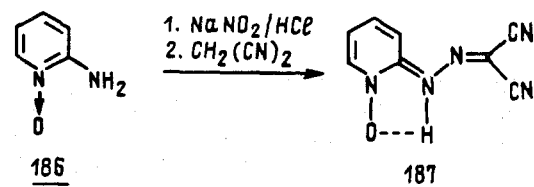
Строение арилазомалонитрилов 173 хорошо изучено различными физико-химическими методами. Рентгеноструктурным анализом исследована структура 4-хлорфенилазомалонитрила 173 ( $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) [155]. Кристаллы этого соединения моноклинные ( $\alpha = 11,843$ ,  $b = 5,944$ ,  $c = 14,922$  Å,  $\beta = 117,93^\circ$ ). Длины связей (C—N, N—N, N—C(CN)), равные 1,415; 1,303; 1,309 Å, указывают на перераспределение электронной плотности в молекуле этого соединения. Значительная делокализация электронов  $\pi$ -связи вследствие сопряжения свидетельствует о реализации гидразонной таутомерной формы 173. Молекулы 4-хлорфенилазомалонитрила объединены в centrosymmetric димеры.

Данные ИК-, УФ- и ПМР-спектроскопии арилазомалонитрилов также указывают на существование гидразонной таутомерной формы. Полярнографическими методами исследования

получены значения  $\text{pK}_a$  и  $\text{pK}_b$  фенилазомалонитрила (177). При использовании нитрофеноксазина в качестве индикатора в ацетонитриле определены полунейтрализационный потенциал фенилазомалонитрила ( $-68$  мВ) и его  $\text{pK}_a$  (16,4) [18, 19].

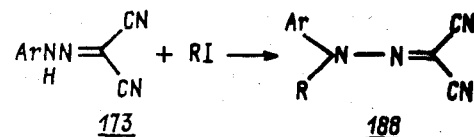
Замещенные фенилазомалонитрилы были испытаны на термическую устойчивость. Термическое разложение арилазомалонитрилов проводили в различных растворителях при  $60\text{--}120^\circ\text{C}$ . Установлено, что введение метильной группы в положение 4 фенилазомалонитрила уменьшает скорость распада 4-толилазомалонитрила 173 ( $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) по сравнению с незамещенным продуктом 177. В свою очередь, скорость разложения 2-толилазомалонитрила 173 ( $\text{Ar} = 2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) выше таковой для 4-толилпроизводного. Скорость распада 2,6-диметилфенилазомалонитрила 173 ( $\text{Ar} = 2,6\text{-(CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$ ) в 8 раз выше, чем фенилазомалонитрила 177, что обусловлено стерическими факторами, приводящими к нарушению копланарности молекулы соединения [18, 19].

Продукт диазотирования и сочетания (187), полученный из 2-аминопиридин-1-оксида (186), стабилизирован водородной связью [156]:



Арилазомалонитрилы являются амбидентными соединениями. Для них характерны, с одной стороны, реакции NH-функций, с другой — превращения цианогрупп. Кроме того, они проявляют свойства вицинальных аминитрилов, связанные с изменением обеих функций одновременно.

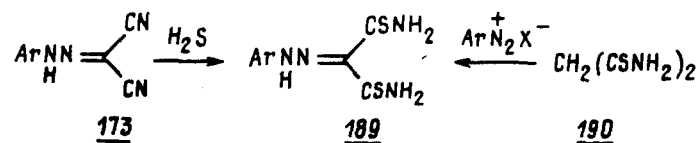
Для арилазомалонитрилов характерны реакции электрофильного и радикального замещения по группе NH. Так, реакции их с алкилгалогенидами в присутствии поташа протекают региоселективно с образованием N-алкиларилазомалонитрилов (188) [18, 19]:



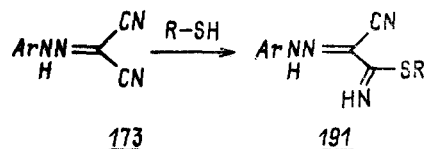
К аналогичным продуктам приводит взаимодействие с дихлордiazометаном 188 ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ).

Сероводород и меркаптаны достаточно легко присоединяются к цианогруппе различных нитрилов. Так, реакция арила-

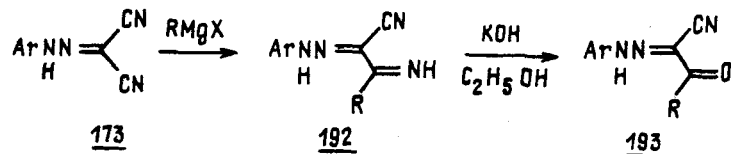
зомалонитрилов с сероводородом идет по двум нитрильным группам с образованием дитиоамида (189), который получен также сочетанием дитиоамида малоновой кислоты (190) с солями арилдиазония [157]:



Меркаптаны реагируют также региоселективно [158]. При этом спектрофотометрическими методами показано, что максимальная скорость присоединения наблюдается при pH 8–9. В качестве конечных продуктов выделены только аддукты (191):



Реакция арилазомалонитрилов с нуклеофильными реагентами происходит исключительно по электрофильному центру нитрильной группы. На основе арилазомалонитрилов и реактива Гриньяра получают соответствующие арилазопроизводные 1,2-дианокетонов (193). Реакция протекает через имины (192) [18, 19]:



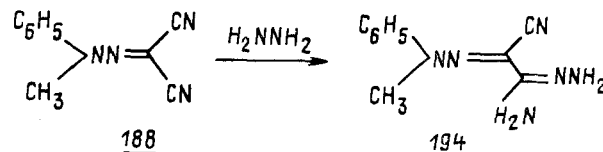
N-Метилазомалонитрилы 188 как и арилазомалонитрилы 173 используются в синтезе аминомалонитрила (см. разд. 2.3.2).

Восстановление арилазомалонитрилов проводят водородом в электролитической ячейке с Hg-катодом в системе этанол—соляная кислота (1:1). Однако наиболее широко для синтеза аминомалонитрила используют реакцию восстановления фенилазомалонитрила на амальгаме алюминия или цинка. При этом аминомалонитрил выделяют в виде тозилата 96 [18, 19].

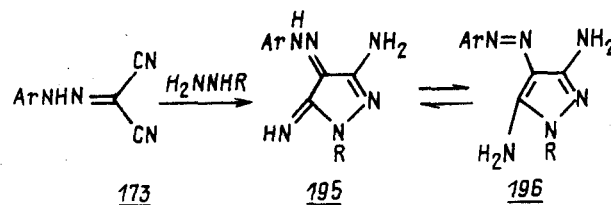
Арилазомалонитрилы находят широкое применение в синтезе труднодоступных гетероциклических соединений, произ-

водных пиразола, изоксазола, тиазола, конденсированных систем. Реакции этих соединений с 1,2-динуклеофилами, как правило, протекают по двум нитрильным группам с образованием пятичленных гетероциклов, содержащих экзоциклическую арилазогруппу.

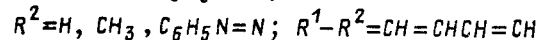
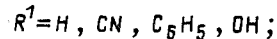
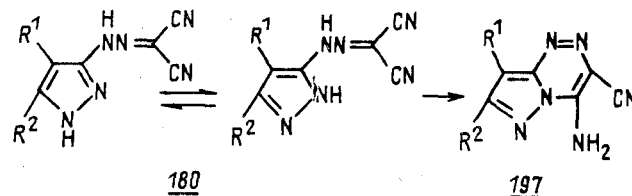
По данным работы [159], N-метилфенилазомалонитрил 188 взаимодействует с гидразином по одной из цианогрупп с образованием амидингидразона (194):



Однако этот результат находится в противоречии с многочисленными данными о взаимодействии арилазомалонитрилов с гидразином и его производными [18, 19, 31, 160]. В рассматриваемой реакции выделены 3,5-диамино-4-арилазопиразолы (196). Это форма более устойчива, чем форма имина (195):



Продукты сочетания 3(5)-аминопиразолов с малонитрилом 180 замыкают 1,2,4-триазиновое кольцо и образуют замещенные 4-аминопиразоло[3,2-c]-1,2,4-триазины (197) [147–150]:

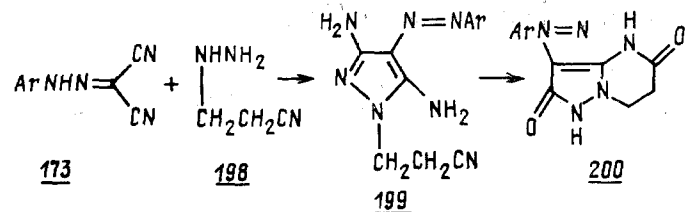


Соединения 197 получены одностадийным синтезом, минуя стадию выделения пиразолилазомалонитрилов 180 [161–166].

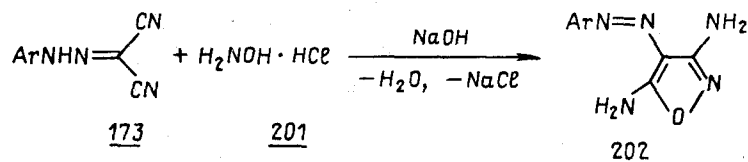
Примеры применения арил(гетарил)азомалонитрилов в синтезе аминопиразолов частично освещены в обзорах [18, 19,



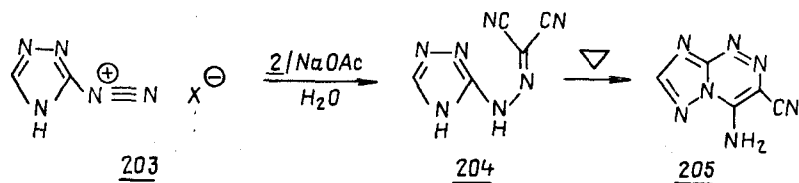
31, 37—39]. Арилазомалононитрилы использованы в синтезе аннелированных азолов. Пиразоло[1,5-*a*]пиримидины получены реакцией арилазомалононитрилов с β-цианоэтилгидразином (198). Установлено, что образование соединения (200) протекает через пиразол (199), который был выделен и охарактеризован в индивидуальном состоянии:



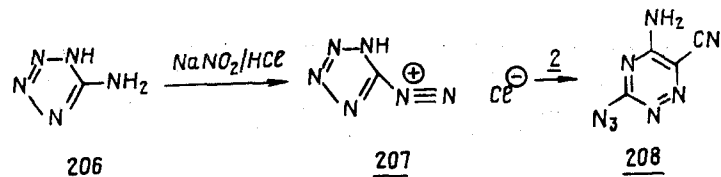
Арилазомалононитрилы 173 использованы в синтезе изоксазолов. Так, 3,5-диамино-4-арилазизоксазолы (202) образуются с высокими выходами при взаимодействии арилазомалононитрилов с гидроксиламином (201). В препаративных целях используют хлоргидрат гидроксилamina и щелочь [167, 168]:



Подобным образом с малононитрилом реагируют замещенные соли 2-тиазолил- [169], 3-(1,2,4-тиазолил)- [170] и 5-тетразолилдiazония [171] с малононитрилом. При этом выделены соответствующие гетероциклические системы. В случае 3-(1,2,4-тиазолилдiazоний)хлорида (203) получен тиазолилазомалононитрил (204), который термически циклизуется в 4-амино-3-циано-1,2,4-триазоло[5,1-*c*]-1,2,4-триазин (205) [170]:

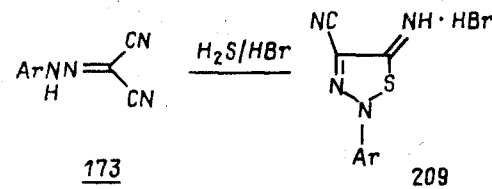


Однако соль тетразолилдiazония (207) с малононитрилом образует 3-азидо-5-амино-6-циано-1,2,4-триазин (208) [171]:

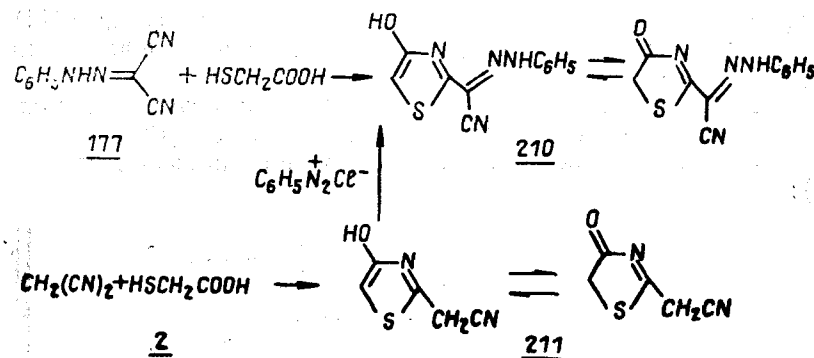


3-Азидо-5-амино-6-циано-1,2,4-триазин 208 [171]. Растворяют 2 г (0,02 моль) аминотетразола (206) в 100 мл воды и 5 мл соляной кислоты. Раствор охлаждают до  $-2^{\circ}\text{C}$  и при интенсивном перемешивании по каплям прибавляют раствор 1,4 г (0,02 моль) нитрита натрия в 20 мл воды, смесь выдерживают 30 мин при этой температуре. К полученному раствору соли diaзония (207) прибавляют смесь 1,32 г (0,02 моль) малононитрила и 4,9 г ацетата натрия в смеси 5 мл воды и 15 мл этанола. Реакционную массу перемешивают 30 мин при  $0^{\circ}\text{C}$ , затем еще 1 ч при  $20^{\circ}\text{C}$ , выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из водного этанола (1:1). Получают 2 г (62%) продукта с т. пл.  $208-210^{\circ}\text{C}$ .

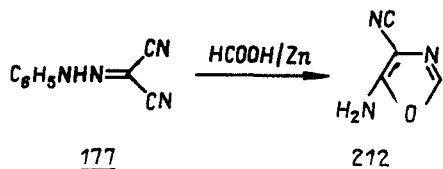
Арилазомалононитрилы применяются в синтезе замещенных 1,2,3-тиадиазолов. Так, при взаимодействии соединений 173 с серо- и бромоводородами получены бромгидраты 5-имино-2-арил-4-циано-1,2,3-тиадиазолов (209) [172]:



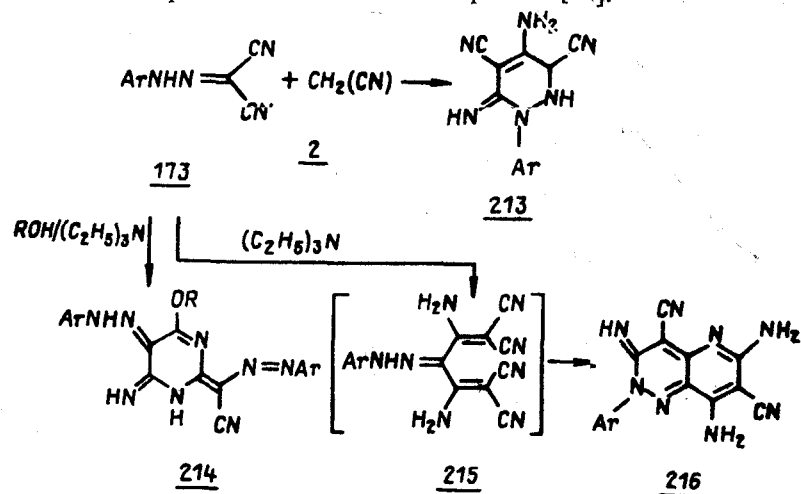
Специфически взаимодействует фенилазомалононитрил 177 с тиогликолевой кислотой. Строение выделенного при этом тиазола (210) подтверждено встречным синтезом его на основе малононитрила и тиогликолевой кислоты с последующим сочетанием 2-цианометил-2-тиазолин-4-она (211) с хлористым фенилдиазонием [173]:



5-Амино-4-цианоксазол (212) получен конденсацией аминомалононитрила с муравьиной кислотой. Однако исходный аминомалононитрил неустойчив. Используемый в работе [174] прием заключается в восстановлении фенилазомалононитрила 177 цинком в 99%-ной муравьиной кислоте. Образующийся аминомалононитрил в условиях реакции ацилируется и циклизуется в оксазол:



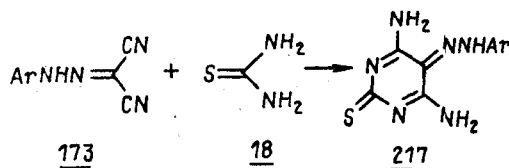
Замещенные пиридазины (213) получены реакцией арил-азомалононитрилов 173 с малононитрилом [31]:



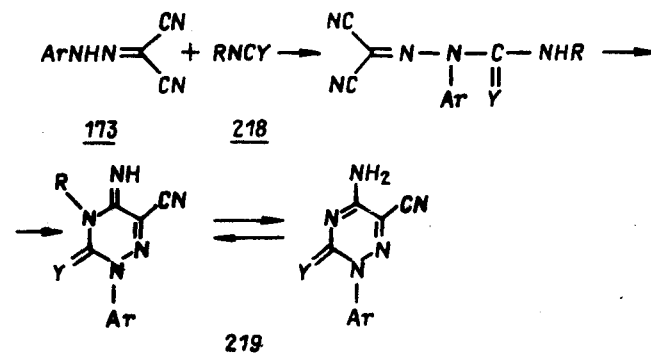
Альтернативные пути включают образование пиридина (214) и пиридо[4,3-*b*]пиридина (216), образующегося из интермедиата (215) [175].

Арил-азомалононитрилы предложены в синтезе аденинов, содержащих полиметиленовые мостиковые звенья [176].

В работе [177] говорится о выделении пиримидинтиона (217):



Изоцианаты и изотиоцианаты (218) реагируют с арил-азомалононитрилами (173) с образованием 5-амино(имино)-6-циано-1,2,4-триазин-3(2H)-тионов (219) [177—180]:

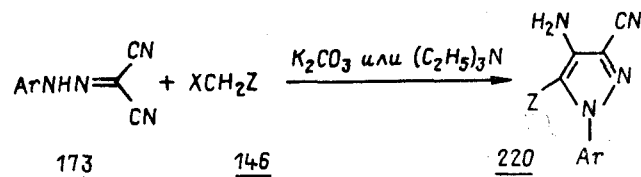


X = O, S;

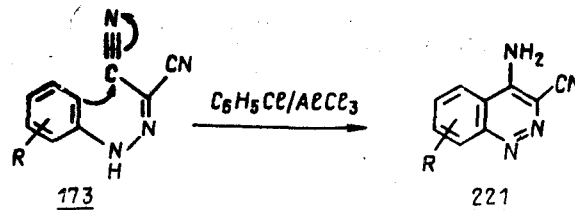
R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO; C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OCO;

Ar = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 2-CCl<sub>5</sub>H<sub>4</sub>, 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

На основе арил-азомалононитрилов по реакции Торпа получен ряд гетероциклов. Отмечено, что алкилирование их протекает по атому азота, связанному с ядром [18, 19]. При этом, если алкилирующий агент содержит активную метиленовую группу, то возможна циклизация с образованием азотсодержащих гетероциклических соединений. Так, взаимодействием арил-азомалононитрилов 173 с α-галогенкетонами, α-галогенкарбоновыми кислотами и их функциональными производными 146 получены 4-аминопиразолы (220) [23, 181—182]:

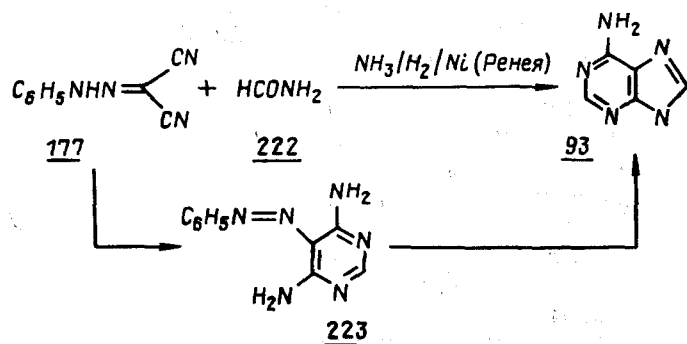


Арил-азомалононитрилы в присутствии кислот Льюиса претерпевают внутримолекулярное замыкание пиридинового кольца. Этим путем синтезированы 4-амино-3-цианоиннолины (221) [23, 183—185]:



Особое место в синтезе аденина и его предшественника — 4,6-диамино-5-фенилазопиримидина — гуанина, ксантина занимает фенилазомалонитрил **177** [2, 19, 25].

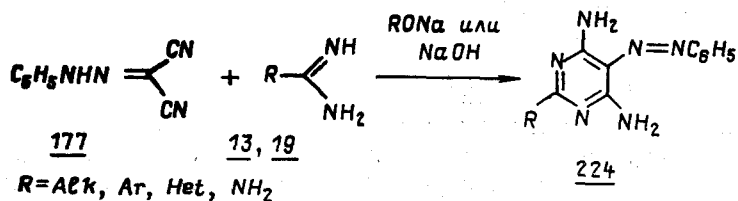
Аденин **93** получают в одну стадию каталитической гидрогенизацией фенилазомалонитрила **177** и формамида (**222**) в присутствии аммиака [18, 19, 24, 186—189]:



4,6-Диамино-5-фенилазопиримидин (**223**) получают реакцией фенилазомалонитрила с формамидом [189—202]. Последующее гидрирование пиримидина **223** и конденсация с формамидом приводят к образованию аденина **93**. Следует отметить, что использование фенилазомалонитрила в синтезе аденина по сравнению с аминомалонитрилом или арилазомалонитрилами является более предпочтительным.

Аналогично при конденсации метилформамида и фенилазомалонитрила образуется 4-амино-6-метил-5-фенилазопиримидин.

Амидины и гуанидин при реакции с фенилазомалонитрилом дают 2-арил-4,6-диамино- [19, 200, 201] или 2,4,6-триамино-5-фенилазопиримидины (**224**) [25, 202]:



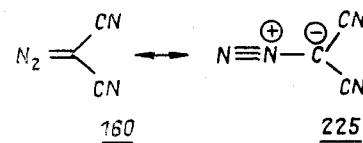
Среди замещенных фенилазомалонитрила найдены эффективные антигельминтные препараты, бактерициды, фунгициды, инсектициды, регуляторы роста растений [18, 19, 203—205].

Широкое применение в биологических исследованиях животных и растений нашел 3-хлорфенилазомалонитрил [206]. Это соединение является разобщителем окислительного фосфо-

рилирования и фотофосфорилирования у бактерий, зеленых растений, зеленых водорослей и вирусов. 3-Хлорфенилазомалонитрил используется в биохимии при изучении обмена веществ у бактерий, как ингибитор транспорта сахаров, а также как ингибитор фруктозы. Кроме того, обнаружены репеллентные свойства этого вещества для цианобактерий и кишечной палочки [19].

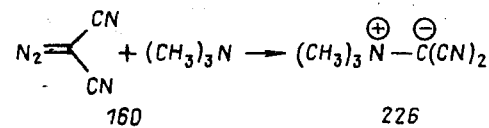
### 2.3.4. Дицианометилиды

К простейшим метилидам рассматриваемого класса можно отнести дицианодиазометан **160**. Наряду с приведенным методом получения следует отметить взаимодействие броммалонитрила с гидразином в тетрагидрофуране при  $-70^\circ\text{C}$  [19]. Это соединение обладает незначительным давлением паров при комнатной температуре, растворяется в полярных органических растворителях и практически не растворяется в насыщенных углеводородах. Довольно значительная величина дипольного момента (3,8 дебай) свидетельствует о существенном вкладе структуры метилида (**225**) [19]:

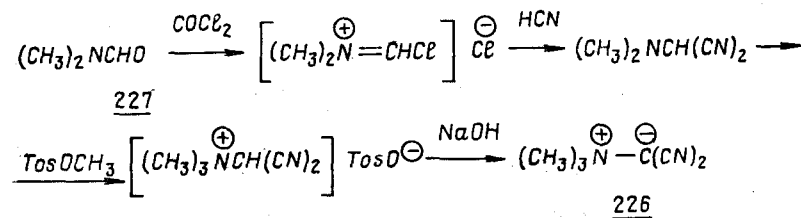


Некоторые реакции его приведены в обзоре [19].

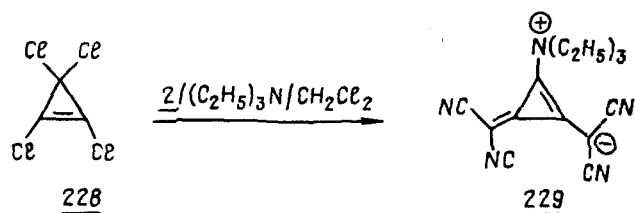
Дицианодиазометан используется для получения дицианометилидов аммония [207], фосфония [142], сульфония [208, 209]. Так, при взаимодействии дицианодиазометана с триметиламином получен дицианометилид аммония (**226**) [207]:



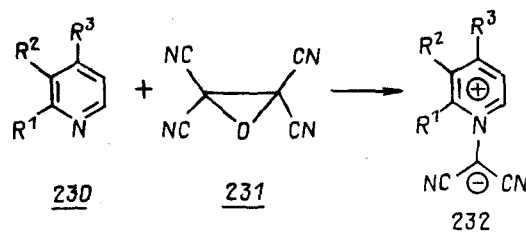
Метилид **226** синтезирован также на основе диметилформамида (**227**) [210]:



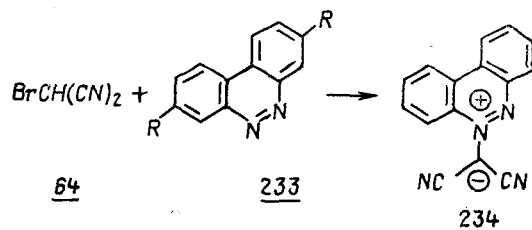
К 1,4-илидам можно отнести соединение (229), получаемое при реакции тетрачлорциклопропена (228) с малонитрилом в метилхлориде в присутствии триэтиламина [211]:



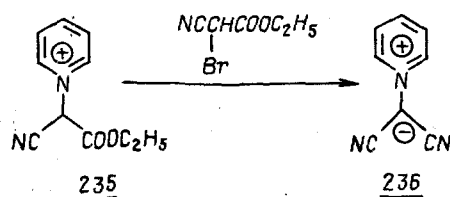
Распространенным способом получения дицианометилидов пиридиния, пиколиния, хинолиния, изохинолиния (232) является взаимодействие соответствующих азотистых гетероциклов (230) с окисью тетрацианоэтилена (231) [212—218]:



Дицианометилиды (234) получены реакцией бензо-[с]-диннолинов (233) с броммалонитрилом 64 [219]:



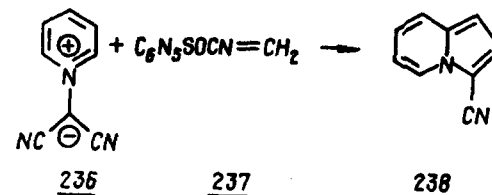
Вызывает интерес превращение илида (235) в дицианометилид пиридиния (236) [220]:



Отдельные примеры синтеза дицианометилидов азиния и азолия и их превращений приведены в обзорах [221—223]. Реакционной способности циклоиммониевых илидов посвящен обзор [224].

Следует отметить, что N-дицианометилиды азотистых гетероциклов заметно отличаются значительной стабильностью и относительно малой реакционной способностью. По этой причине известны лишь немногочисленные превращения, химия их изучена недостаточно.

Показано, что дицианометилиды пиридиния взаимодействуют с этиленовыми и ацетиленовыми соединениями, причем, как правило, активированными наличием электроноакцепторных заместителей. Так, винилфенилсульфоксид (237) с илидом 236 при нагревании в толуоле образует с 43%-ным выходом индолизин (238) [225]:



Взаимодействие дицианометилидов пиридиния (239) с метиловым эфиром пропиоловой кислоты (240) приводит к образованию смеси индолизинов (241) и (242) [217, 226] (табл. 4):

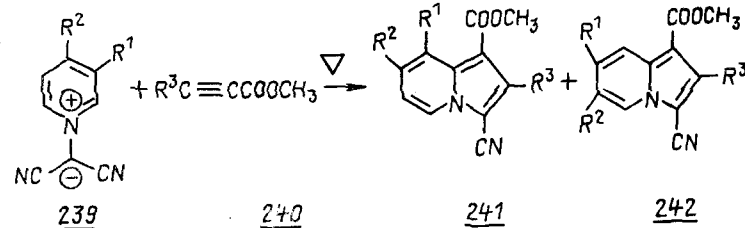
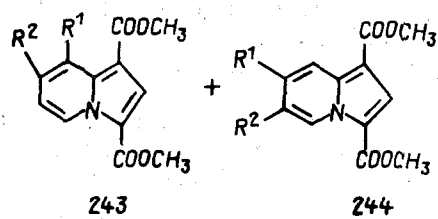


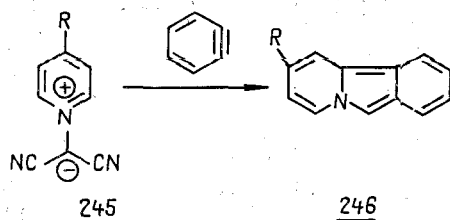
Таблица 4

Индолизины (243) и (244)				
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Условия реакции	Выход, %	Соотношение 243/244
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	CH=CH=CH	Толуол, кипение 21 ч	65	100/0
	CH <sub>3</sub>	Толуол, кипение 22 ч	66	71/29
	CH <sub>3</sub>	Толуол, кипение 36 ч	17	68/32
	CH <sub>3</sub>	Ксилол, Pd/C, кипение 3 ч	47	63/33
CH <sub>2</sub> H H H H	CH <sub>3</sub>	Толуол, кипение 21 ч	66	65/35
	COOCH <sub>3</sub>	Бензол, кипение 5 ч	53	65/35
	F		54	64/36
	Cl		38	45/55
H H	Br			

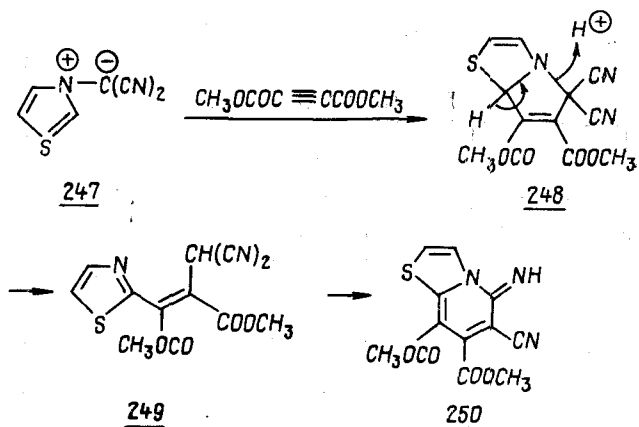


В случае пропилового эфира 240 ( $R^3=H$ ) выделена смесь эфиров 7- $R^2$ -8- $R^1$ - (243) и 6- $R^2$ -7- $R^1$ -индолизин-1,3-дикарбоновой кислоты (244) [226].

4-Замещенные дицианометилены (245) использованы в реакции *in situ* с аринами, например бензином. При этом выделены бензоиндолизины (246) [227]:

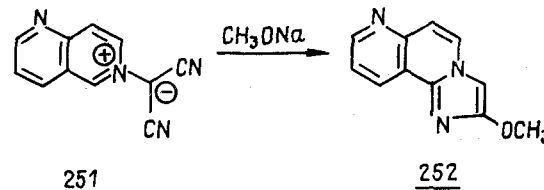


N-Дицианометилены тиазолия (247) в реакции 1,3-диполярного присоединения образуют продукты рециклизации (250) пиррольного ядра интермедиата (248). Реакция протекает через стадию образования соединения (249) [228]:

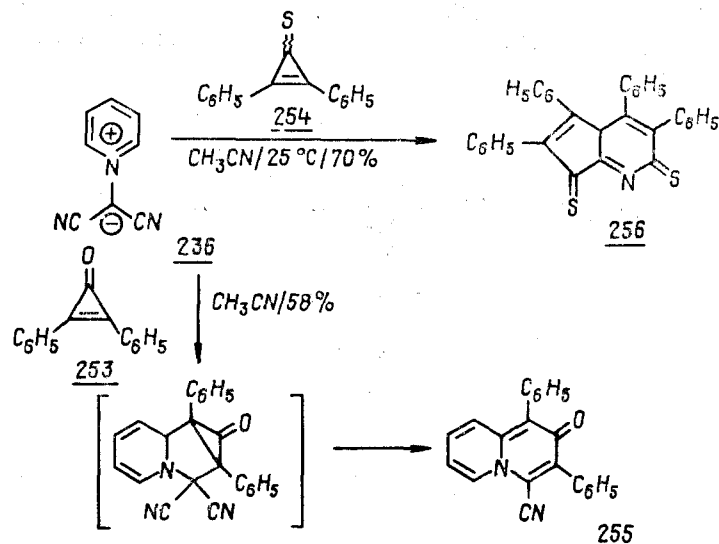


Аналогично реагируют другие производные дицианометил-дов азолия [229].

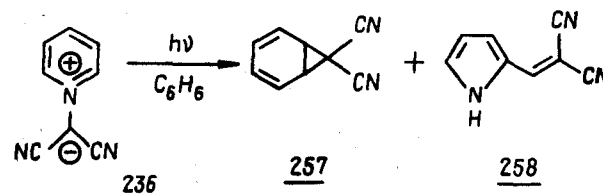
Под действием метилата натрия на 6-(дицианометил)ид) 1,6-нафтиридиния (251) замыкается ядро имидазола и получается 2-метоксимидазо-[2,1-f]-1,6-нафтиридин (252) [223]:



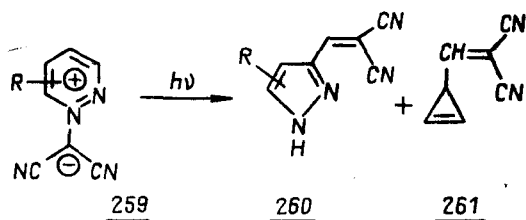
По разным направлениям протекает реакция ильда 236 с дифенилциклопропеноном (253) и тионом (254). В первом случае выделены 2-хинолизинон (255) и пириндиндитион (256) [230]:



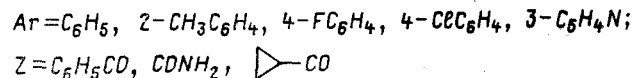
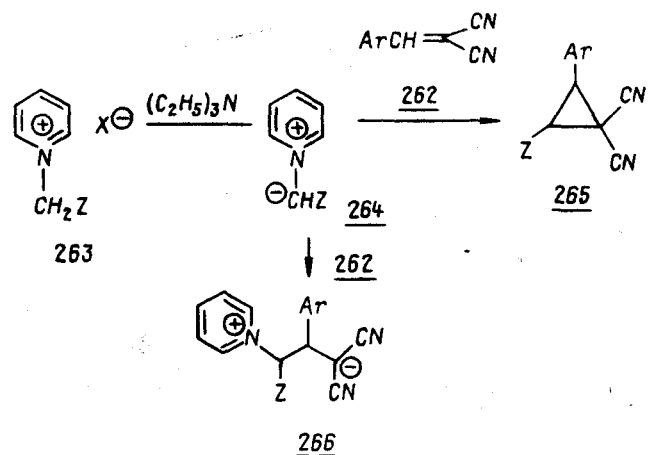
Изучены фотохимические превращения некоторых дицианометилдов азиния. При проведении реакции в бензоле из мети-лида (236) образуются соединения (257) и (258) [231]:



Подобно пиррол-2-илметилмалононитрилу **258** из дицианометилида пиридазиния (**259**) получен пирразол-3-илметилмалононитрил (**260**) в смеси с 1-циклопропен-2-илметилмалононитрилом (**261**) [232]:



Недавно было установлено, что взаимодействие арилиденмалононитрилов (**262**) с илидами пиридиния (**264**), генерируемыми из солей (**263**), приводит к образованию замещенных транс-циклопропанов (**265**) [233, 234]. Реакция протекает регио- и стереоселективно через стадию образования 1,4-дицианометилидов пиридиния (**266**):



**Замещенные циклопропаны 265 [234].** Общая методика.

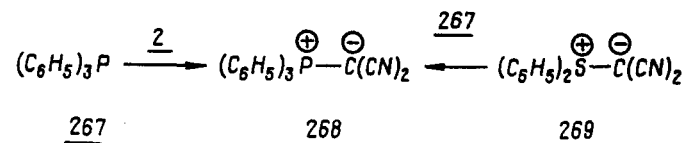
Метод А. Смесь 10 ммоль соли пиридиния **263**, 10 ммоль арилиденмалононитрила **262** и 10 ммоль триэтиламина в 20 мл этанола (в случае **263** ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) в 15 мл диметилсульфоксида) перемешивают при 25–50°С в течение 0,5–1 ч. Осадок отфильтровывают и промывают этанолом. После перекристаллизации из этанола получают 72–84% продукта.

Метод Б. Смесь 10 ммоль 1,4-илида пиридиния **266** и 25 мл диметилсульфоксида нагревают при 30–40°С 5–10 мин. Реакционную массу разбавляют при 25°С 50–60 мл воды. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают. Получают 85–94% продукта (табл. 5).

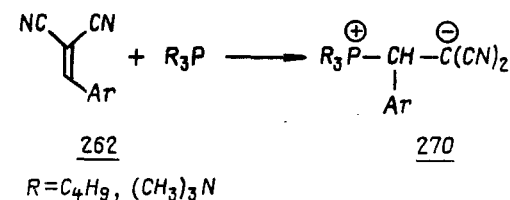
2-Арил-1,1-дициано-3-циклопропаны (**265**) [234]

Ar	Z	Выход, %, по методам		Т. пл., °С
		А	Б	
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CONH}_2$	8	85	158
$4\text{-FC}_6\text{H}_4$	$\text{CONH}_2$	8	—	196–197
$3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N}$	$\text{CONH}_2$	7	—	235
$2\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{CONH}_2$	—	94	169–171

Менее изучены реакции других элементоорганических соединений. Показано, что при взаимодействии трифенилфосфина (**267**) с малононитрилом образуется дицианометилд трифенилфосфония (**268**) [235]. Названный илид получен также обработкой трифенилфосфина дицианометилидом дифенилсульфония (**269**) [236]:

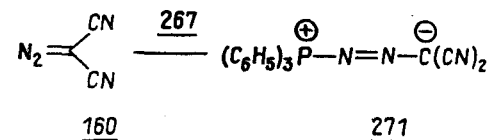


1,3-Дидицианометилиды фосфора синтезируют по реакции арилиденмалононитрилов **262** с фосфинами [237, 238]:

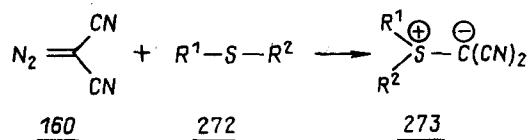


Данными рентгеноструктурного анализа подтверждено, что в соединении **270** ( $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) положительный заряд находится на атоме фосфора, а отрицательный — на атоме углерода, связанном с цианогруппами [237].

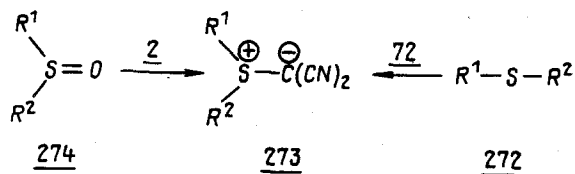
Дициандиазометан **160** с трифенилфосфином образует 1,4-метилид (**271**) [142]:



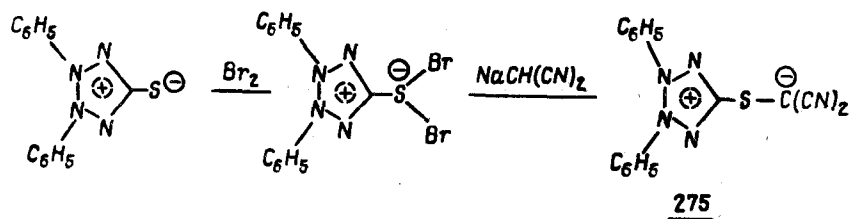
Эта же реакция с диалкилсульфидами (272) сопровождается элиминированием азота и образованием 1,2-илидов серы (273) [208, 209]:



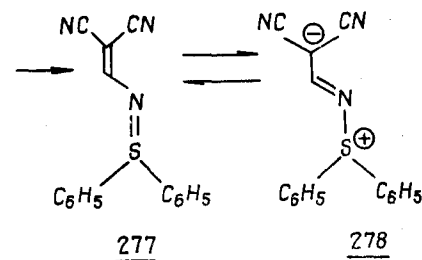
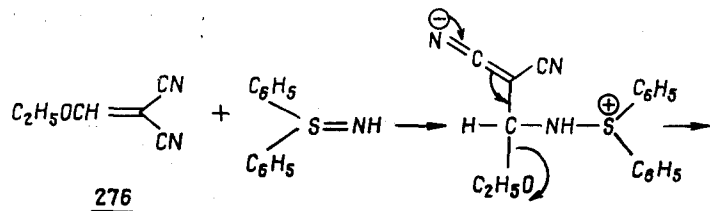
Дицианометилиды серы получены также из диалкилсульфоксидов (274) и малонитрила, броммалонитрила и диалкилсульфидов 272 [3, 239]:



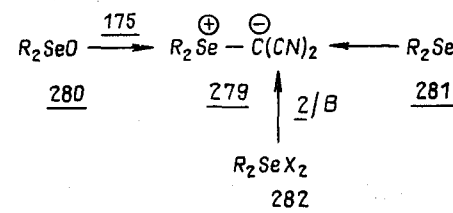
Образование илида (275) идет по схеме [240]:



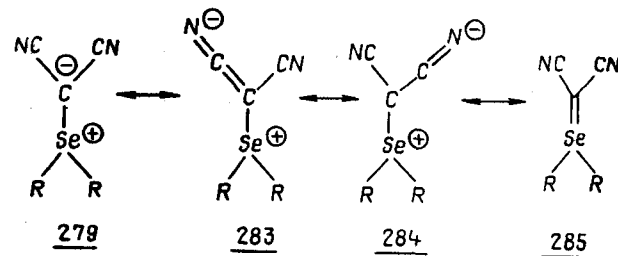
По-видимому, к 1,4-дицианометилидам серы (278) следует отнести продукт (277) взаимодействия этоксиметиленмалонитрила (276) с дифенилсульфимином [241]:



Известны также дицианометилиды селения (279) [242, 243]. Они получены взаимодействием диалкилселеноксида (280) с тетрацианоэтиленом 175, диалкилселенидов (281) с окисью тетрацианоэтилена 231 или дигалогенидов (282) с малонитрилом [242—244]:

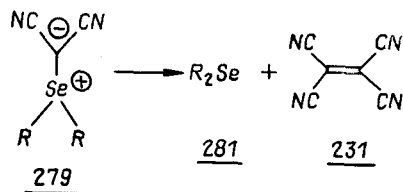


Для дицианометилидов селения 279 существен вклад би-полярных резонансных структур (283) и (284) [243]:



Значения длин связей селен—илидный атом углерода, данные спектров ЯМР  $^{77}\text{Se}$  рассматриваемых илидов свидетельствуют об определенной двоевязанности и возможности образования связи  $p-d_\pi$  за счет  $d$ -орбитали атома селена. Причем вклад структуры (285) меньше, чем подобных структур илидов серы [243].

Следует отметить, что селениевые илиды 279 легко распадаются на селениды и тетрацианоэтилен под действием катализаторов (тиоамидов и других):

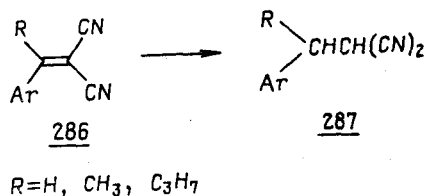


Они расщепляются также кислотами.

### 3. АЛКИЛ- И АРИЛ(ГЕТАРИЛ) ЗАМЕЩЕННЫЕ МАЛОНОНИТРИЛЫ

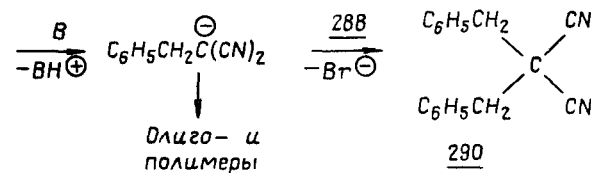
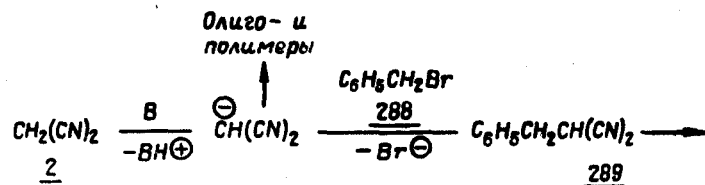
Алкил- и арилзамещенные малононитрилы и, прежде всего, их функциональные производные находят широкое применение в тонком органическом синтезе, синтезе гетероциклических соединений.

Илиденпроизводные (286) могут быть восстановлены до алкилмалононитрилов (287), содержащих несколько реакционных центров и по этой причине предложенных в синтезе гетероциклов [245—247]. В качестве восстановителей применены боргидрид натрия [246], 2-фенилбензотиазолин [245]:



#### 3.1. Синтезы на основе галогенпроизводных

Алкилирование галогенпроизводными (288) в присутствии оснований протекает в различных направлениях и зависит от многих факторов: строения исходного галогенида, подвижности атома галогена, применяемого основания, соотношения реагентов, условий синтеза. Так, алкилирование малононитрила бромистым бензилом приводит к бензилмалононитрилу (289) и дибензилмалононитрилу (290) наряду с олиго- и полимерами



Арил- и гетарилгалогениды (291) реагируют с малононитрилом более избирательно. Так, в присутствии оснований и под действием тетракис(трифенилфосфин)палладия с удовлетворительными выходами получены фенилмалононитрил (292) и различные гетарилмалононитрилы (293), представленные в табл. 6 [249]:

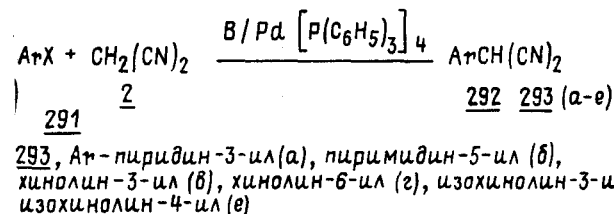


Таблица 6

Фенил-(292) и гетарилмалононитрилы (293) [249]

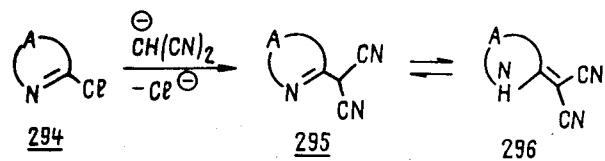
Соединение	X	B	Время реакции, ч	Выход, %
292	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	20	60
292	Br	NaH	20	76
293a	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	1,5	87
293a	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	2	75
293a	Br	NaH	1,5	91
293b	Br	NaH	2	71
293b	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	1	62
293b	Br	NaH	2	77
293b	Br	NaH	6	67
293в	Br	NaH	1	73
293в	Br	NaH	2	87
293в	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	1,5	90
293г	Br	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OK	1	82
293г	Br	NaH	3	55
293д	Br	NaH	3	61
293e	Br	NaH	2	61

Аналогично получен 2,3,5,6-тетрахлор-4-толилмалононитрил [250].

Галогензамещенные пиридина [251], пиридазина [252], пиразина [253], пиримидина [254, 255] и других азинов (294) обменивают атом галогена на остаток малононитрила с образова-



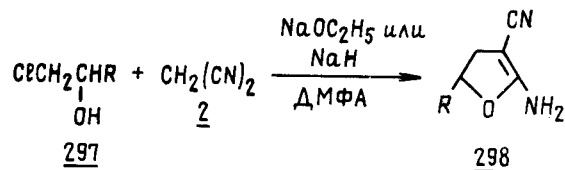
нием соответствующих гетарилмалононитрилов (295). Однако если дицианометильный заместитель находится у атома углерода, связанного с атомом азота гетероцикла, то возможно существование азинил-илиденовой таутомерии [255], причем наиболее устойчивой будет илиденовая форма (296) [251, 253, 255]:



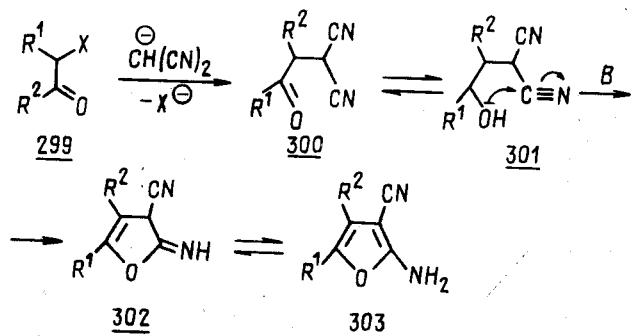
### 3.1.1. Реакции с замыканием цикла

В том случае, когда галогенирующий агент содержит функциональную группу в вицинальном положении по отношению к галогену, возможны реакции, сопровождающиеся замыканием различных гетероциклов.

Замещенные 2-хлорэтанола (297) взаимодействуют с малононитрилом с образованием 2-R-5-амино-4-циано-2,3-дигидрофуранов (298) [256]:



Взаимодействие  $\alpha$ -галогенкетонов (299) с малононитрилом приводит к образованию 1,4-кетонитрилов (300), которые в присутствии оснований гладко циклизируются в 2-амино-3-цианофураны (303) [257—265]:



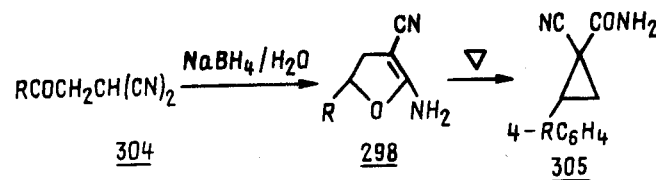
По-видимому, важную роль в процессе циклизации играет енолизация кетона 300 в енол (301). Показано, что из циклических форм (302) и 303 наиболее устойчивой является аминотформа 303. Стабильность фуранов возрастает за счет сопряжения в енаминонитрильном фрагменте. Кроме того, наличие в ядре электроноакцепторных заместителей также увеличивает их устойчивость [23].

1,4-Кетонитрилы (304) во многих случаях выделены [259—262] и циклизованы в аминотфураны 303. Возможность выделения 1,4-кетонитрилов 300 зависит от строения, условий проведения синтеза, способа выделения, применяемого растворителя и растворимости в нем [261]. Следует также считаться с возможностью введения второй фенольной группы. Например, из 4-этилфенацилбромида и натриймалононитрила выделены 4-этилфенацилмалононитрил и бис-(4-этилфенацил)малононитрил, что объясняется тем, что скорость «диалкилирования» выше скорости циклизации. Напротив, в случае 4-цианофенацилбромида скорость циклизации его в фуран выше скорости алкилирования [261].

1,4-Кетонитрилы 300 могут быть циклизованы в аминотфураны под действием соляной кислоты в уксусной кислоте [262].

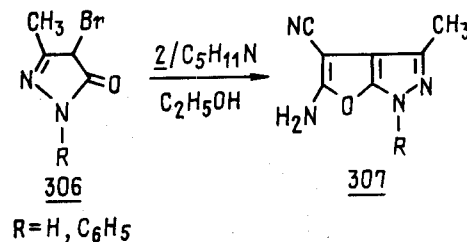
2-Хлортропы с малононитрилом образуют замещенные 2-амино-1-цианоазулены [23, 266, 267].

Изучена также восстановительная циклизация 1,4-кетонитрилов 304 [268]:

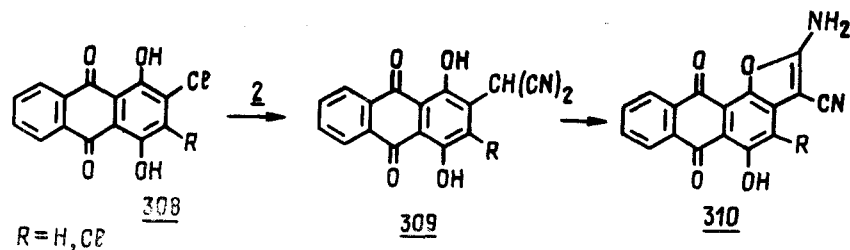


Образующиеся дигидрофураны 298 рециклизируются в циклопропаны (305) [269].

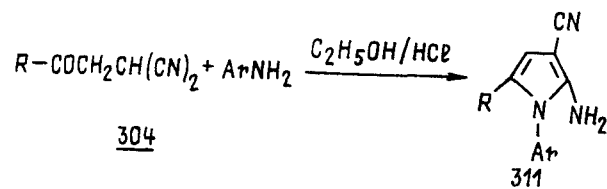
4-Бром-3-метил-5-пиразолон (306) с малононитрилом в основной среде превращаются в аминотфурано[2,3-с]пиразолы (307) [270, 271]:



Из 2-хлор- и 2,3-дихлор-1,4-диоксидантрахинонов (308) и малонитрила получают 2-амино-5-окси-4-R-антра[1,2-*b*]фуран-6,11-дионы (310). Реакция протекает через интермедиат (309) [272]:

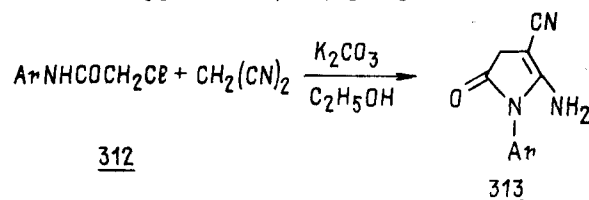


1,4-Кетонитрилы 304 применяют в синтезе 2-амино-3-цианопирролов [265, 273]. Взаимодействие их с ароматическими аминами приводит к 1-арилпирролам (311) [265]:

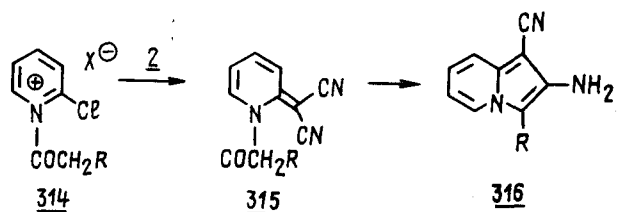


Следует подчеркнуть, что сами амины являются катализаторами циклизации кетонитрилов в фураны.

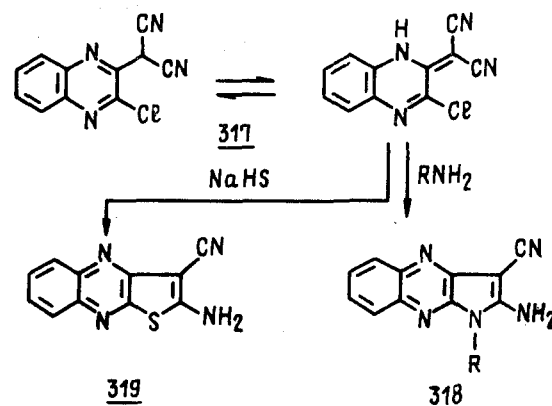
$\alpha$ -Хлорацетамиды (312) реагируют с малонитрилом в присутствии карбоната калия. Конечными продуктами реакции являются 5-амино-2-пирролоны (313) [274]:



2-Хлорпиридиниевые соли (314) образуют 2-дицианометилпиридины (315), которые в ряде случаев циклизуются в 2-амино-1-цианоиндолизины (316) [275]:

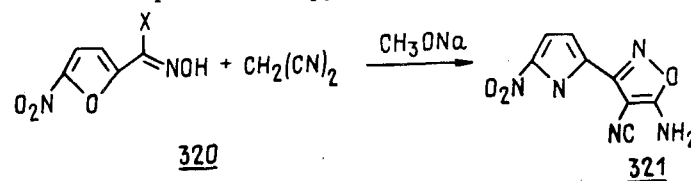


(3-Хлорхиноксалин-2-ил)малонитрил (317), получаемый из 2,3-дихлорхиноксалина, используют в синтезе 2-аминопирроло-[2,3-*b*] (318) [276] и 2-аминотиено[2,3-*b*]хиноксалинов (319) [277]:

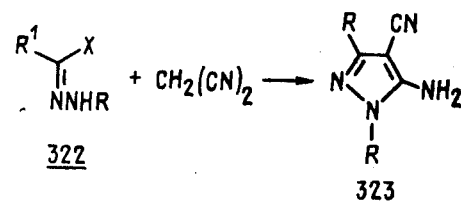


В работах [278, 279] речь идет о выделении 2,5-диамино-4-фенацилпиразолов реакцией 1,4-кетонитрилов 304 с гидразином, причем в реакции не затрагивается карбонильная группа.

Хлоросимы (320) алкилируют малонитрил и образуют 5-амино-3-(5-нитро-2-фурил)изоксазолы (321), предложенные в качестве бактерицидов и фунгицидов [23, 280—282]:

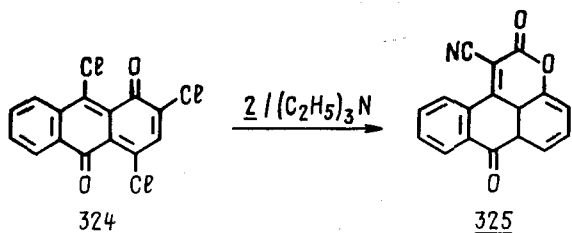


Аналогично  $\alpha$ -галогенгидразоны и формазаны (322) с малонитрилом образуют замещенные 5-амино-4-цианопиразолы (323) [24, 283—292], являющиеся эффективными бактерицидами, инсектицидами и используются в качестве медицинских и ветеринарных препаратов:

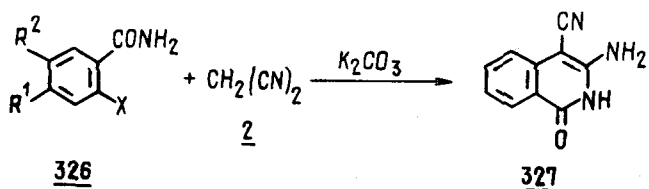


$R = \text{CH}_3, \text{HOCH}_2\text{CH}_2, \text{CH}=\text{NHR}, \text{C}_6\text{H}_5$   
 $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5, 5\text{-нитро-2-фурил}, \text{COOC}_2\text{H}_5, \text{Ar} = \text{N} = \text{N}$

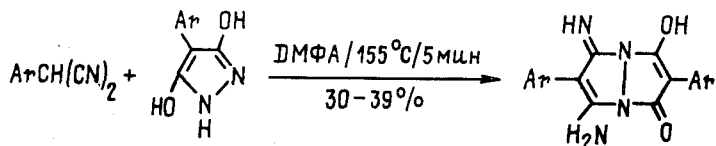
2,4,9-Трихлор-1,10-антрахинон (324) при этом образует антрапирандион (325) [293]:



Амиды 2-галогенбензойных кислот (326) обменивают атом галогена на остаток малонитрила и образуют 3-амино-4-цианоизохиолин-1(2H)-оны (327) [294]. Легкость превращения определяется строением амида и видом уходящего галогена:



Арилзамещенные малононитрилы, полученные дегидратацией диамидов арилмалоновой кислоты, вводятся в реакцию с гидросиламином. Этот метод позволяет получать 2,5-диамино-4-арилзоксиазолы [295]. Взаимодействие их с 2,5-дигидрокси-пиразолом ведет к 2,6-диарил-1(3)-оксо-3(1)-гидрокси-5(7)-имино-7(5)-амино-1Н,5Н(3Н,7Н)-пиразоло[1,2-а]пиразолам [296]:

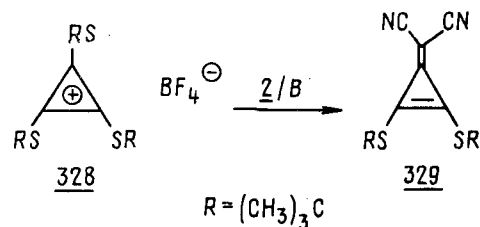


Замещенные малононитрилы с алкилмочевинами образуют 4,6-диаминопиримидин-2(1H)-тионы [298].

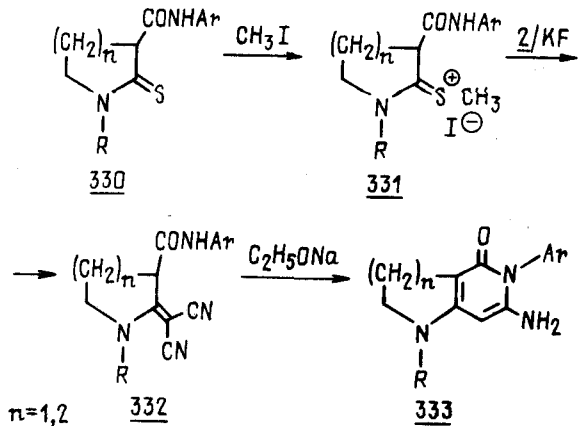
### 3.2. Другие реакции гетарилирования

Алкилтиогруппа, связанная с циклом, обладает известной подвижностью и может замещаться на различные нуклеофильные группы. В первую очередь, сказанное относится к заряженным системам. Так, получены циклопропанилиденмалоно-

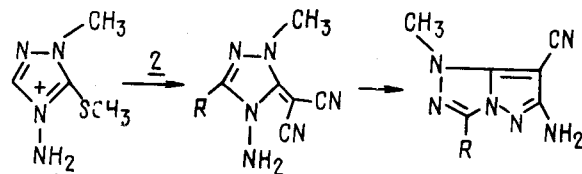
нитрилы (329) из циклопропиленовых солей (328) и малононитрила [298]:



Пергидропирролтионы и пиридинтионы (330), превращаемые в циклические кетен-S,N-ацетали (331) и далее в илиден-производные (332), использованы в синтезе пирроло[3,2-*c*]пиридинов и 1,6-нафтиридинов (333) [299]:

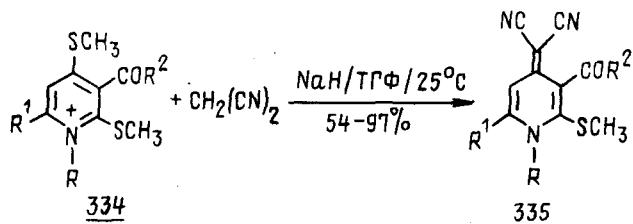


Аналогичные реакции известны в ряду 2-метилтиотиазолия [300] и 1,2,4-триазолия [301]. В последнем случае реакция завершается образованием пиразолового ядра:

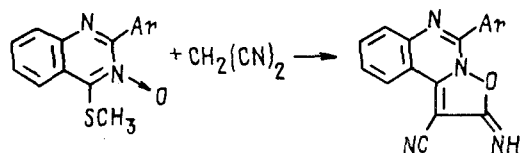


Достаточно изучены подобные превращения в ряду пиридина [302—305], изохинолина [306], тиазиния [307], 1,2,4-триазина [308], пурина [309]. При этом получены 2-амино-1-циано-3,5,7-триарилпирроло[1,2-*a*]пиридины [302], 2-амино-3-циано-5,7-дифенилпирразоло[5,1-*a*]пиридины [303], дицианометиленпроизвод-

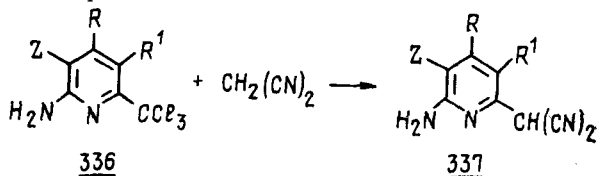
ные [306, 307]. В случае 2,4-(диметилтио)пиридиния (334) более активной является метилтиогруппа, находящаяся в положении 4 ядра, поэтому в качестве конечных продуктов получены 4-дицианометил-1,4-дигидропиридины (335) [304, 305]:



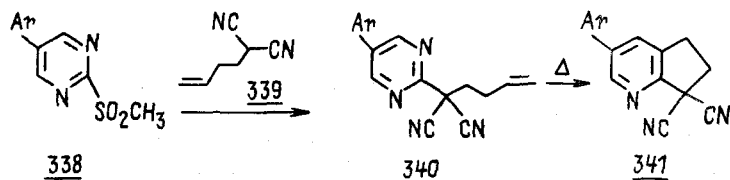
В случае 4-метилтиохиназолин-3-оксида имеет место замыкание кольца изоксазола с образованием 2-имино-1-цианоизоксазола[2,3-с]-хиназолина [310]:



По своему характеру сюда могут быть отнесены реакции нуклеофильного замещения производных 2(6)-трихлорметилпиридинов (336) [311, 312]. При этом получены 2(6)-дицианометилпроизводные пиридина (337), которые применяются в синтезе других гетероциклов:



Представляет интерес реакция замещения сульфонильной группы в производных пиридина (338). В реакции с 5,5-дициано-1-пентеном (339) при этом получены пиридинны (340), легко превращаемые термически в (341) в результате внутримолекулярной реакции Дильса—Альдера [313]:



5-Арил-2-(1,1-дициано-4-пентин-1-ил)пиридинны 340 [313]. Общая методика. К перемешиваемой суспензии 84 мг (2,8 ммоль) гидрида натрия (в виде 80%-ной дисперсной суспензии в масле) в 5 мл безводного тетрагидрофурана прибавляют при комнатной температуре 330 мл (2,8 ммоль) 5,5-дициано-1-пентина 339. После прекращения выделения газа в один прием добавляют 2,5 ммоль 5-арил-2-метилсульфонилпиридина 338 и реакционную смесь кипятят 2 ч. Затем массу разбавляют холодной водой и дважды экстрагируют дихлорметаном. Объединенный органический слой промывают водой, сушат под безводным сульфатом магния и растворитель удаляют в вакууме. После разделения на хроматографической колонке (элюент дихлорметан-петролейный эфир) получают продукты, представленные в табл. 7.

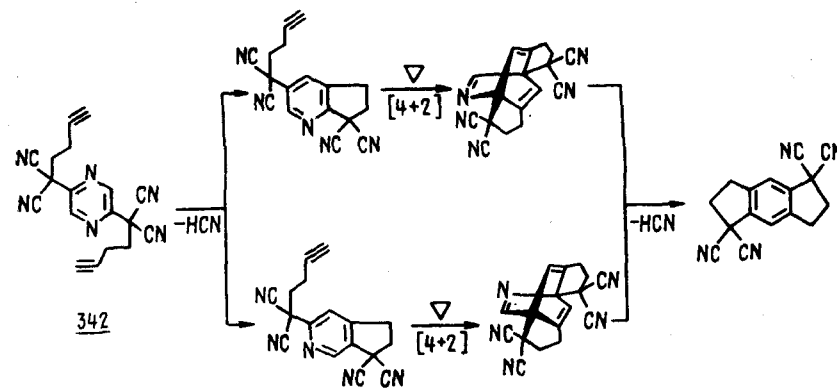
Таблица 7

5-Арил-2-(1,1-дициано-4-пентин-1-ил)пиридинны (340) и 3-арил-7,7-дициано-6,7-дигидро-5Н-1-пиридинны (341) [313]

Аг	340		341	
	выход, %	т. пл., °С (из смеси гексан—толуол)	выход, %	т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91	97—98	100	134—135
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97	128—129	99	151—152
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	134—135	97	147—148
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	78—79	100	119—120
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	111—112	98	144—146
4-O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	87	169—174 (разл.)	100	205—208

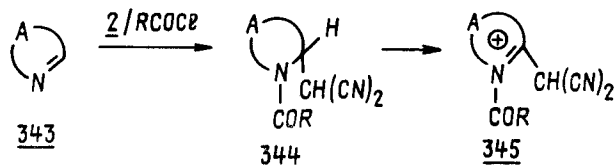
3-Арил-7,7-дициано-6,7-дигидро-5Н-1-пиридинны 341 [313]. 1,0 Ммоль пиридина 340 растворяют в нитробензоле (100 мг/1 мл растворителя) и нагревают при 180°С под азотом 1 ч. После охлаждения реакционную смесь хроматографируют на силикагеле (нитробензол вымывают и элюируют смесью дихлорметана и эфира 4:1). Полученные продукты приведены в табл. 7.

Интересным примером внутримолекулярной реакции Дильса—Альдера является превращение 2,5-бис(1,1-дициано-4-пентин-1-ил)пиразина (342), сопровождаемое трансформацией пиразинового ядра [314]:



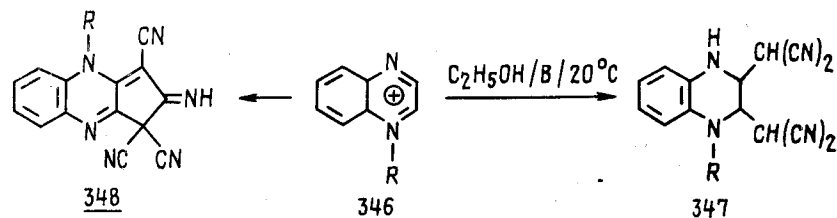
Обмен триизопропилфенилсульfonyльной группы на остаток малононитрила осуществлен в ряду 4-замещенных нуклеозидов пиримидина [315].

Изучено гетарилирование малононитрила хинолином, изохинолином и бензо[*f*]хинолином (343) в присутствии метилхлорформиата и *N,N*-диалкил(арил)карбамоилхлоридов. Образующиеся соединения (344) ароматизированы действием перхлората 2,2,6,6-тетраметил-1-оксопиперидинила [316]:



При этом синтезированы стабильные перхлораты *N*-метоксикарбонил- и *N,N*-диалкил(арил)карбамоилбензопиридиниев (345).

Хиноксалиниевые соли (346) в зависимости от условий реагируют с малононитрилом с образованием соединений (347) при медленном смешивании реагентов или соединений (348) при быстром смешивании реагентов [317]:

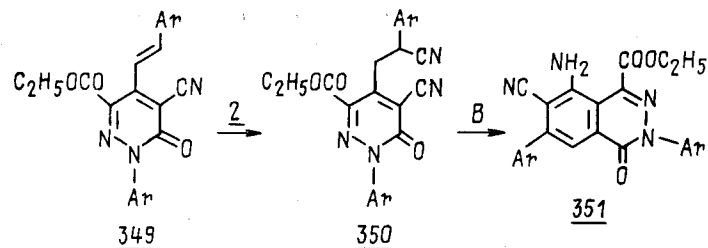


### 3.3. Синтезы на основе реакции Михаэля

По реакции Михаэля к непредельным соединениям возможно присоединение малононитрила и к илиденмалононитрилам — различных нуклеофильных агентов. Последнее направление в данном разделе будет представлено лишь постольку, поскольку возможно выделение алкилпроизводных малононитрила. Остальные реакции, как правило, сопровождающиеся циклизацией, будут рассмотрены ниже.

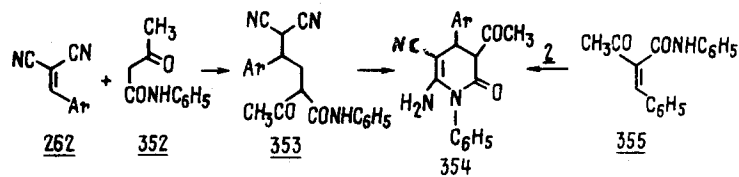
Изучено циклоприсоединение малононитрила к трет-бутиловому эфиру 2,3,4-три(трет-бутил)циклобутadiен-1-карбоновой кислоты [318].

Малононитрил присоединяется к стирилпиридазионам (349) с образованием аддукта (350), циклизующегося во фталазинон (351) [319]:



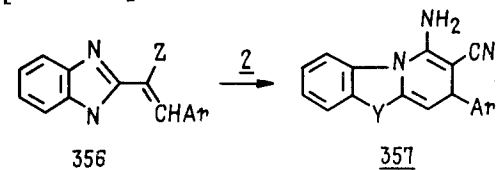
5-Амино-2,7-дифенил-6-циано-4-этоксикарбонилфталазин-1(2H)-он (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [319]. К перемешиваемому раствору 3,7 г (0,01 моль) 4-стирил-5-циано-3-этоксикарбонилпиридазин-6(1H)-она 349 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и 0,66 г (0,1 моль) малононитрила в абсолютном этаноле прибавляют 1 мл пиперидина. Смесь кипятят 3 ч и затем растворитель удаляют в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из диметилформамида. Получают 3,07 г (75%) продукта с т. пл. 275° С.

1,5-Амидонитрилы циклизуются в соответствующие 6-аминопиридин-2(1H)-оны [320, 321]. В частности, исходные 1,5-амидонитрилы (353) могут быть получены взаимодействием арилиденмалононитрилов 262 с амидами карбоновых кислот (352), содержащих активную метиленовую группу, или арилиденпроизводных амидов кислот (355) с малононитрилом [320, 322]:



В препаративных целях для получения пиридонов типа (354) нет необходимости выделения 1,5-амидонитрилов, а можно непосредственно осуществлять циклизацию в условиях реакции. Зачастую вместо амидов карбоновых кислот используют их сложные эфиры и ацетат аммония [323—326].

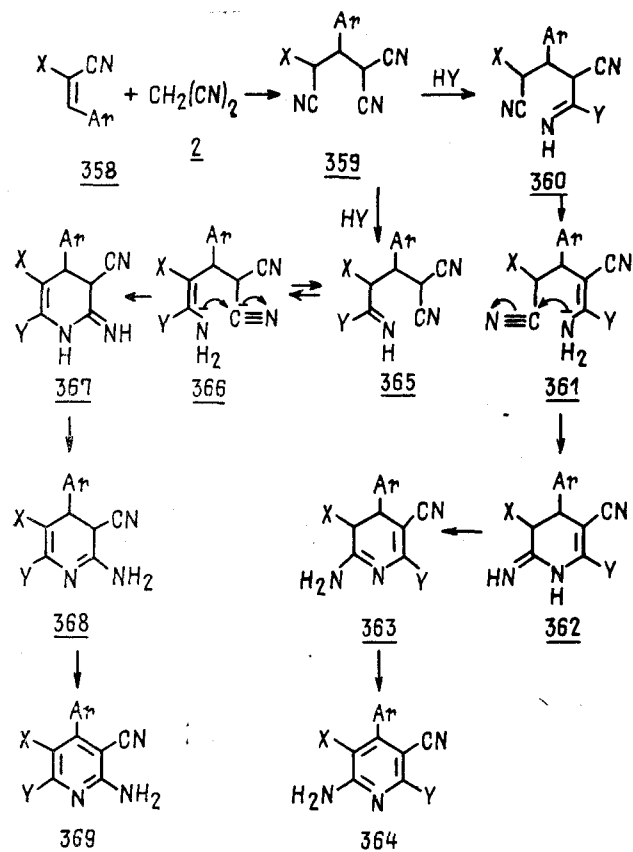
Арилиденпроизводные азолиацетонитрилов (356) являются удобными веществами в синтезе конденсированных с пиридином систем (357) [327—331]:



Этим способом синтезированы замещенные тиазоло[3,2-*a*]пиридины [327], пиридо[2,1-*b*]бензотиазолы [328, 329], бензо[*g*]имидазо[1,2-*a*]пиридины [330], тиадiazоло[2,3-*a*]пиридины [331].

Аналогично реагируют функциональные производные гетарилуксусной кислоты **356** ( $Z=CONH_2$ ) [332], **356** ( $Z=COOCH_3$ ) [333].

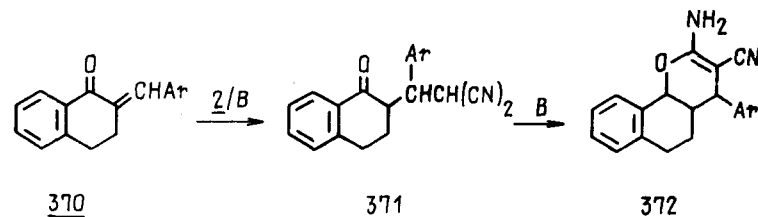
1,5-Динитрилы (**359**), являющиеся интермедиатами реакции 3-арилакрilonитрилов (**358**) с малононитрилом, циклизуются под действием алкоголятов, тиолатов, щелочных металлов, аминов в производные 2-аминопиридинов (**364**), (**369**) [24, 334—337]. При этом следует иметь в виду, что нуклеофильная группа  $Y^-$ ,  $YH$  атакует одну из нитрильных групп с образованием промежуточных продуктов (**360**)  $\rightleftharpoons$  (**361**) и (**365**)  $\rightleftharpoons$  (**366**), что приводит к изомерным имидам (**362**) и (**367**), стабилизирующимся в виде аминов (**363**) и (**368**), которые в ряде случаев выделены и охарактеризованы. Однако они легко окисляются до соответствующих изомерных пиридинов **364** и **369**:



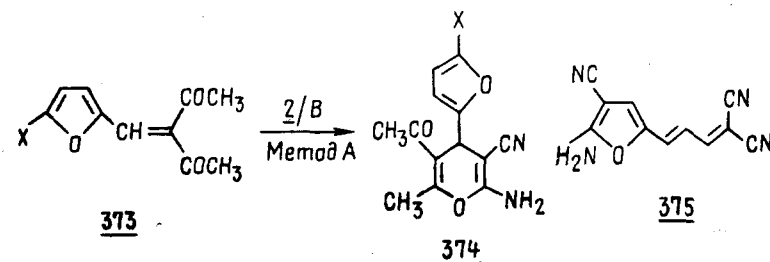
### 3.3.1. Синтезы на основе непредельных карбонильных соединений

Ранние работы по изучению взаимодействия  $\alpha,\beta$ -непредельных карбонильных соединений с малононитрилом обобщены в обзоре [4]. Такое взаимодействие зависит от многих факторов и, прежде всего, от строения кетона, условий проведения синтеза, применяемого катализатора. При этом возможны следующие направления реакций: присоединение по Михаэлю, конденсация Кневенагеля (обе эти реакции как конкурирующие), последующие превращения образующихся продуктов в производные пирина, пиридина, карбоциклических соединений.

Пространственно незатрудненные  $\alpha,\beta$ -непредельные кетоны с малононитрилом образуют, как правило, замещенные 2-амино-3-циано-4Н-пираны [4, 23, 338—348]. За редким исключением промежуточные продукты без выделения превращаются в пираны. Так, 2-бензилиден-1-тетралоны (**370**) с малононитрилом образуют соответствующие аддукты (**371**), которые циклизуются в присутствии оснований в 4-арил-2-амино-3-циано-5,6-дигидро-4Н-нафто[1,2-*b*]пираны (**372**) [341, 342]:



Показано, что соединения **372** вступают в перегруппировку Димрота. Аналогично с малононитрилом реагируют бензилиденпроизводные 1,3-дикарбонильных соединений. Например, фурфурилиденацетилацетоны (**373**) образуют пираны (**374**) [345]:



В случае **373** ( $X=H$ ) наряду с пираном **374** ( $X=H$ ) выделен 1,1-дициано-2-(2-амино-3-циано-5-фурил)-1,3-бутадиен (**375**) (табл. 8).

Таблица 8

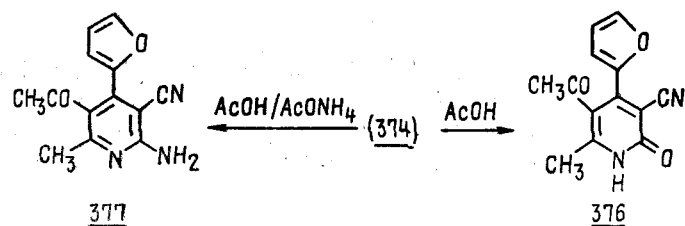
2-Амино-5-ацетил-6-метил-3-циано-4-(5-X-2-фурил)-4Н-пираны (374) [345]

X	Выход, %, по методам		Т. пл., °С
	А	В	
H	70	82	159—161*
COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69	94	152—154
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	61	85	132—133
CH <sub>3</sub>	55	80	84—85
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O	47	67	123—125

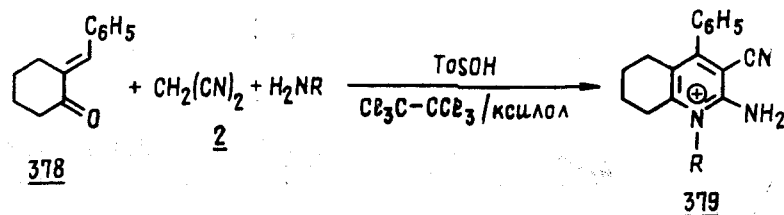
\* Т. пл. 220 °С [349].

2-Амино-5-ацетил-6-метил-3-циано-4-(5-X-2-фурил)-4Н-пираны 374 [345]. Общая методика. К смеси 5 ммоль 3-(5-X-2-фурилметил)-2,4-пентандиона 373 и 5 ммоль малонитрила в 5 мл безводного этанола при перемешивании прибавляют две капли пиперидина. Перемешивание продолжают 4 ч и оставляют при комнатной температуре на 12 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Синтезированные соединения приведены в табл. 8. В случае 374 (X=H) остаток подвергают фракционной кристаллизации из ацетона. Более растворимые фиолетовые кристаллы представляют собой 1,1-дициано-4-(2-амино-3-циано-5-фурил)-1,3-бутадиен 375. Выход 5%, т. пл. 222—225°С.

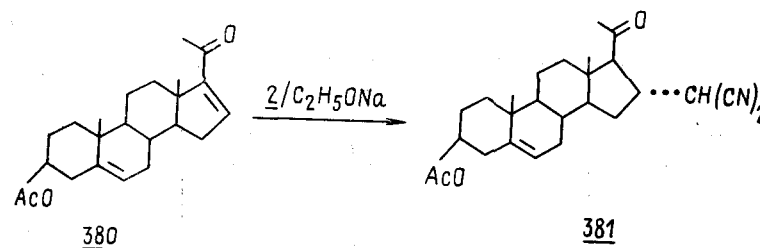
Пираны 374 рециклизуются в уксусной кислоте в дигидропиридон (376), а в присутствии ацетата аммония — в 2-амино-3-цианопиридин (377) [345]:



Однако, если осуществлять реакцию непредельных кетонов (378) с малонитрилом в присутствии аминов, то можно одностадийным синтезом получать 2-аминопиридины. Таким путем получены пиридиновые соли (379) [350]:



В ряде случаев становится возможным выделение 1,5-кетонитрилов. Так, из ацетата дегидропрегненолона (380) синтезирован аддукт (381). При этом реакция протекает стереоспецифично. Полученные соединения применяются в синтезе стероидов, конденсированных с гетероциклами [351—353]:



3-Ацетокси-16-(дицианометил)-5-прегнен-20-он 381 [353]. К раствору 3 ммоль малонитрила в алкоголяте натрия, приготовленному из 0,2 ммоль натрия и 30 мл этанола, добавляют 2 ммоль ацетата дегидропрегненолона 380 и смесь доводят до кипения. Реакционную массу выдерживают 4 ч при комнатной температуре и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из метанола. Выход 0,5 г (60%), т. пл. 201—202°С.

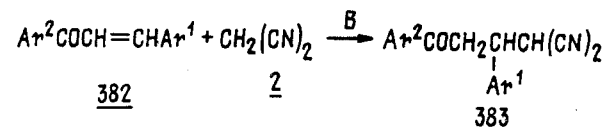
В литературе имеются сведения о выделении 1,5-кетонитрилов взаимодействием карбонильных соединений с фурфурилиден- и пиперонилиденмалонитрилами [354].

#### Реакции халконов

Особое место в синтезе аминов пиранового и пиридинового рядов занимают халконы как наиболее доступные соединения.

В работе [355] говорится о получении 2-амино-4,6-дифенил-3-циано-4Н-пирана реакцией халкона с малонитрилом, осуществляемой в метаноле под действием пиперидина. Однако, несмотря на то, что реакции подобного рода изучались неоднократно, данных о выделении 2-амино-4Н-пиранов больше нет. Поэтому, по-видимому, представленный результат нуждается в уточнении. Тем не менее халконы очень легко реагируют с малонитрилом. Реакция очень чувствительна к условиям ее проведения.

До недавнего времени в литературе был описан единственный представитель 1,5-кетонитрилов, а именно 3-бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан, полученный присоединением малонитрила к халкону в присутствии метилата калия [356]. Найдено, что применение в этой реакции органических оснований, например морфолина, дает лучшие результаты [357—359]:



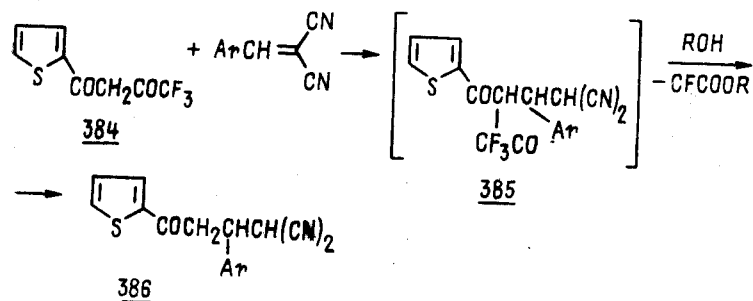
2-Арил-3-ароил-1,1-дицианопропаны (383) [358]. Общая методика. К раствору 10 ммоль халкона (382) и 0,7 г (11 ммоль) малононитрила в 25—30 мл этанола при энергичном перемешивании прибавляют 0,1 морфолина. Реакционную смесь выдерживают при 20° С 1—3 ч, выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Данные о полученных соединениях приведены в табл. 9.

Таблица 9

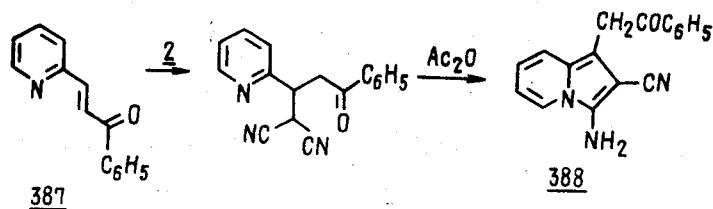
2-Арил-3-ароил-1,1-дицианопропаны (383) [358]

Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	125—126
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	115—116
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72	117
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	123—124
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	132—133
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	103—104

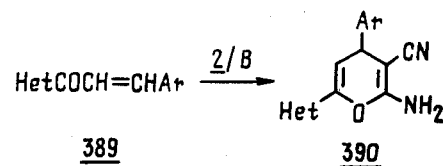
Специфически протекает реакция 3-(2-теноил)-1,1,1-трифтор-ацетона (384) с ариленмалононитрилами, приводящая к 2-арил-3-(2-теноил)-1,1-дицианопропанам (386). В данном случае имеет место кислотное расщепление промежуточного продукта реакции Михаэля (385) [360—362]:



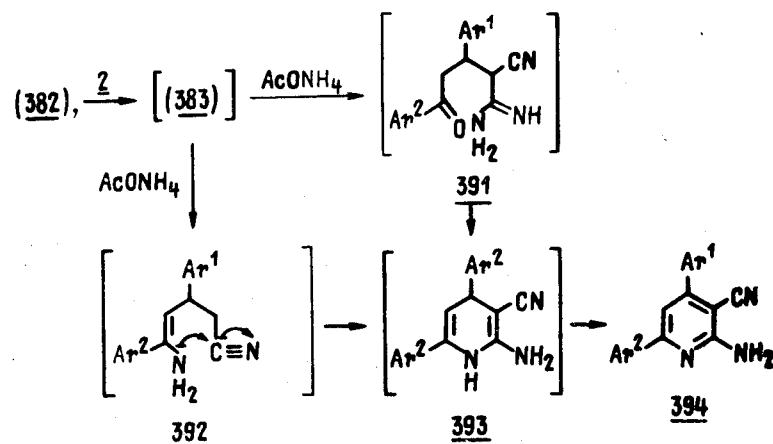
В случае халкона (387) происходит образование 3-амино-2-циано-1-феналиндолозина (388) [363]:



Халконы (389), содержащие гетероциклические ароматические ядра, с малононитрилом образуют замещенные 2-амино-4Н-пираны (390) [364, 365]:



Взаимодействие халконов 382 с малононитрилом в присутствии ацетата аммония приводит к 2-амино-3-цианопиридинам (394) [24, 334, 366—383]:



По-видимому, реакция протекает через стадию образования 1,5-кетонитрилов 383, которые через интермедиаты (391) и (392) превращаются в дигидропиридины (393). Последние не могут быть выделены и в условиях реакции окисляются до 2-амино-3-цианопиридинов (394). Этим методом получены разнообразные 2-аминопиридины 394, включая в качестве заместителей гетероциклы [378—382]. Выходы пиридинов, как правило, невысокие, хотя по отдельным данным они достигают 75% и выше [378].

2-Амино-4,6-диарил-3-цианопиридины 394 [379]. Общая методика. Смесь 0,01 моль халкона 382, 0,01 моль малононитрила и 0,08 моль ацетата аммония в 25 мл сухого спирта кипятят 6—8 ч. Твердый продукт растирают с водой и продукт перекристаллизовывают из подходящего растворителя. Сведения о 2-аминопиридинах 394 приведены в табл. 10.

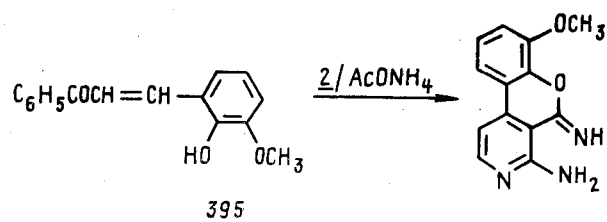


Таблица 10

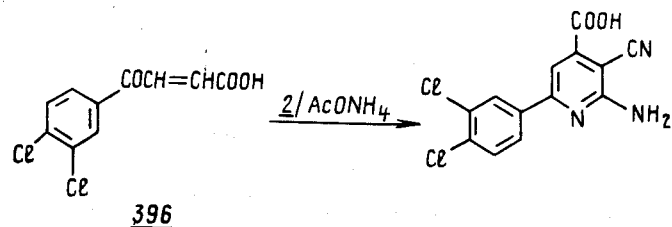
## 2-Амино-4,6-диарил-3-цианопиридины (394)

Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
3-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30	226	[370]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	36	165	[370, 373]
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	30	175	[370]
3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	32	248	[370]
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	34	173	[370]
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	140	[370, 377]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	35	170	[370]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	140	[370]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	220	[370]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	34	260	[370, 375]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> (5,6,7,8-тетрагидро-2-нафтил)	25	288	[371]
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	76	218—220	[378]
4-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	42	288—290	[379]
3-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	40	269—270	[379]
2-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	21	270	[379]

В случае халкона (395) вслед за образованием пиридинового кольца происходит замыкание пиранового кольца [368]:



Аналогично халконам с малонитрилом реагирует 3-(3,4-дихлорфенил)акриловая кислота (396) [384]:



В реакцию с малонитрилом вводятся цианохалконы (397). В этом случае реакция протекает более избирательно и приводит к образованию 2-амино-4Н-пиранов (399) (табл. 11) [23, 385—394]:

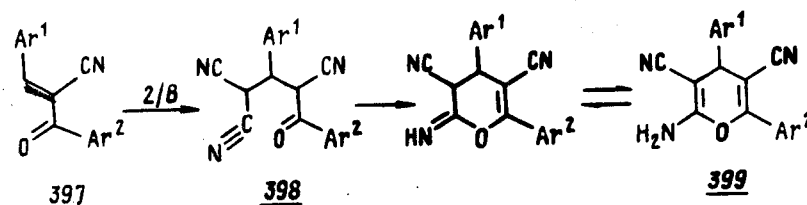


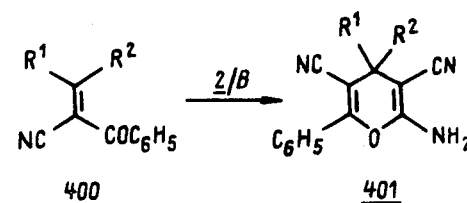
Таблица 11

## 2-Амино-4,6-диарил-3,5-дициано-4Н-пираны (399) [390]

Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	91	181—182
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	209—210
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	195—196
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	204—205
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	84	175—176
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	199—200
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	73	199—200
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub>	97	214—215

В отдельных примерах удалось изолировать промежуточные аддукты (398).

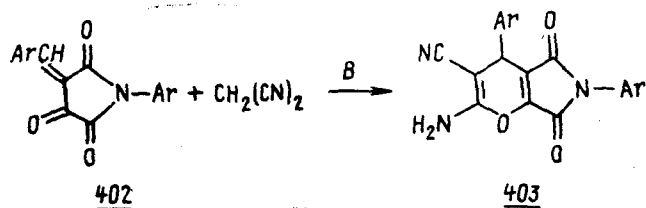
Непредельные цианокетоны (400) также образуют замещенные 2-амино-3-циано-4Н-пираны (401) [388]:



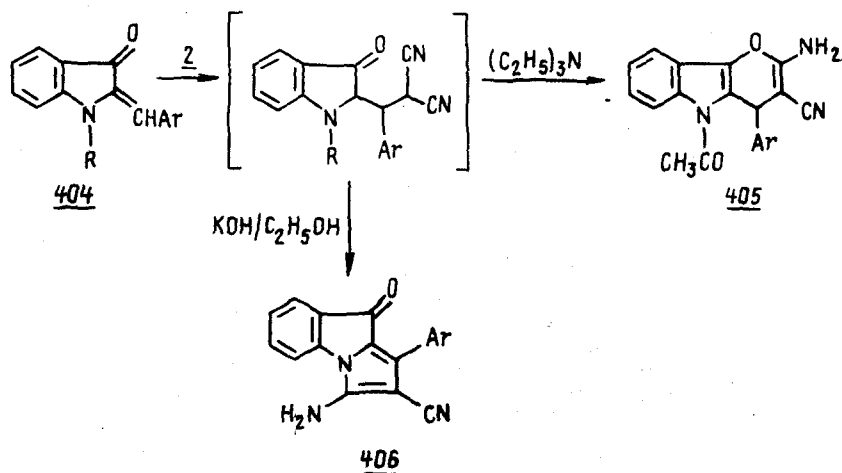
Конденсацией цианохалконов 397 с малонитрилом в присутствии ароматических аминов получены 6-амино-3,5-дициано-1,2,4-триарил-1,2-дигидропиридины [395].

*Синтез конденсированных 2-амино-4Н-пиранов и тиопиранов*

Вицинальные арилиденпроизводные гетероциклических кетон присоединяют малонитрил по реакции Михаэля. Образующиеся 1,5-кетонитрилы, содержащие между реакционными центрами звено, принадлежащее гетероциклу, являются промежуточными продуктами, замыкающими пирановое кольцо [23, 396—409]. Так, Z/E-1-арил-4-арилметиленипирролидин-2,3,5-трионы (402) реагируют с малонитрилом в метаноле под действием пиперидина с образованием 4-арилилидов 2-амино-3-циано-4-арил-4Н-пиран-5,6-дикарбоновой кислоты (403) [396]:



Индогенины (404) в этой реакции в зависимости от заместителя в положении 1 превращаются либо в пирано[3,2-*b*]индолы (405), либо в пирроло[1,2-*a*]индолы (406) [397, 398]:



Аналогичные превращения осуществлены в ряду 4-арилден-5-изоксазолонов [405], оксазолинона [406], 5-арилден-4-тиазолинона [407], барбитуровой кислоты [408].

Замещенные 5-пиразолонны (407) применяются в синтезе 4Н-пиразоло-[3,4-*b*]пиранов (408) (табл. 12) [399—404, 409]:

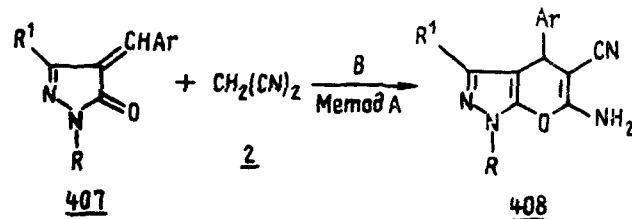


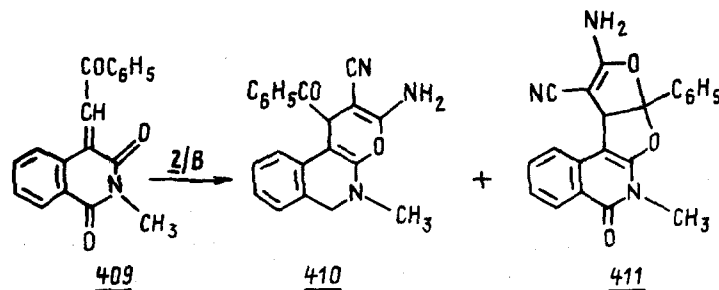
Таблица 12

6-Амино-4-арил-5-циано-4Н-пиразоло [3,4-*b*]пираны (408)

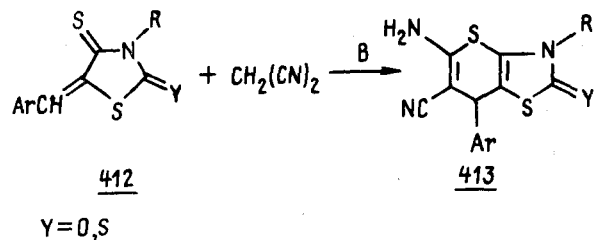
R	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
H	2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	90	270	[399]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	93	233—235	[399]
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	244—245	[400]
H	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	232—233	[400]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	93	175—177	[404]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	176—178	[404]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	58	198—199	[404]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	83	182—184	[404]

2-Амино-4,6-дифенил-3-циано-4Н-пирано[2,3-*b*]тиазол [407]. К перемешиваемому раствору 0,01 моль 5-бензилиден-2-фенилтиазолин-4-она и 0,01 моль малонитрила в 50 мл этанола прибавляют 1 мл триэтиламина и смесь кипятят 3 ч. Растворитель удаляют в вакууме и остаток растирают с водой. Твердый продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 65% продукта с т. пл. 224° С.

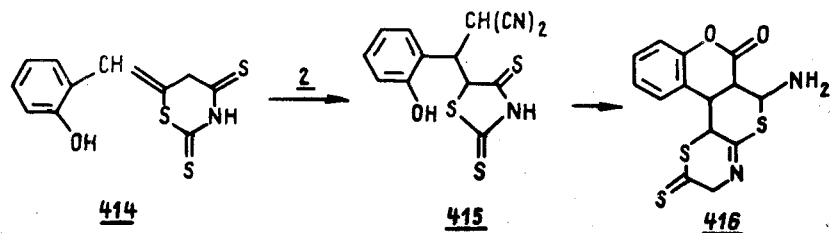
Взаимодействие 4-бензоилметилден-2-метилизохинолин-1,3-(2Н,4Н)-диона (409) с малонитрилом протекает с образованием соединений (410) и (411) в соотношении 2 : 3 [410]:



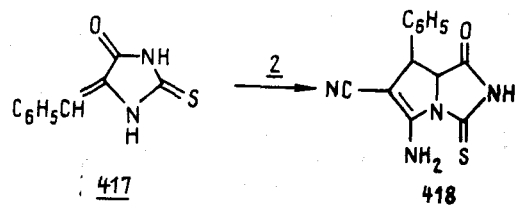
Соответствующие арилиденпроизводные тиазолинтхионов (412) реагируют подобным образом и дают производные конденсированных 2-амино-4Н-тиопиранов (413) [411—415]:



В том случае, когда арильный заместитель содержит в положении 2 оксигруппу (414), следует образование тетрациклической системы 1-бензопирано[3',4':4,5]тиопирано[2,3-d]тиазола (416) [413—415]. При этом выделен аддукт (415) [414]:

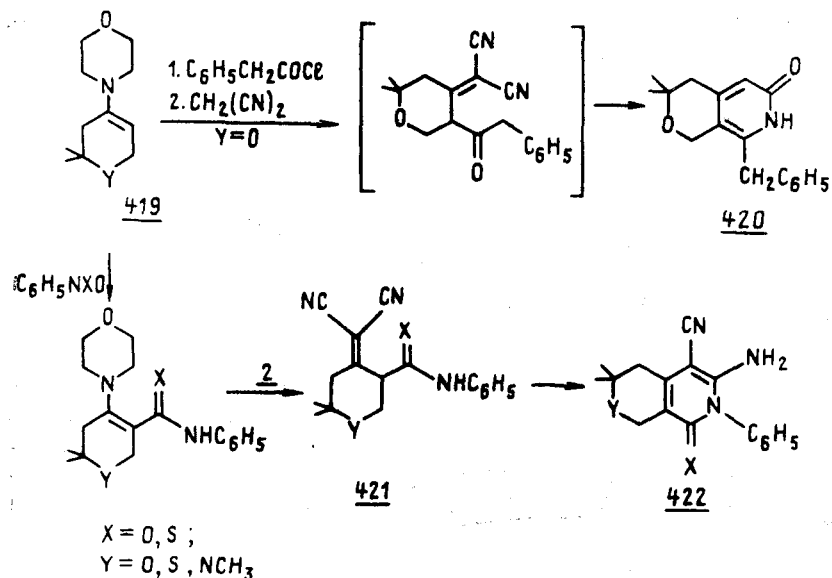


Интересно, что имидазол (417) замыкает не пирановое кольцо, а пиррольное и ведет к пирроло[1,2-с]имидазолу (418) [411]:



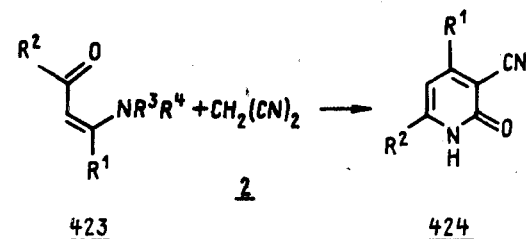
#### Реакции енаминов

Енамины (419), производные гетероциклических кетонов, введены в реакцию с хлорангидридом фенилуксусной кислоты или фенилизо(фенилизотио)цианатами и малонитрилом:



В первом случае выделены конденсированные пиридоны (420), во втором — аддукты (421), циклизующиеся в системы (422) [416, 417].

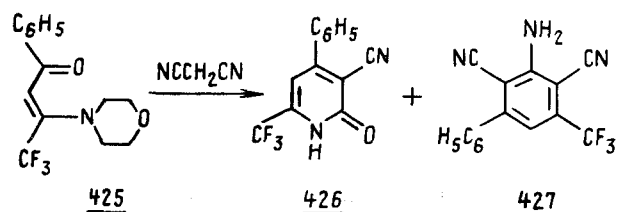
Енаминокарбонильные соединения широко используются в синтезе замещенных 3-цино-2(1Н)-пиридонов. По сравнению с другими этот метод более региоселективен, проще и выходы конечных продуктов выше [418]:



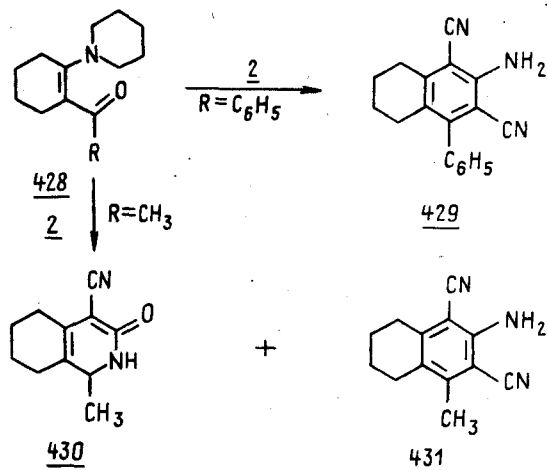
В случае енаминокетонов 423 ( $R^3 = C_6H_5$ ,  $R^4 = H$ ) наряду с основным продуктом (424) получен и 1-фенилзамещенный пиридон [419, 420].

Конденсация енамина бензоилтрифторацетона (425) с малонитрилом приводит к смеси соответствующего пиридона (426) и 5-фенил-3-трифтометил-2,6-дицианоанилина (427) в соотношении 5 : 2. Реакцию проводят в спирте без катализато-

ра, при кратковременном нагревании и выдержке при комнатной температуре в течение 8 ч [421]:

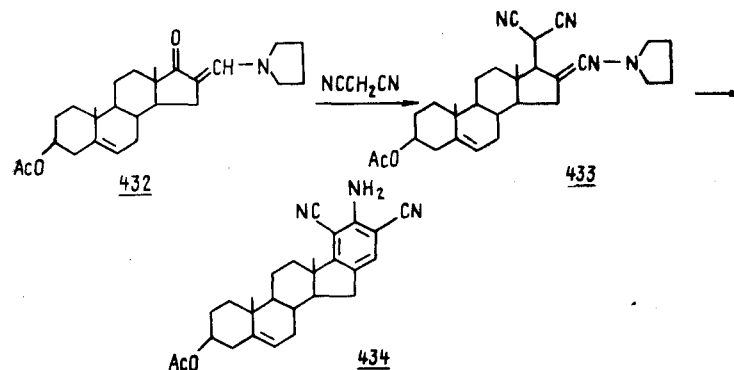


Взаимодействие 2-бензоил-1-(1-пиперидил)-1-циклогексена 428 ( $R = \text{C}_6\text{H}_5$ ) с малонитрилом в широко варьируемых соотношениях приводит исключительно к 2-амино-1,3-дициано-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидронафталину (429), причем наибольший выход (90%) достигается при двукратном избытке малонитрила [421]:

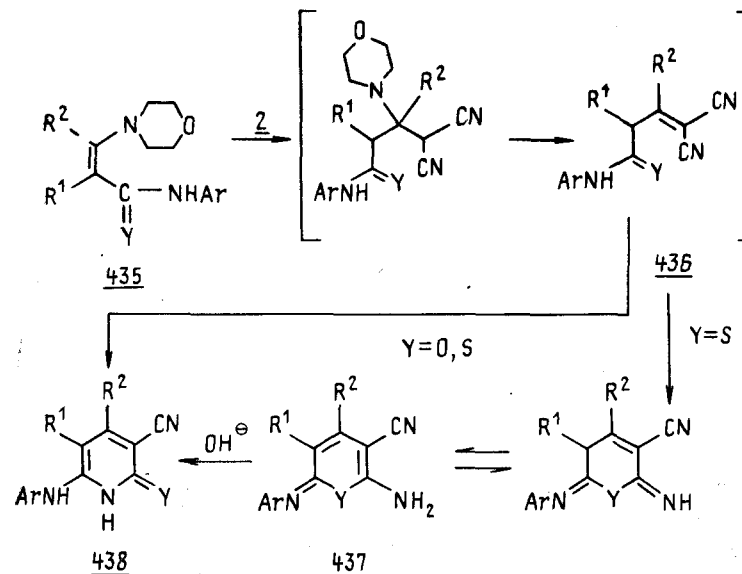


В то же время енамин 428 ( $R = \text{CH}_3$ ) с двукратным количеством малонитрила при  $50^\circ\text{C}$  образует смесь 60% пиридона (430) и 11% 2-амино-1,3-дициано-4-метил-5,6,7,8-тетрагидронафталина [431].

Отмечено, что образующийся при взаимодействии 3- $\beta$ -ацетокси-16-(1-пирролидинил)метил-5-андростен-17-она (432) с малонитрилом в присутствии оснований 3- $\beta$ -ацетокси-17-дициано-метил-16-(1-пирролидинил)метил-5-андростен (433) циклизуется в андростеноанилин (434) с выходом 42% [423]:



Изучение реакций соединений, содержащих в своем составе фрагмент анилада акриловой или тиаакриловой кислоты (435), с малонитрилом показывает, что реакция протекает постадийно [424—429]. Первоначально малонитрил присоединяется по связи  $\text{C}=\text{C}$  с последующим отщеплением амина по типу  $\text{S}_{\text{N}}\text{V}$  замещения [430]. Образующаяся структура диена (436) благоприятна для замыкания пиранового (тиопиранового) ядра. Выделенные и охарактеризованные тиопираны (437) в присутствии оснований рециклизуются в 3-цианопиридин-2(1H)-оны и тионы (438) [424—426]:



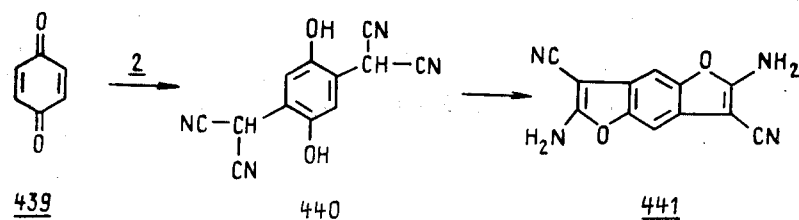
435, 436, 438,  $Y = \text{O}, \text{S}$

В то же время, указаний о выделении аминопиранов этим методом в литературе нет.

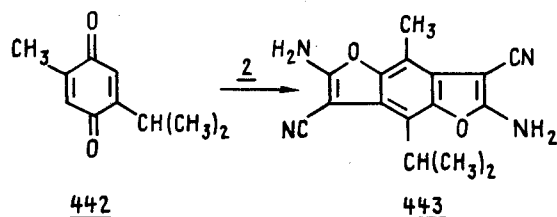
#### Присоединение к хинонам

Присоединение соединений с активной метиленовой группой, в том числе малонитрила, к хинонам с образованием окрашенных соединений в литературе известно как реакция Крайнева [23, 430, 431]. Эта реакция была предложена для определения нафтохинона во фталевом ангидриде [430].

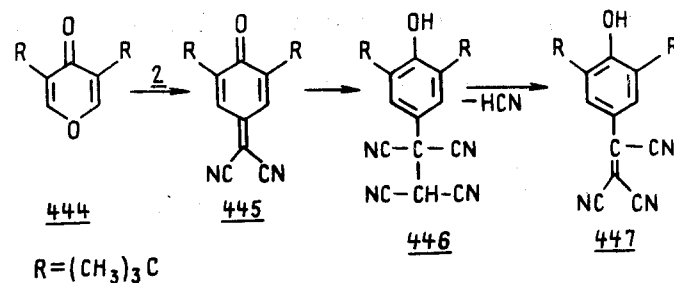
Первоначально продукту присоединения малонитрила к хинону (439) было приписано строение аддукта (440) как и другим аддуктам [432—434]. На самом деле, он является 2,6-диамино-3,7-дицианобензо[1,2-*b*:4,5-*b'*]дифураном (441) [4, 23, 435]:



Хинон (442) образует бензодифуран (443) [436]:

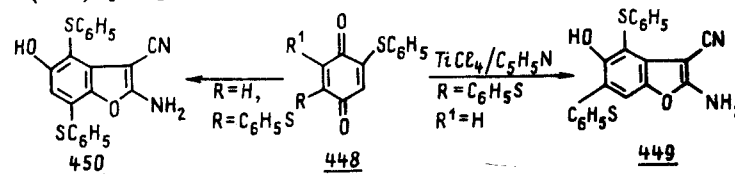


Однако в значительной степени пространственно затрудненные, содержащие трет-бутильные группы хиноны в реакцию Михаэля с малонитрилом не вступают. В частности, 2,6-ди(трет-бутил)-1,4-бензохинон (444) с избытком малонитрила образует 2,6-ди(трет-бутил)-4-(1,2,2-трициановинил)фенол (447), по-видимому, включая промежуточные стадии образования соединений (445), (446) [4, 437]:



Интересно, что 3,3',5,5'-тетраалкилдифенохиноны восстанавливаются малонитрилом до 2,2',6,6'-тетраалкил-4,4'-дифенола. Реакции этого типа, как взаимодействие полициклических хинонов с малонитрилом обсуждаются в обзоре [4].

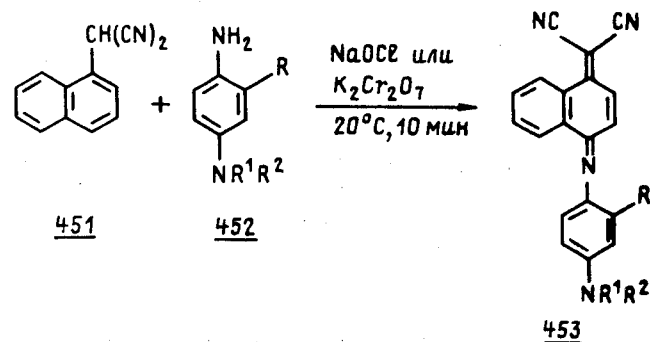
2,5- и 2,6-(Дифенилтио)-1,4-бензохиноны (448) с малонитрилом под действием реагента Ленерта превращаются в 2-амино-3-циано-4,6-(449) и 4,7-(дифенилтио)-5-оксибензо[*b*]пираны (450) [438]:



#### 3.4. Свойства алкил- и арилмалонитрилов

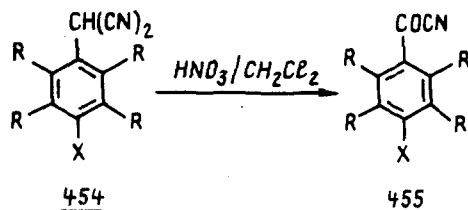
Отдельные реакции алкил- и арилзамещенных малонитрилов рассмотрены выше [103, 104, 143, 259—265, 275—277, 296—301, 310, 313, 314, 319—321, 342, 363].

Вызывает интерес окислительное аминирование (1-нафтил)-малонитрила (451) *N,N*-замещенными 1,4-фенилендиаминами (452). В качестве окислителей использовали гипохлорит натрия, бихромат калия, персульфат аммония, гексацианоферрат (III) калия [439, 440]:

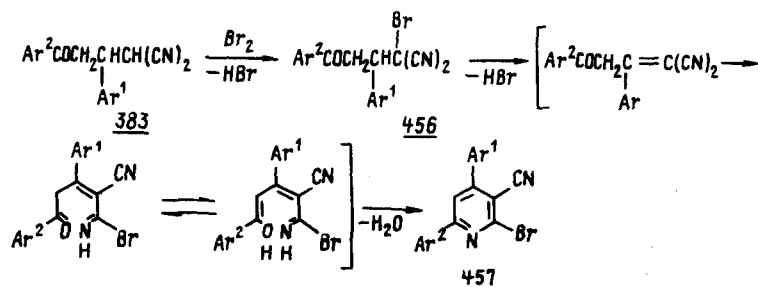


Образующиеся нафтохинонметиды (453) являются красителями, поглощающими в ближней ИК-области.

Окислением арилмалононитрилов (454) получены арилцианокетоны (455) [250]:



Легкодоступные 1,5-кетонитрилы 383 бромруются по атому углерода в  $\alpha$ -положении с последующим отщеплением бромистого водорода и присоединением его по одной из нитрильных групп. Образующийся продукт с потерей воды быстро и с высоким выходом циклизуется в замещенный 2-бромпиридин (457) [441]:



Подтверждением схемы процесса являются выделение 4-бром-1,5-кетонитрилов (456) и циклизация их в 4,6-диарил-2-бром-3-цианопиридины 457. Исходные бромкетонитрилы 456 получены бромированием 1,5-кетонитрилов в хлороформе в присутствии ацетата калия. Аналогично получены 4-хлор-1,5-кетонитрилы.

Соединения 456 вступают в многочисленные химические превращения. По-видимому, они могут отщеплять бром в виде катиона. Именно поэтому имеют место окислительно-восстановительные реакции 3-бензоил-1-бром-2-фенил-1,1-дицианопропана с иодидом калия, нитритом натрия, гидразином и другими соединениями. Во всех случаях выделен один и тот же 3-бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан, идентичный соединению, полученному встречным синтезом. В качестве второго компонента при этих процессах обнаружено выделение, соответственно иода, диоксида азота, азота. При наличии же атома брома в положении 2 или 3 следовало ожидать обмена его на указан-

ные нуклеофильные агенты [441]. Бромпроизводные 456 оказались удобными реагентами в синтезе циклопропанов.

Выделенные галогенипроизводные 1,5-кетонитрилов 456 термически в уксусной кислоте или без растворителя циклизируются в 4,6-диарил-2-галоген-3-цианопиридины 457.

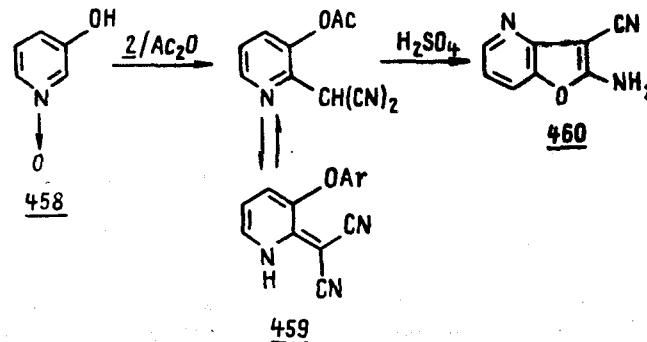
**4,6-Диарил-2-бром-3-цианопиридины 457.** Общая методика. К раствору 10 ммоль 1,5-кетонитрила 383 в 40 мл ледяной уксусной кислоты, нагретому до 60—75°С, при перемешивании добавляли по каплям 11—12 ммоль (0,6 мл) брома в 5 мл уксусной кислоты с такой скоростью, чтобы происходило обесцвечивание окраски брома и температура не поднималась выше 80—85°С. После остывания реакционной массы до комнатной температуры (при этом, если продукт реакции не выделился, то ее разбавляют небольшим количеством воды) выделившийся осадок отфильтровывают, промывают уксусной кислотой и затем спиртом и перекристаллизовывают из уксусной кислоты или нитрометана. Выходы 2-бромпиридинов 457, полученных этими методами, колеблются в пределах 80—92% (табл. 13).

Таблица 13  
2-Бром-4,6-диарил-3-цианопиридины (457) [441]

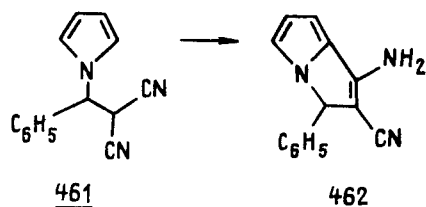
Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С	Растворитель для кристаллизации
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	92	166—167	Нитрометан
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	91	221—222	1-Бутанол
2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	83	165	Уксусная кислота
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	88	187—188	Уксусная кислота
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	231—232	Нитрометан
2-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	81	210—211	1-Бутанол

Синтезированные 2-бром-3-цианопиридины 457 превращаются в 2-алкокси-3-цианопиридины при нагревании их в спиртах в присутствии КОН и в 2-амино-3-цианопиридины при нагревании с ароматическими или вторичными аминами. Проведены также реакции обмена атома брома на иод, родано- и цианогруппы [441].

Образующийся при реакции 3-оксипиридин-1-оксида (458) с малононитрилом 3-ацетокси-2-дицианопиридин (459) при действии концентрированной серной кислоты превращается в 2-амино-3-цианопуро[3,2-*b*]пиридин (460) [442]:

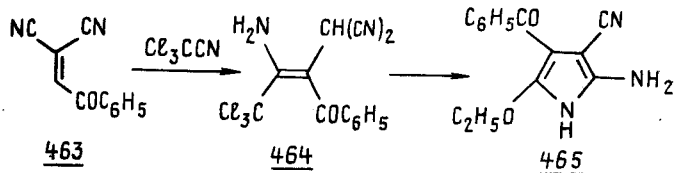


При циклизации 1-(2,2-дициано-1-фенилэтил)пиррола (461) образуется 1-аминопирроло[1,2-*a*]пиррол (462) [443]:

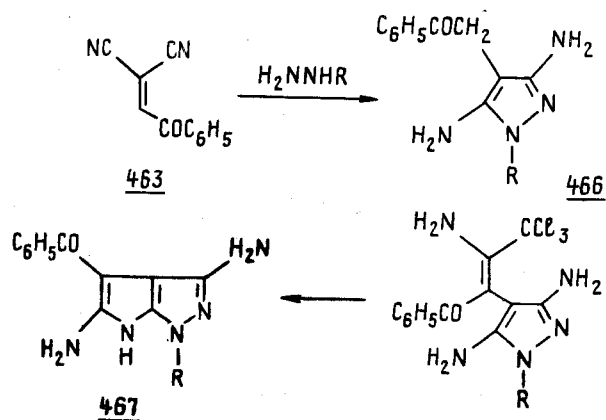


Изучено действие фосфоранов на активированные нитрилы и трифенилфосфитов на 1-бром-1,1-дицианонитрилы, приводящее к замещенным пирролинам [444, 445].

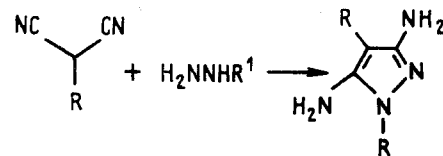
2-Амино-3-цианопиррол (465) синтезирован циклизацией енамина (464) по следующей схеме [273]:



1,4-Кетонитрил (463) применен также в синтезе 3,5-диаминопиразолов (466) [278, 279] и далее — пирролопиразолов (467) [278]:

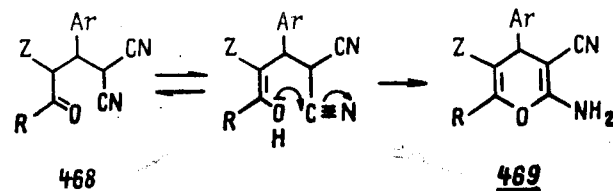


Алкил-, арил-, гетарилмалононитрилы с хорошими выходами образуют 3,5-диаминопиразолы [37—39, 247, 311, 312, 446]:

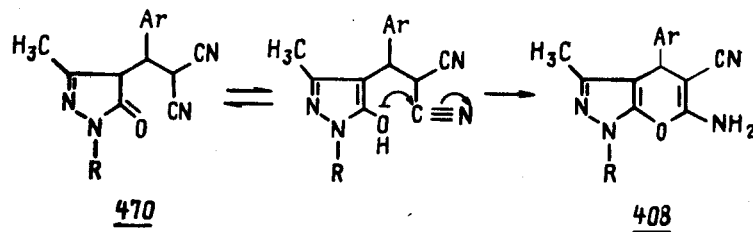


$R, R^1 = \text{Alk, Ar, Het}$

1,5-Кетонитрилы использованы в синтезе различных гетероциклических соединений и, прежде всего, 2-амино-4Н-пиранов, тиопиранов, 2-амино-, 2-галоген-, 2-меркаптопиридинов. При этом можно отметить, что наиболее благоприятными в качестве исходных продуктов являются 2,3-дизамещенные 1,5-кетонитрилы. С одной стороны, с наличием в молекулах 2-амино-4Н-пиранов и тиопиранов в положениях 3 и 5 электроноакцепторных заместителей происходит повышение их устойчивости. С другой стороны, такие 1,5-кетонитрилы оказываются наиболее доступными соединениями. Так, 1,5-кетонитрилы (468) легко циклизуются в 2-амино-3-циано-4Н-пираны (469) [387, 388]:

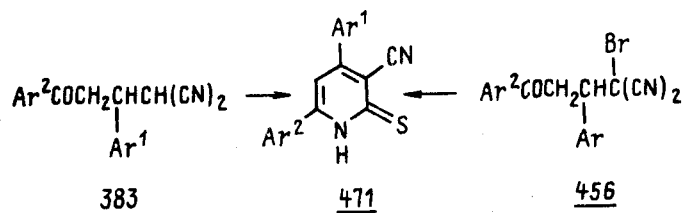


Производные 5-пиразонов (470), содержащие фрагмент 1,5-кетонитрила, исключительно легко замыкают пирановое кольцо и дают соответствующие 6-амино-5-циано-4Н-пиразоло-[3,4-*b*]пираны 408 [23, 400, 447—450]:



Аналогично замещенные тиазолидин-2,4-дитионы и 2-оксо-4-тионы, содержащие фрагмент 1,5-тиоксонитрилов, замыкают тиопирановое кольцо и образуют 6-амино-4Н-тиопирано[2,3-*d*]-тиазолы 413 [413, 414, 451].

1,5-Кетонитрилы **383** являются удобными исходными продуктами в синтезе замещенных пиридинов **457**, (**471**):

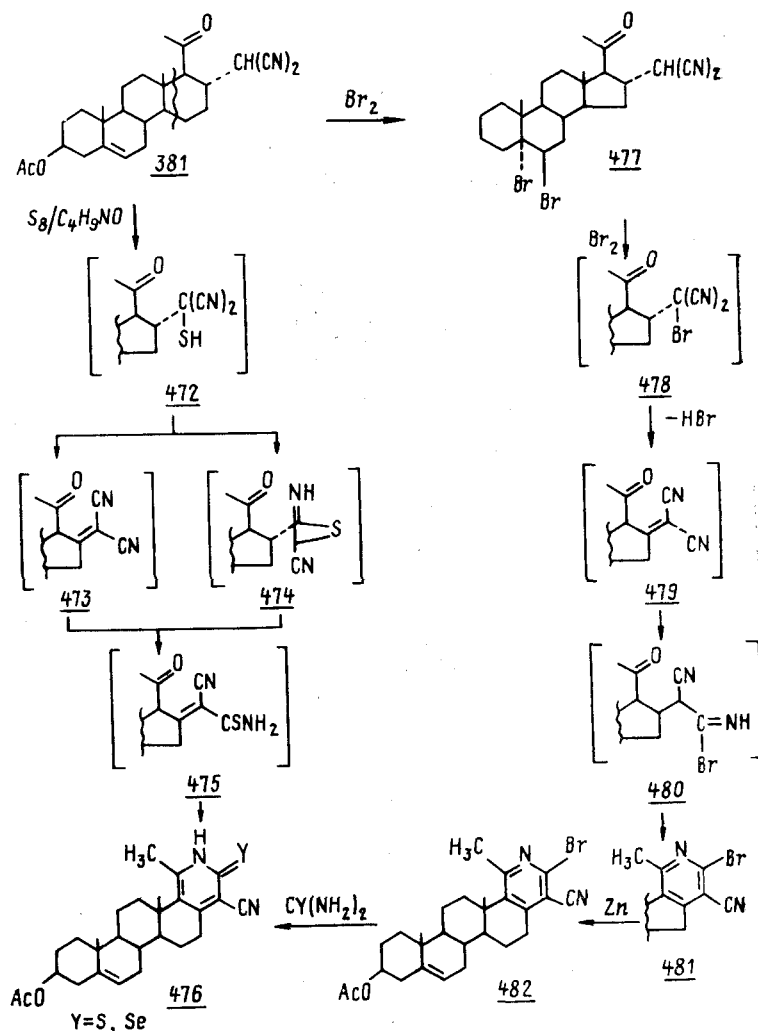


Обработка 1,5-кетонитрилов **383** сероводородом в присутствии пиперидина [452], реагентом Лавессона в кипящем толуоле [453, 454], тетрафосфордекасульфидом в сероуглероде в присутствии триэтиламина под азотом [453] или 4-бром-1,5-кетонитрилов **456** тиомочевинной в кипящем спирте [455] приводит к 4,6-диарил-3-циано-пиридин-2(1H)-тионам **471** — ценным полупродуктам многочисленных производных пиридина [456]. Однако наиболее простым и перспективным способом получения пиридинтионов **471** является взаимодействие 1,5-кетонитрилов **383** с тонкоизмельченной элементной серой в кипящем спирте в присутствии органического основания [361, 455—457].

Реакции бромирования и тиирования осуществлены в ряду стероидов [351—353, 458].

Так, на основе 3-ацетата 3 $\beta$ -окси-16 $\alpha$ -дицианометил-5-прегненона-20 **381** получены 6'-метил-3'-циано-3 $\beta$ -ацетоксиандрост-5-ено-[17,16-с]пиридин-2'(1'H)-тионы и селенон **476**, как показано на схеме. Реакция протекает, по-видимому, через интермедиаты (**472**), (**473**) или (**474**), (**475**). Кроме того, тион **476** (R=AcCO) получен бромированием аддукта **381** с последующим взаимодействием андростенопиридина (**482**) с тиомочевинной. Реакция идет с образованием промежуточных продуктов (**478**)—(**480**). Продукты (**477**) и (**481**) неустойчивы, поэтому использовались сразу же после выделения.

Второе направление важно отметить по следующим причинам. Только таким путем, конденсацией 3- $\beta$ -ацетокси-6'-бром-2'-метил-5-цианоандрост-5-ено-[17,16-с]пиридина (**482**) с селеном, удалось получить соответствующий андрост-5-ено-[17,16-с]пиридин-6(1H)-селенон **476** (R=COAc, Y=Se). Кроме того, реализация этого направления не затрагивает 3- $\beta$ -ацетоксигруппу, в то время как при тиировании нитрила **383** имеет место ее гидролиз, в результате чего образуется трудно разделяемая смесь тионов **476** (R=H и R=Ac, Y=S). Поэтому для получения отдельных производных стероидов осуществлено ацилирование  $\beta$ -оксипроизводных до соответствующих 3 $\beta$ -ацетоксистероидов:

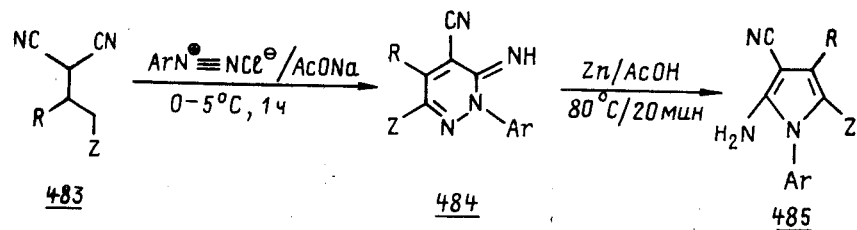


6'-Метил-3'-циано-3 $\beta$ -ацетоксиандрост-5-ено-[17,16-с]пиридин-6(1H)-тион **476** (Y=S) [353]. Смесь 3 ммоль аддукта **383**, 9,4 ммоль тонкоизмельченной серы, 1 мл морфолина в 20 мл этилового спирта кипятят 12 ч и фильтруют горячей. После охлаждения к фильтрату добавляют 15%-ную соляную кислоту до pH 7. Выделившийся осадок отфильтровывают, очищают хроматографически на колонке и перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,1 г (84%) тиона в виде желтых кристаллов с т. пл. 277—279° С (разл.),  $R_f=0,33$ .

В работе [459] описано сочетание динитрила (**483**) с солями арилдиазония. Реакция заканчивается замыканием пиридази-

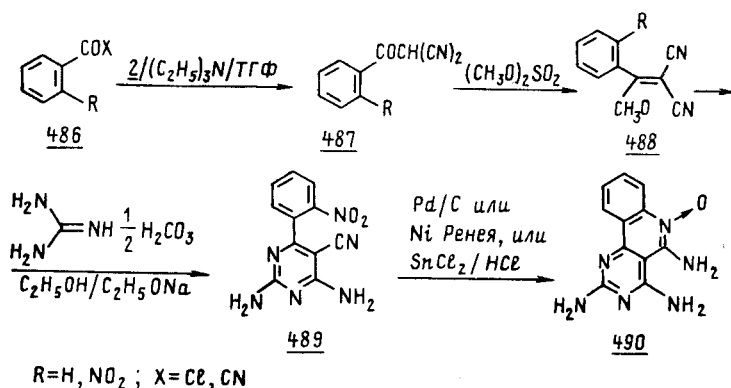


нового кольца. Образующиеся пиридазины (484) превращаются в замещенные 2-амино-3-цианопирролов (485):



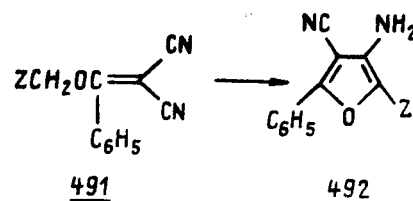
### 3.5. Ацилирование

В виду того, что работать с ацилмалононитрилами весьма неудобно, ацилирование используют только для последующей модификации этих соединений. Так, ацилирование малононитрила галогенангидридами (486) ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) [460] и цианидами 486 ( $\text{R}=\text{CN}$ ) [461] предложено для последующего получения замещенных алкоксиметиленпроизводных малононитрила (488), которые, в свою очередь, являются полупродуктами синтеза гетероциклических соединений. Таким путем синтезированный 2-нитробензоилмалононитрил (487) ( $\text{R}=\text{NO}_2$ ) предложен для получения 2,4-диамино-5-циано-6-(2-нитрофенил)пиридина (489) и других гетероциклических систем (490) [460]:

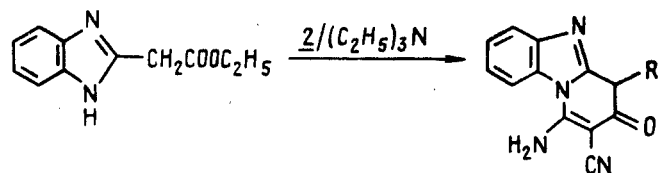


Бензоилмалононитрил 487 ( $\text{R}=\text{H}$ ) [461]. Раствор 6,6 г (0,1 моль) малононитрила, 13,1 г (0,1 моль) бензоилцианида 486 ( $\text{R}=\text{H}$ ,  $\text{X}=\text{CN}$ ), 10,1 г триэтиламина в 150 мл сухого эфира оставляют стоять на ночь. Выделившееся масло отделяют от эфира, добавляют ледяной воды и подкисляют разбавленной серной кислотой. Ацилпроизводное сразу же экстрагируют эфиром. Эфирный слой сушат безводным сульфитом натрия, эфир отгоняют, остаток отжимают и перекристаллизовывают из водного метанола. Получают 15 г (88%) продукта с т. пл. 129—130° С.

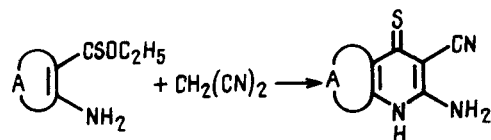
При этом алкоксиметиленпроизводные (491), содержащие активную метиленовую группу, легко циклизуются по Торпу с образованием 3-амино-4-цианопиранов (492) [462]:



Описано ацилирование малононитрила эфиром имидазол-2-циануксусной кислоты по следующей схеме [463]:



Тиаоацилированием эфирами 3-аминотиофен-2-тиокарбоновой и 3-амино-2-метилтиазол-5-тиокарбоновой кислот малононитрила получены 5-амино-6-циано-7-тиоксо-4,7-дигидротиено[3,2-*b*]- и 5-амино-2-метил-6-циано-7-тиоксо-4,7-дигидротиазоло[4,5-*b*]пиридины [464]:



Тиаоацилирование О-эфирами 2-морфолинодитиошавелевой кислоты является одной из стадий в синтезе 3-амино-4-цианотиофенов, изотиазолов, пиразолов, тиазолов и конденсированных систем на их основе [465].

### 4. СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ ИЛИДЕНМАЛОНОНИТРИЛОВ

Большое значение в тонком органическом синтезе имеют илиденпроизводные малононитрила. Отдельные их представители претендуют на практическое применение, в том числе и промышленное. Сказанное относится, прежде всего, к 1,1-дицианоэтилену и бензилиденмалононитрилу. К боевым отравляющим веществам принадлежит 2-хлорбензилиденмалононитрил (CS). Этой теме исследования посвящен обзор [10], реакциям циклизации — обзор [9]. Кроме того, в обзорных работах по нитрилам

[3—5, 8, 23—25, 28] заметное место принадлежит илиденмалононитрилам. Поэтому ниже будут рассмотрены общие методы получения и свойства илиденмалононитрилов и данные последних лет.

#### 4.1. Взаимодействие с альдегидами

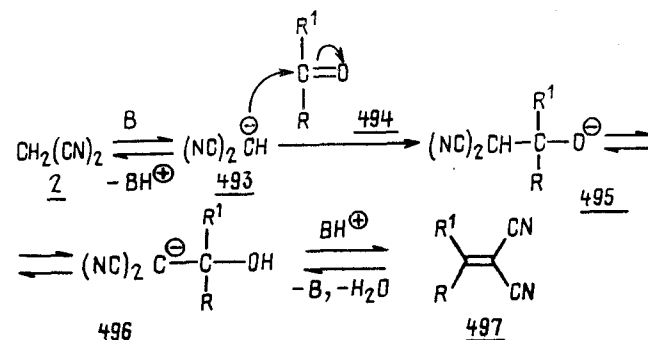
Общим методом получения илиденмалононитрилов является реакция Кневенагеля: в данном случае конденсация карбонильных соединений с малононитрилом под действием оснований. Однако реакция протекает в широко варьируемых условиях и зависит от многих факторов (свойств карбонильных соединений, их пространственного строения, применяемого катализатора и др.).

Простейший представитель рассматриваемого класса — 1,1-дицианоэтилен — не может быть получен по реакции Кневенагеля, поскольку она сопровождается многочисленными конкурирующими реакциями. При этом в зависимости от условий проведения получают следующие продукты: 2,2-дициано-1,3-пропандиол, 2,2,4,4-тетрациано-1,5-пентандиол, 1,1,3,3-тетрацианопропан, 2-амино-1,3,3,5-пентациано-1-циклогексен [3]. Поэтому 1,1-дицианоэтилен получают пиролизом тетрацианоэтилена, дицианоэтилацетата, 1-ацетокси-1,1-дицианоэтана, 1,1,3,3-тетрацианопропана [10].

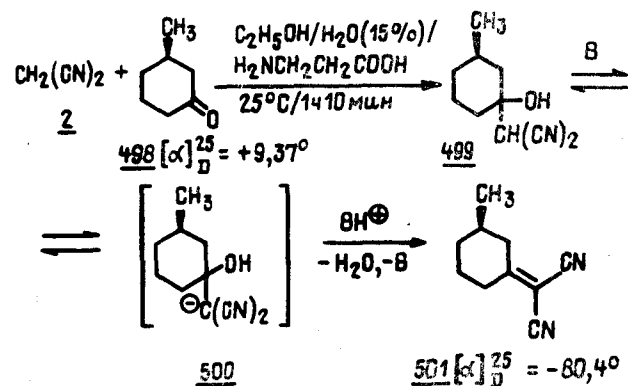
**1,1,3,3-Тетрацианопропан** [466]. К раствору 11,36 моль свежеперегнанного малононитрила, содержащего 0,01% хлористого водорода, в 3,75 л воды прибавляют 40%-ный раствор 5,68 моль формальдегида и 2,5 г β-аланина. Реакционную массу нагревают до 35—40°C, перемешивают 3,5 ч при этой температуре и оставляют стоять 24 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, 5 раз дистиллированной водой порциями по 600 мл, затем спиртом и сушат в вакууме. Получают 80% продукта с т. пл. 132—137°C.

Ацетальдегид образует 1,1,3,3-тетрациано-2-метилпропан, 1,1,3,3-тетрациано-2,4-диметилциклобутан [3], (3,5-диметил-2,2,4,4-тетрациано-1-циклогексил)малононитрил [467]. По-видимому, образование аддуктов Михаэля алкилиденмалононитрила и малононитрила (1,1,3,3-тетрациано-2-алкилпропанов) является общим свойством соединений этого класса. Поэтому для алкилиденмалононитрилов характерны реакции присоединения соединений с активной метиленовой группой, ди- и содимеризации.

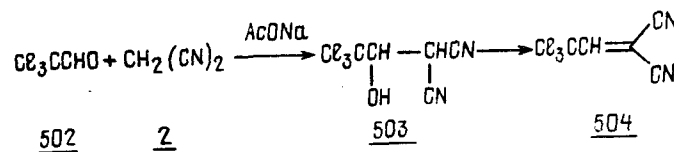
Роль основания сводится, в первую очередь, к отщеплению протона от малононитрила. Образующийся анион малононитрила (493) атакует электрофильный центр карбонильной группы, находящийся на атоме углерода карбонильного соединения (494). По-видимому, анион (495) в результате прототропии находится в равновесии с анионом (496). Последующее отщепление воды приводит к илиденпроизводному (497):



Предложенная схема подтверждается изучением кинетики реакции малононитрила с (+)-3-метилциклогексанонам (498) [468]. Конечный продукт — (—)-3-метилциклогексилidenмалононитрил (501) — выделен с 80—85%-ным выходом. Полученные данные согласуются с тем, что реакция протекает через интермедиаты (499) и (500):



В случае хлораля (502) удалось изолировать аддукт его с малононитрилом (503) и дегидратировать перегонкой в вакууме в 1,1-дициано-3,3,3-трихлор-1-пропен (504) [469]:



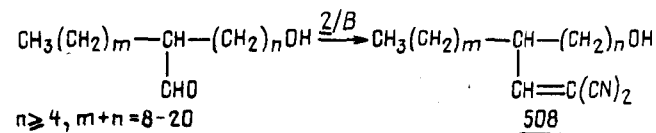
**1,1-Дициано-3,3,3-трихлор-1-пропен 504** [469]. К раствору 0,1 моль малононитрила в 30 мл абсолютного эфира, содержащего 0,3 г свежеперегнанного безводного ацетата натрия, при перемешивании прибавляют по каплям 0,1 моль хлораля 502. При этом протекает экзотермическая реакция. После

Таблица 14

Суммарная скорость и константы равновесия стадий гидролиза бензилиденмалонитрилов (262) при 20° С [473]

Параметры	Вода	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO		
		50%	60%	70%
$K_1^{H_2O}, M$	$\sim 1,29 \cdot 10^{-11}$	$\sim 2,92 \cdot 10^{-10}$	$\sim 7,90 \cdot 10^{-10}$	$\sim 9,50 \cdot 10^{-10}$
$K_1^{H_2O}, S^{-1}$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	—	—
$K_{-1}^{H}, M^{-1}$	$\sim 9,4 \cdot 10^6$	$\sim 3,5 \cdot 10^6$	—	—
$K_{1OH}^{H}, M^{-1}$	$\sim 1,29 \cdot 10^3$	$\sim 2,32 \cdot 10^6$	$\sim 3,70 \cdot 10^7$	$\sim 5,86 \cdot 10^8$
$K_{1OH}^{H}, M^{-1}$	$1,26 \cdot 10^2$	$1,00 \cdot 10^3$	$2,30 \cdot 10^3$	$6,75 \cdot 10^3$
$K_{-1}^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 9,77 \cdot 10^{-2}$	$\sim 4,31 \cdot 10^{-4}$	$\sim 6,22 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1,15 \cdot 10^{-5}$
$pK_a^{OH} (555)$	$\sim 8,89$	$\sim 7,71$	$\sim 7,55$	$\sim 7,42$
$K_2^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 6,2$	$\geq 1,04 \cdot 10^{-2}$	—	$\geq 1,0 \cdot 10^{-3}$
$K_{-2}^{OH}, M^{-1}S^{-1}$	$\sim 8,0 \cdot 10^5$	$\geq 1,6 \cdot 10^6$	—	$\geq 2,4 \cdot 10^7$
$K_2^{H}, M^{-1}S^{-1}$	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 2 \cdot 10^9$
$K_{-2}^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 2,6$	$\sim 3,9 \cdot 10^1$	$\sim 5,6 \cdot 10^1$	$\sim 7,6 \cdot 10^1$
$pK_a^{CH_2(CN)_2}$	11,39	10,21	10,05	9,92
$pK_a^{OH} (555)$	$\sim 11,1$	$\sim 13,0$	$\sim 13,8$	$\sim 14,7$
$K_3^{OH}, M^{-1}S^{-1}$	$\sim 2 \cdot 10^9$	$\sim 1,5 \cdot 10^9$	$\sim 1,5 \cdot 10^9$	$\sim 1,5 \cdot 10^9$
$K_{-3}^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 3,5 \cdot 10^6$	$\sim 2,0 \cdot 10^6$	$\sim 2 \cdot 10^6$	$\sim 1,2 \cdot 10^6$
$K_3^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 3,2 \cdot 10^{-1}$	$\sim 1 \cdot 10^{-3}$	$\sim 1,2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 8 \cdot 10^{-6}$
$K_{-3}^{H}, M^{-1}S^{-1}$	$\sim 4 \cdot 10^{10}$	$\sim 1 \cdot 10^{10}$	$\sim 0,75 \cdot 10^{10}$	$\sim 0,40 \cdot 10^{10}$
$pK_w$	14,00	15,90	16,67	17,79
$K_{34}^{H_2O}, M$	$\sim 0,33$	$\sim 6,9 \cdot 10^{-2}$	—	$\sim 3,25 \cdot 10^{-2}$
$K_{34}^{H_2O}, S^{-1}$	$\sim 1,0 \cdot 10^{-6}$	$\sim 1,05 \cdot 10^{-6}$	—	$\sim 4,76 \cdot 10^{-7}$
$K_{-34}^{O}, M^{-1}S^{-1}$	$3,0 \cdot 10^{-6}$	$1,52 \cdot 10^{-5}$	—	$\sim 1,46 \cdot 10^{-5}$
$K_4, M$	$2,1 \cdot 10^{-1}$	$\sim 4,3 \cdot 10^1$	$\sim 2,0 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$
$K_4, S^{-1}$	$\sim 3,3 \cdot 10^4$	$\sim 5,9 \cdot 10^5$	$\sim 1,6 \cdot 10^6$	$\sim 5,9 \cdot 10^6$
$K_{-4}, M^{-1}S^{-1}$	$\sim 1,5 \cdot 10^5$	$\sim 1,4 \cdot 10^4$	$7,9 \cdot 10^3$	$\sim 3,0 \cdot 10^3$

использован в реакциях полимеризации и сополимеризации [475]:



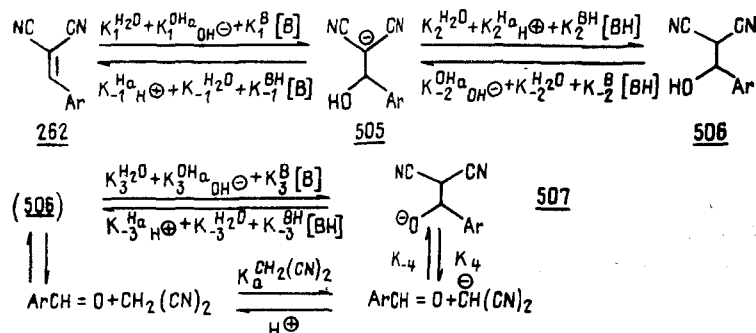
Конденсацией Кневенагеля легко получают замещенные бензилиденмалонитрилы [9, 476—482]. Синтезированные

получасового перемешивания при комнатной температуре реакционную массу разбавляют 50 мл абсолютного эфира и отфильтровывают ацетат натрия. Эфирный раствор упаривают и остаток с основным содержанием 3,3-дициано-1,1,1-трихлор-2-пропанола 503 перегоняют в вакууме водоструйного насоса. Получают 6,8 г (51%) продукта с т. кип. 118° С (5 мм рт. ст.). Повторно перегонянный продукт имеет т. пл. 38—40° С.

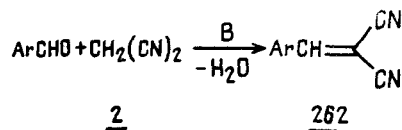
Следует отметить, что все стадии рассматриваемого процесса являются обратимыми, как реакции  $S_NV$  замещенных бензилиденмалонитрилов [3, 4, 21, 429, 470—473]. В реакции Кневенагеля используют основания (ацетат аммония, пиперидин, триэтиламин, аминокислоты, аминфенолы и др.). В случае циклических кетонов хорошие результаты дает применение катализаторов Праута (β-аланина) и Ленерта (смесь хлорида титана (IV) с пиридином в тетрагидрофуране). Подтверждением обратимости реакции является гидролиз бензилиденмалонитрилов до соответствующих ароматических альдегидов и малонитрила.

Известно, что в ряде случаев в добавлении катализаторов нет необходимости, как, например, при взаимодействии 4-хлорбензальдегида, 5-арилфурфуролов с малонитрилом, тем более, что основания вызывают побочные превращения фурфуролов.

Реакция бензилиденмалонитрилов с водой или гидроксидином не останавливается на стадии образования аддуктов (505), (506) и (507), а следует далее с образованием альдегидов и малонитрила или его аниона [473]:



бензилиденмалононитрилы 262 предложены в качестве пестицидов [480], ветеринарных препаратов [479]:



**Бензилиденмалононитрилы 262.** Общая методика. К раствору 0,01 моль ароматического альдегида в 25–50 мл этанола прибавляют 1–5 капель органического основания (диэтиламина, морфолина, пиперидина, триэтиламина) и смесь перемешивают после завершения экзотермической реакции 0,1–1 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, перекристаллизовывают и получают бензилиденмалононитрилы, данные о которых приведены в табл. 15.

Таблица 15

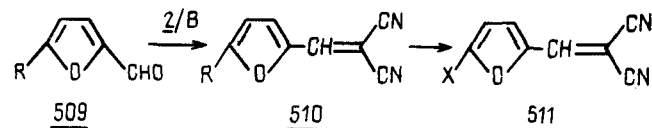
Замещенные бензилиденмалононитрилы (262)

Ar	Катализатор	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Пиперидин	82	114	[491]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Пиперидин	77	115	[491]
		—	114–117	[480]
4-НОСОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	β-Аланин	85	190	[491]
3-НО-6-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	β-Аланин	85	210	[491]
3-НОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Пиперидин	90	195	[491]
4-НОС <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	Пиперидин	87	180	[491]
2-С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> О	MgO	96	—	[490]
С <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	MgO	94	—	[490]
2,4,6-Трихлорпиримидин-5-метилеи	β-Аланин	76	160	[499]
4-С <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	трет-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ОК	98	—	[507]
1-Бензилпиразол-4-метилеи	Пиперидин	52	110	[495]
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	MgO	91	—	[490]
2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>		96	150–153	[480]
3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>		—	78–81	[480]
5-(С <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>		81	85	[484]

N-Замещенные 4-аминобензилиденмалононитрилы 262 (Ar = 4-R<sup>1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NR) являются дисперсными красителями, устойчивыми к свету и фиксации, которые синтетические материалы окрашивают в зеленовато-желтый цвет [481]. 3,4,5-Триметоксибензилиденмалононитрил 262 (Ar = 3,4,5-(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>) применен при получении триметоприма [478]. 2-Хлорбензилиденмалононитрил 262 (Ar = 2-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) — боевое отравляющее вещество раздражающего действия [5, 477]. Литература о его строении, физических методах исследования, гидролизе, токсичности, фармакологии, метаболизме подробно приведена в обзорах [5, 8].

Аналогично получены илиденпроизводные из альдегидов нафта[2,3-α]азуленов и малононитрила [483].

В последнее время все большее внимание к себе привлекают 2-фурфурилиденмалононитрилы и его замещенные (510), (511) [484–491]. Их получают по реакции Кневенагеля из фурфуролов (509) и малононитрила, а также модификацией имеющихся заместителей в фурановом ядре:



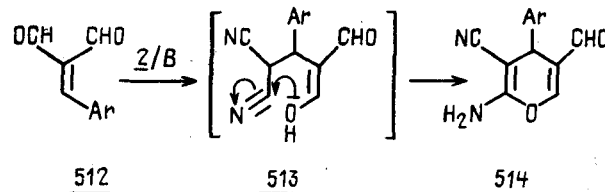
R = H, Cl, Br, I, Alk, Ar, Alk O, Ar O, Alk S, Ar S, NO<sub>2</sub>;  
X = H, NH<sub>2</sub>, 1-пиридило, 1-хинуклидо

В случае незамещенного фурфурола используют слабые основания в качестве каталитических агентов в очень небольших количествах (следы морфолина, пиперидина). Применяя оксид магния (II) фурфурилиден- 510 (R=H) и 5-фенилфурфуриленмалононитрилы 510 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) получены с выходами 96 и 94%, соответственно [490]. В случае 5-арил- и 5-арилтиозамещенных фурфуролов можно применять в качестве катализаторов этилат натрия в спирте [484].

Аналогично по реакции Кневенагеля получены илиденмалонитрилы в рядах пирирола [492, 493], бензо[α]тиофена [494], пиразола [495], имидазола [496], тиазола [497], хинолина [498], пиримидина [499], пиразина [500], карбазола [501], 1,2,3,4-тетрагидрохинолина [502], 2-формилметилентиопирана [503].

Диальдегиды в реакции с малононитрилом дают дилиденпроизводные: 1,1,5,5-тетрациано-3-дифенилметилеи-1,4-пентадиен [504], транс, транс-1,4-бис[(1,2-дифтор-4,4-дициано-1,3-бутадиен-1-ил)]бензол [505].

Интересно протекает взаимодействие арилметилемалонных диальдегидов (512) с малононитрилом. Предполагается, что присоединение в первой стадии малононитрила происходит в положениях 1,4. При этом возникает структура (513), удобная для циклизации в 2-амино-4-арил-3-циано-4Н-пиран-5-карбальдегиды (514) [506]:



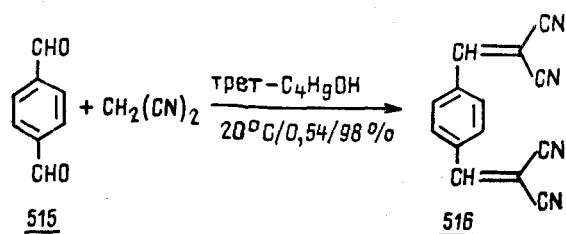
**2-Амино-4-арил-3-циано-4Н-пиран-5-карбальдегиды 514** [506]. Общая методика. 2 ммоль арилметилмалонового альдегида 512 растворяют в 4 мл трет-бутилового спирта и прибавляют 2,2 ммоль малонитрила и затем — следовые количества триэтиламина. Реакционную смесь оставляют на ночь, растворитель упаривают и дважды отгоняют с бензолом. Остаток растворяют в дихлорметане и фильтруют через силикагель. Растворитель упаривают и остаток перекристаллизовывают из смеси этилацетата и гексана. Синтезированные продукты приведены в табл. 16.

Таблица 16

2-Амино-5-формил-4-арил-3-циано-4Н-пираны (514) [506]

Аг	Выход, %	T <sub>пл.</sub> °C
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	168—169
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42	180,5—186,5
3-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	49	177,5—180,5
Cl <sub>2</sub> C=CHCH=CH	39	185—188

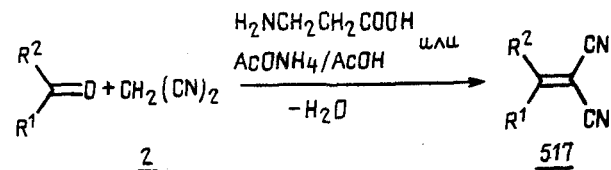
Терефталевый диальдегид (515) превращен в ди-1,4-[(2,2-дициановинил)бензол (516) [507]:



Аналогично получен ди-1,3-[(2,2-дициановинил)бензол. Синтезированные дилиденпроизводные малонитрила являются хорошими акцепторами при переносе электронов [507].

В соответствии с общими закономерностями кетоны реагируют с малонитрилом медленнее. Слабо реагируют жирноароматические кетоны и ещё хуже — ароматические кетоны. На характер взаимодействия сильно влияют пространственные факторы. Учитывая сказанное, в каждом конкретном случае выбирают растворитель, катализатор и условия синтеза.

В случае достаточно реакционноспособных кетонов хорошо результаты даёт метод с азеотропной отгонкой воды, чаще всего с бензолом. Таким путём с высокими выходами получены алкилиден- и циклоалкилиденмалонитрилы (517) [3—5, 9, 474, 508—519].



При более продолжительной азеотропной отгонке воды получен 1,1-дициано-2-фенил-1-пропен с 90%-ным выходом [511].

Отдельные представители илиденмалонитрилов, синтезированных по этому методу, представлены в табл. 17.

Таблица 17

Илиденмалонитрилы (517)				
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	T <sub>пл.</sub> °C или т. кип., °C/мм рт. ст.	Ссылка
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	92	100—102/16	[508]
		58	108/23	[515]
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	69	82/4	[515]
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	90	150/19	[510]
		68	92/5	[515]
CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	72	115/5	[515]
	(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	—	85—90/1—0,7	[509]
		67	125/5	[515]
		92	147—150/15	[508]
		84	96—97/4	[513]
CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub>	57	64—65*	[513]
	Цикло-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	90	93—94	[511]
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>			

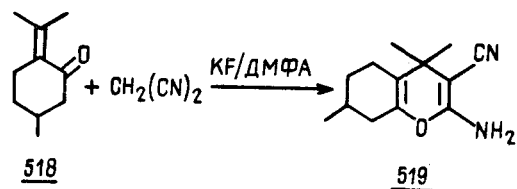
\* Из C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH—H<sub>2</sub>O, не выше 60 °C.

**1,1-Дициано-2-метил-1-пропен 517** (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) [508]. Смесь 49,5 г (0,75 моль) малонитрила, 52,2 г (0,9 моль) ацетона, 0,5 г β-аланина, 10 мл уксусной кислоты и 140 мл бензола нагревают с насадкой Дина—Старка, пока не выделится 16 мл воды, на что требуется 1,5 ч. К реакционной смеси добавляют 35 мл бензола и промывают последовательно несколько раз водой и насыщенным раствором хлорида натрия порциями по 75 мл. Бензольный слой сушат над безводным сульфатом натрия, растворитель отгоняют и остаток перегоняют в вакууме. Получают 71 г (92%) продукта с т. кип. 100—102° C (16 мм рт. ст.).

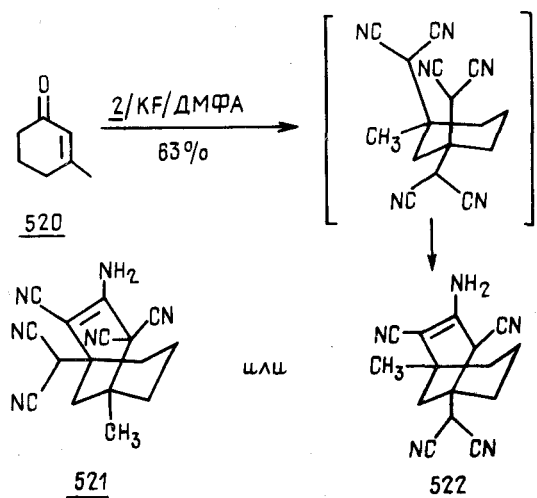
**1,1-Дициано-2-фенил-1-пропен 517** (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [511]. К смеси 60 г (0,5 моль) ацетофенона, 33 г (0,5 моль) малонитрила в 200 мл бензола прибавляют 4 г (0,057 моль) ацетата аммония и 12 мл ледяной уксусной кислоты. Реакционную смесь нагревают при перемешивании с насадкой Дина—Старка, пока не выделится 14 мл воды. Бензол упаривают и остаток перекристаллизовывают из 50%-ного спирта. Получают 75 г (90%) продукта в виде светло-желтых призм с т. пл. 93—94° C.

По-разному взаимодействуют с малонитрилом непредельные кетоны. Несопреженные соединения дают илиденмалонитрилы обычным образом по реакции Кневенегеля. Сопреженные непредельные кетоны с малонитрилом образуют замещенные 2-амино-4Н-пиранов [338, 339, 520]. Так, из пулегона

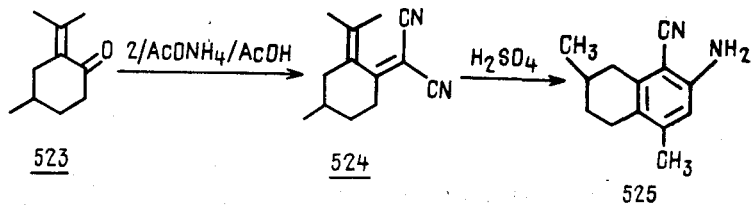
(518) и малононитрила в присутствии фторида калия получен 2-амино-4,4,7-триметил-3-циано-4Н-5,6,7,8-тетрагидробензо[b]-пиран (519) [338, 520]:



В этих условиях 1-метил-1-циклогексен-3-он (520) реагирует с тремя молями малононитрила с образованием бициклического [3.3.1]нона (521) или (522) — продукта циклизации по Торн

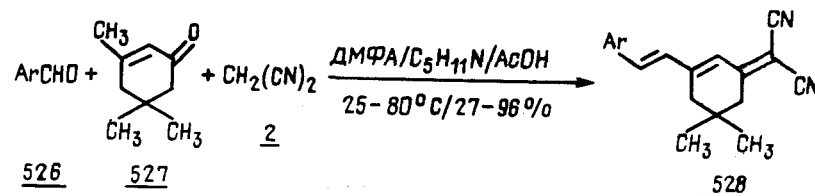


2-Изопропилиден-4-метил-1-циклогексанон (523) — изомер пулегона (518) — образует илиденпроизводное (524), циклизующееся под действием серной кислоты в 2-амино-4,7-диметил-1-циано-5,6,7,8-тетрагидронафталин (525) [522]:

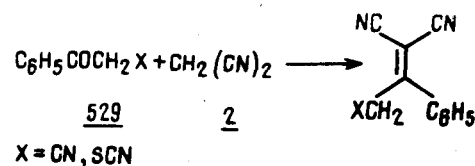


Аналогичные превращения осуществлены с 2-метил-2-пентен-4-оном [522].

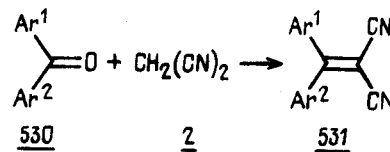
Представляет интерес трехкомпонентная конденсация альдегидов (526), 1,5,5-триметил-1-циклогексен-3-она (527) и малононитрила, приводящая к 5,5-диметил-3-цианометилен-1-стирил-1-циклогексенам (528) [523]:



Фенацилцианиды и фенацилродиниды (529) также введены в реакцию Кневенагеля [524—527]:



Диарилкетоны (530) с малононитрилом реагируют труднее [528, 529]:



Так, из бензофенона 530 ( $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ) после 48-часового нагревания с насадкой Дина-Старка получают 68% 1,1-дифенил-2,2-дицианоэтилена 531 ( $\text{Ar}^1 = \text{Ar}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$ ).

1,1-Диарил-2,2-дицианоэтилены 531 [528]. Общая методика. Смесь 0,5 моль кетона 530, 0,6 моль малононитрила, 4 г безводного ацетата аммония, 12 мл ледяной уксусной кислоты и 150 мл бензола нагревают с насадкой Дина-Старка 4—12 ч (пространственно затрудненные кетоны нагревают дольше, при этом требуется в 2—8 раз больше катализатора). Бензольный раствор промывают водой, сушат над безводным сульфатом натрия, бензол отгоняют и получают продукты, представленные в табл. 18.

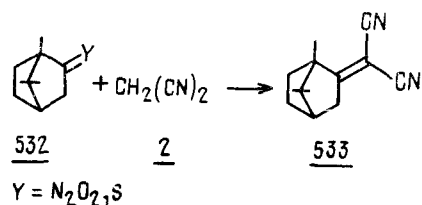
Пространственно затрудненные кетоны, как, например, камфора, фенхон, не реагируют с малононитрилом в условиях реакции Кневенагеля. Однако эти ограничения можно преодолеть, используя пернитрозопроизводные терпеноидных кетонов [530], кстазины [531], тиокетоны [43, 44, 531—533]. Так, из (+)-перни-

Таблица 18

## 1,1-Диарил-2,2-дицианоэтилены (531) [5]

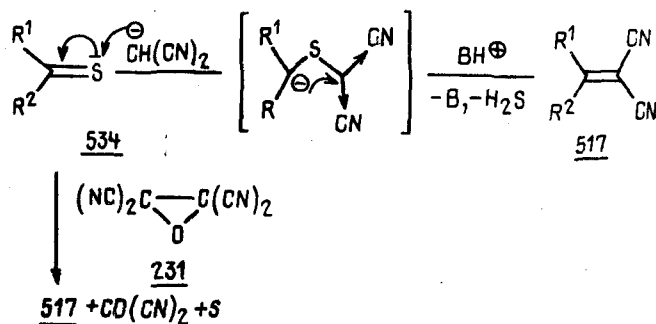
Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	T <sub>пл.</sub> , °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	139—140
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	36	114—116
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	126—127
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3,4-(OCH <sub>2</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	61	126—127
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1-Нафтил	53	102—103
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	54	167—168
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	45	140—141
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> SC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	88	142—143
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	3,4-(CH <sub>3</sub> O) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	78	127—129

трозокамфоры или тиокамфоры (532) получен Δ<sup>2,α</sup>-борнанмалонитрил (533) соответственно с выходами 85 и 50%:

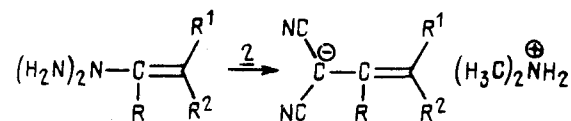


Δ<sup>2,α</sup>-Борнанмалонитрил 533 [530]. К раствору 3,9 г (0,02 моль) (+)-пернитрозокамфоры 532, 1,5 г (0,027 моль) малонитрила в 10 мл абсолютного спирта прибавляют 0,5 мл пиперидина. После прекращения спонтанной экзотермической реакции и выделения газа, смесь непродолжительное время нагревают на водяной бане. После охлаждения выделившийся продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из спирта. Получают 3,22 г (85%) продукта с т. пл. 116—117° C.

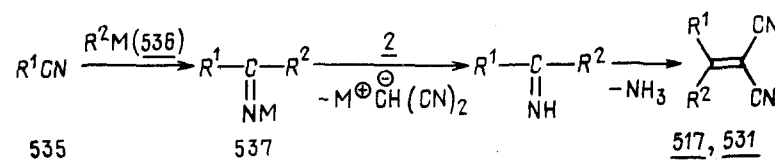
Взаимодействие тиокетон (534) с малонитрилом [43, 44, 531—534] или окисью тетрацианоэтилена [531] приводит к образованию илиденпроизводных (517). Предполагается, что атака анионом малонитрила тиокарбонильной группы следует по атому серы [534]:



Основания Шиффа [535], енамины [536—540], диалкилиммониевые соли [541, 542] образуют подобно карбонильным соединениям производные илиденмалонитрилов:

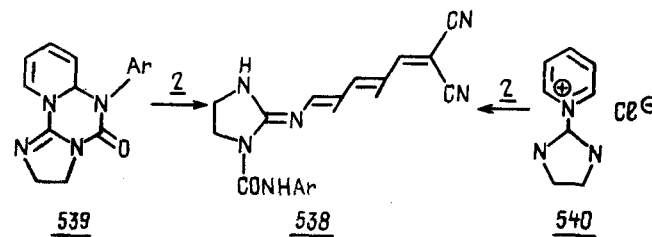


Кетимины предложены в синтезе илиденмалонитрилов (металлкетиминовая конденсация) [5, 9, 543]. Реакция основана на первоначальном действии металлоорганических соединений (536), таких как реактивы Гриньяра, литийорганические соединения, на алифатические или ароматические нитрилы (535). Образующиеся металлкетимины (537) взаимодействуют с двумя молями малонитрила и дают соответствующие илиденмалонитрилы 517, 531:

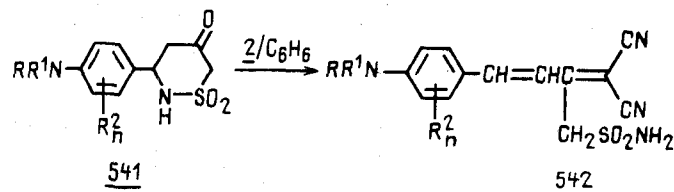


1,1-Дициано-4-метил-2-фенил-1-бутен 517 (R<sup>1</sup>=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [9, 543]. К раствору 1,75 г (25 ммоль) изобутиронитрила 535 (R<sup>1</sup>=изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>) в сухом эфире прибавляют по каплям эфирный раствор фенолмагний-бромид 536 (R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, M=MgBr), полученный in situ из 3,9 г (25 ммоль) бромбензола. После 30 мин перемешивания к смеси медленно при перемешивании прибавляют раствор 3,3 г (50 ммоль) малонитрила в 50 мл сухого эфира. Выделившийся осадок растворяют прибавлением достаточного количества 10%-ной соляной кислоты. Эфирный слой промывают водой и сушат над безводным сульфатом магния. Эфир упаривают и остаток перекристаллизовывают из этанола. Получают 3,6 г (75%) продукта с т. пл. 56—57,5° C в виде желтых кристаллов. Полученные этим методом 1,1-диарил-2,2-дицианоэтилены 531 приведены в табл. 18.

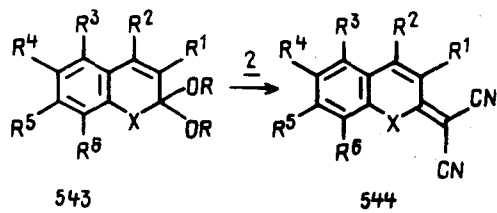
Представляет интерес синтез 1,1-дициано-6-амино-1,3,5-гексатриенов (538), основанный на раскрытии пиридинового ядра соединений (539) и (540) под действием малонитрила [544]:



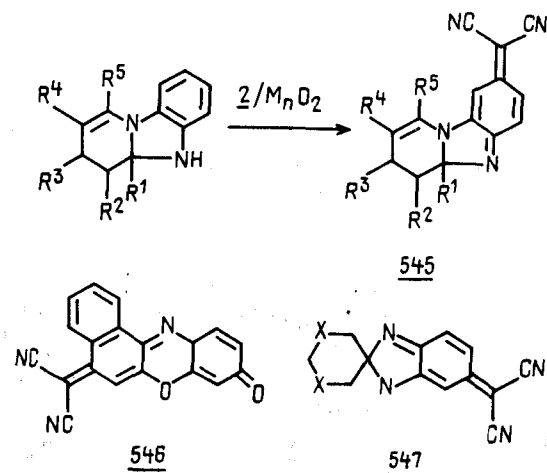
Конденсация 1,1-диоксида 1,2-тиазин-5-она (541) с малонитрилом сопровождается раскрытием кольца и образованием илиденмалонитрилов (542), пригодных в качестве красителей, сенсibilizаторов в электрофотографических копировальных материалах, а также для получения печатных форм [545]:



Циклические ацетали (543) превращены в илиденпроизводные гетероциклов (544) [546]:

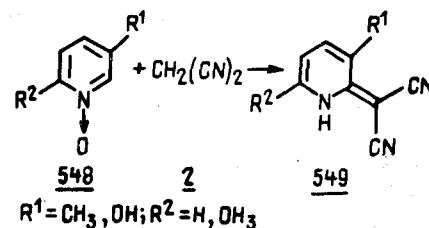


Недавно предложен новый метод получения производных 4a,9-диаза-1,2,4a,9a-тетрагидрофлуоренов 545, бензо[а]феноксазин-9-она (546), дигидробензимидазол-2-спироциклогексана и 2-спиро-5'-дитиана-1',3' (547), содержащих фрагмент хинонилина, окислительным сочетанием азотсодержащих гетероциклов с малонитрилом. При этом происходит селективное замещение атома водорода в положениях 5 и 6 ароматического фрагмента ф субстрата на остаток С-нуклеофила [547, 548]:

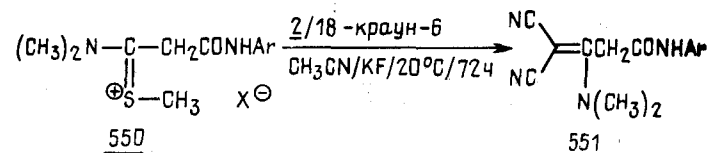


3,5-Дигидро-2Н-бензимидазол-2-спироциклогексан 547 (X = =CH<sub>2</sub>) получен реакцией 2Н-бензимидазола с бензилиденмалонитрилами 262 [549].

К рассматриваемым реакциям можно отнести взаимодействие пиридин-1-оксидов (548) с малонитрилом, приводящее к образованию замещенных 2-пиридинилиденмалонитрилов (549) [550, 551]:

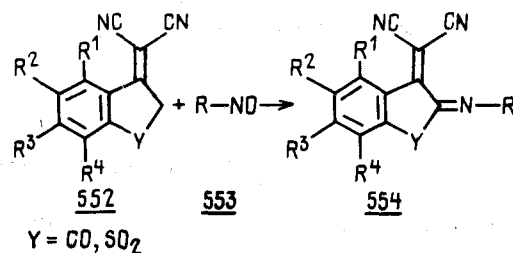


Кетен-S,N-ацетали (550) также применены в синтезе илиденпроизводных (551) [552]:



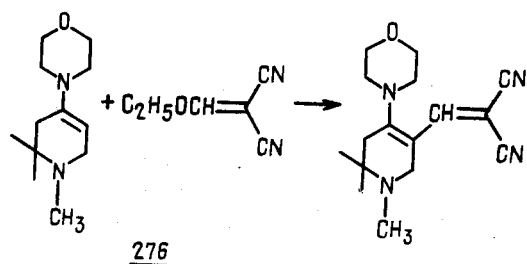
Известны реакции, приводящие к получению производных илиденмалонитрилов, основанные на введении новых функций в молекулы соединений, содержащих дицианометиленовый фрагмент в готовом виде, например, конденсация дицианометилен-4Н-пиранов [553], 1-инданона [554], тионафтен-1,1-диоксида [555], содержащих активную метиленовую группу, с альдегидами и продуктами реакции Кневенагеля.

Конденсацией 3-дицианометиленпроизводных 1-инданона и тионафтен-1,1-диоксида (552) с 4-нитрозодиакиланилинами, 5-нитрозотиазолинами, хинолинами и нитрозофталинидами (553) можно получить соединения (554), способные к высокому поглощению и отражению полупроводникового лазерного излучения, обладающие высокой свето- и термостойкостью и предложенные в качестве лазерных красителей [556]:

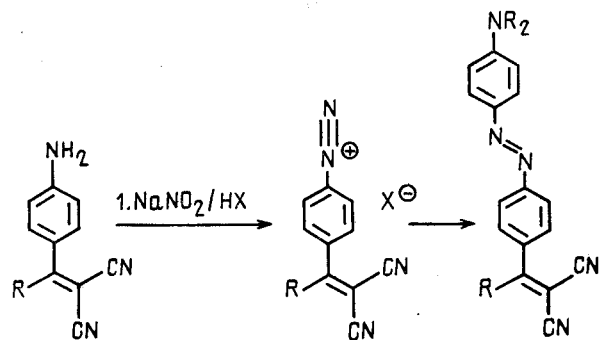




Дициановинилирование можно осуществлять этоксиметилен-малонитрилом 276 [557]:

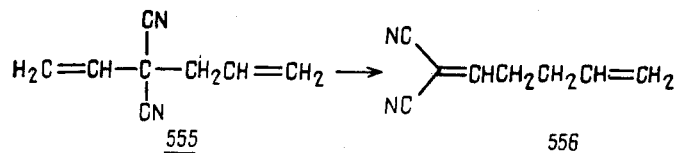


Для достижения этой цели предложено сочетание солей 4-дициановинилдiazония с диалканилинами [558]:



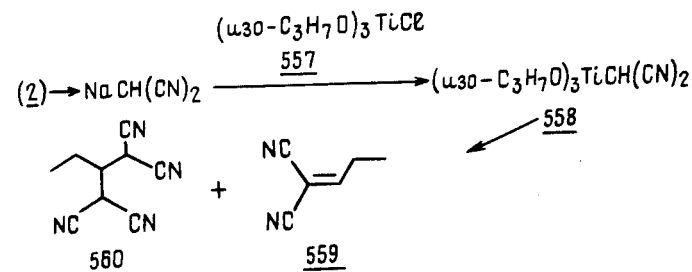
Для получения 5-замещенных фурфурилиденмалонитрилов 510, 511 используют замещение атома галогена (брома) на различные нуклеофилы [484, 486—488, 491, 559] или модификацию имеющегося заместителя [485, 489].

Как вытекает из данных квантовомеханических расчетов, перегруппировка Коупа 3,3-дициано-1,5-гексадиена (555) в 1,1-дициано-1,5-гексадиен (556) происходит предпочтительно по синхронному перициклическому механизму, включающему переходное состояние — перициклическое ароматическое состояние [560]:

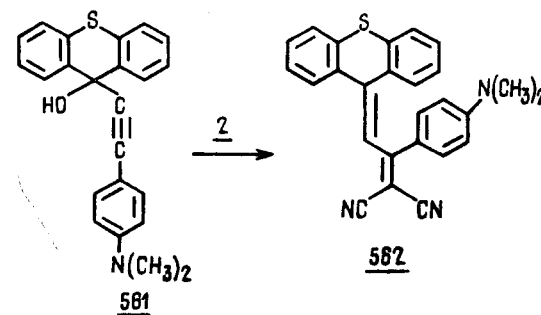


Вызывает интерес реакция Кневенагеля, осуществляемая под действием соединений титана. Так, на основе малонитрила и хлортриизопропилоксититана (557) через соответствующий ди-

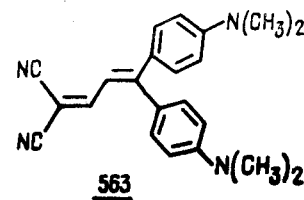
цианометилид триизопропилоксититана (558) получен 1,1-дициано-1-бутен (559) в смеси с его аддуктом с малонитрилом и 1,1,3,3-тетрациано-2-этилпропаном (560) с выходами соответственно 75 и 10% [561]:



Ацетиленовые спирты (561) применяются для получения 1,1-дицианобутадиенов (562) [562]:



Аналогично получен 1,1-бис(4-диметиламинофенил)-4,4-дициано-1,3-бутадиен (563) [562]:



1,1-Бис-(4-диметиламинофенил)-4,4-дициано-1,3-бутадиен 563 [562]. Раствор 0,11 г (0,37 ммоль) ацетиленил-бис-(4-диметиламинофенил)карбинола в 20 мл этанола смешивают с 0,11 г (1,67 ммоль) малонитрила в 20 мл этанола. Окрашивание раствора сразу изменяется от светло-желтого до глубокого-красного. Раствор нагревают до кипения в течение 2 ч, после охлаждения до комнатной температуры концентрируют в вакууме и образующееся красное масло хроматографируют на силикагеле (10 г) смесью хлороформа и эфира в качестве элюента. Получают 0,11 г (85%) продукта с т. пл. 136—137°С в виде темно-красных кристаллов.

К рассматриваемому типу превращений можно отнести взаимодействия дицианометиленпиридинов (564) с малеиновым ангидридом и имидом (565) в условиях реакции Дильса—Альдера [563, 564]. Аддукты (566) ( $X=COR$ ) по Торпу далее циклизуются в присутствии триэтиламина в замещенные 2-азатрицикло[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]ундеканы (567) (табл. 19):

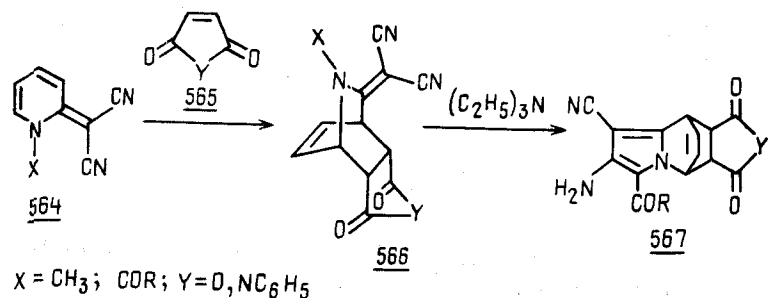
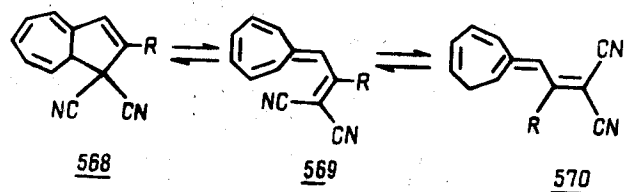


Таблица 19

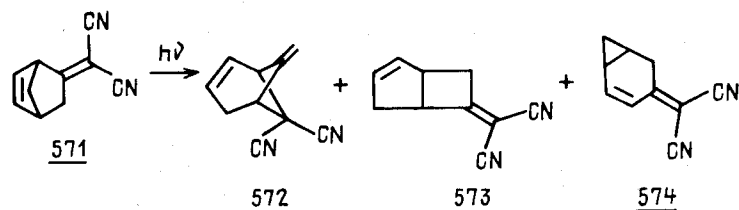
2-Азатрицикло[5.2.2.0<sup>2,6</sup>]ундеканы (567,  
 $Y = NC_6H_5$ ) [564]

R	Выход, %	Т. пл., °C
CH <sub>3</sub>	90	197—199
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	198—201
CH <sub>3</sub> O	80	206—208
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	84	174—176

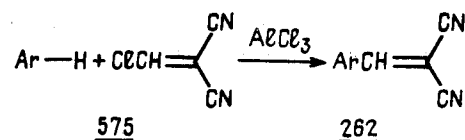
Известны фотохимические реакции получения илиденпроизводных малонитрила. Так, превращение азулена (568) в тропилиденпроизводные (569), (570) происходит при облучении как фотохромная реакция. Обратная реакция 569, 570 в азулен 568 является термохромной и проходит при нагревании. Причем эта изомеризация определяется стерическими факторами: чем они выше, тем медленнее реакция [565]:



Фотохимическое превращение 5-дицианометиленбицикло[2,2,1]-2-гептена (571) приводит к образованию смеси продуктов (572)—(574) [566]:



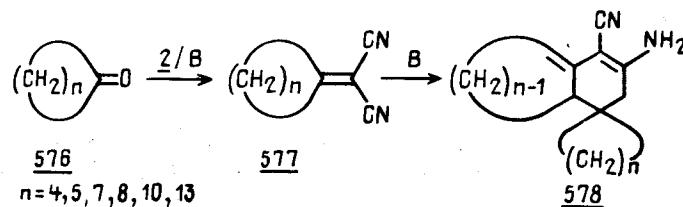
Арилиденмалонитрилы 262 получены по реакции Фриделя-Крафтса 2,2-дициановинилированием ароматических углеводородов 1,1-дициано-2-хлорэтиленом (575) [567]:



Нужно также отметить, что илиденпроизводные 262 могут быть использованы в синтезе альдегидов [567]. Кроме того, дицианометиленовая группа предложена в качестве защитной функции альдегидов, например, в ряду пирролов, поскольку она устойчива к действию кислот, окислителей, восстановителей и может быть снята основным гидролизом [492].

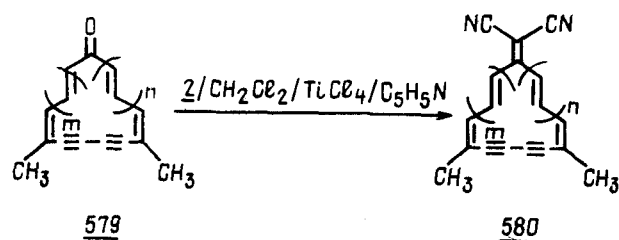
Смешанные алкилгетарилкетоны вступают в реакцию Кневенагеля обычным путем и образуют 1,1-дициано-2-гетарилэтилены [517, 568].

Циклические кетоны (576), в том числе и гетероциклического ряда, в реакции Кневенагеля с малонитрилом образуют соответствующие илиденмалонитрилы. Циклоалкилиденмалонитрилы (577) получают по методикам, приведенным выше для алкилиденмалонитрилов 517 [5, 9, 508—511, 515, 569—572], представленных в табл. 17. При этом отмечается, что получающиеся илиденпроизводные 577 легко димеризуются в соединения (578) [508—511, 515]:

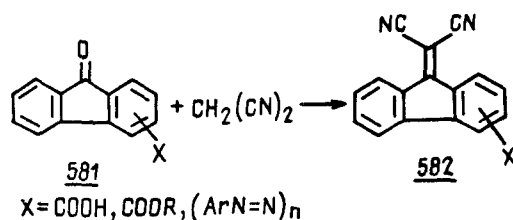


Катализатор Ленерта использован в синтезе дицианометилтетрагидротридека-, пентадека-, гептадека- и нонадекану-

ленов (580) из кетонов (579) и малононитрила [573]:

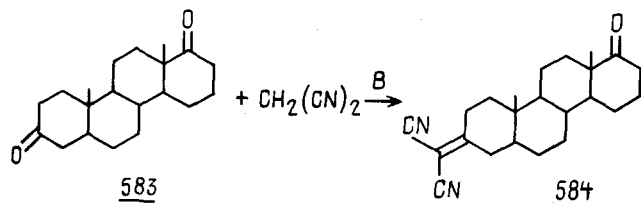


На основе замещенных флуоренонов (581) получены вещества (582), пригодные в качестве поверхностно-активных веществ [574], переносчика заряда [575, 576] в электрофотографических материалах [577]:

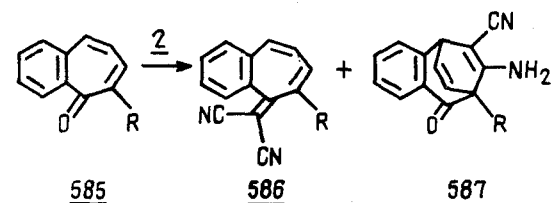


Реакции полициклических кетонов с малононитрилом обобщены в обзоре [4].

Показано, что в случае 3,17-андростандиона (583) наиболее активной по отношению к малононитрилу является кетогруппа, находящаяся в положении 3, что и приводит к 3-илиденпроизводному (584) [578]:

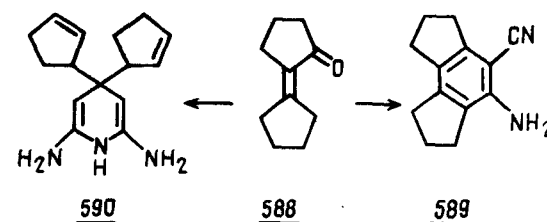


Во многих случаях продукты реакции Кневенагеля, содержащие в положениях 1, 4 или 5 нуклеофильную группу ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{SeH}$  и др.), образуют при циклизации полициклические соединения. Так, взаимодействием 2,3-бензотропона некоторых его замещенных (585) с малононитрилом получены 2,3-бензотропилиденмалононитрилы (586) и 7-амино-6-циано-3,4-бензобикло-3,2,2-3,6,8-нонтриен-2-оны (587) [579]:

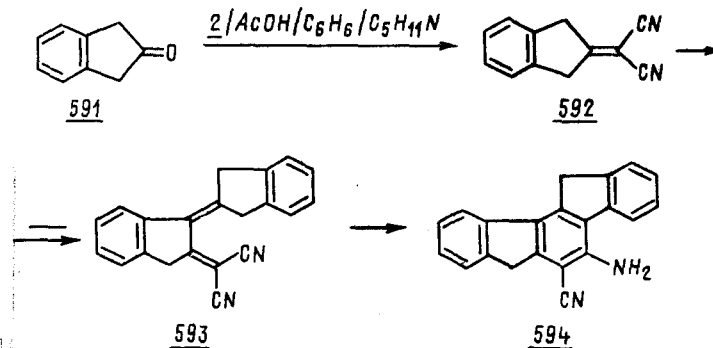


Однако выходы продуктов 586 ( $\text{R}=\text{H}$ ), 587 ( $\text{R}=\text{H}$ ) и 586 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ), 587 ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) низкие.

2-Циклопентилиден-1-циклопентанон (588) реагирует с малононитрилом с образованием 5-амино-4-цианоиндацена (589) или 2,6-диамино-3,5-дициано-4,4-ди(2-циклопен-1-ил)-1,4-дигидропиридина (590) в зависимости от соотношения реагентов: 1 : 1 в первом случае и 1 : 2 во втором [580]:

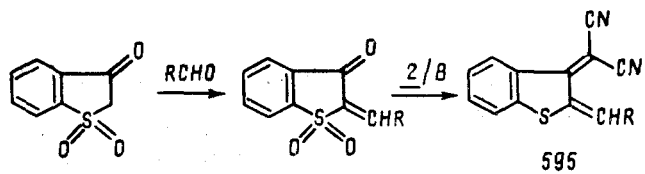


По-видимому, 2-инданон (591) и малононитрил взаимодействуют через соответствующие продукты конденсации по Кневенагелю (592), (593) с образованием 5-амино-6-цианоиндено-[2,1-*a*]флуорена (594) [581]:



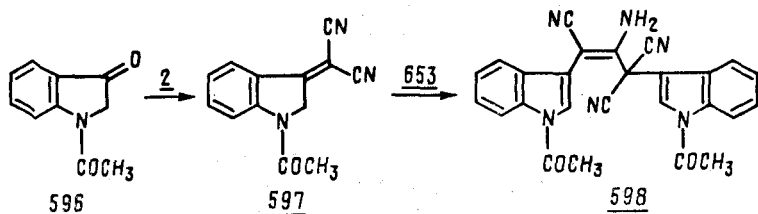
В аналогичных условиях реагируют с малононитрилом 2-бензилиденциклопентанон [582] и 2-(фенилкарбамоил)-циклопентанон [583]. Второй продукт реакции Кневенагеля циклизуется в 2-амино-4-оксо-3-фенил-1-циано-3,4,6,7-тетрагидро-1H-циклопента[с]пиридин.

Широко исследованы в реакции Кневенагеля кетоны гетероциклического ряда. Таким путем синтезированы яркие глубокоокрашенные дисперсные полиметиновые красители (595) [584]:

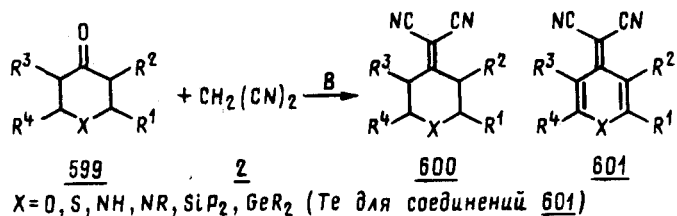


Илиденпроизводные пиррола предложены в качестве красителей для гидрофобных волокон [585].

1-Ацетил-3-оксиндол (596) с малонитрилом при нагревании в бензоле образует димер (598) продукта реакции Кневенагеля (597) [586]:

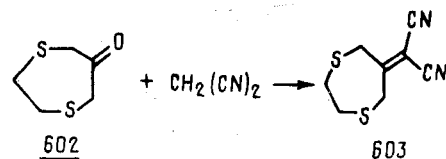


Производные 4-пиранонов, тиопиранонов, пиперидинов, силанов и других гетероциклов как и их пергидроаналоги (599) образуют нормальные продукты реакции Кневенагеля (600), (601) [446, 587—591]. Однако стерическая доступность карбонила должна быть высокой:

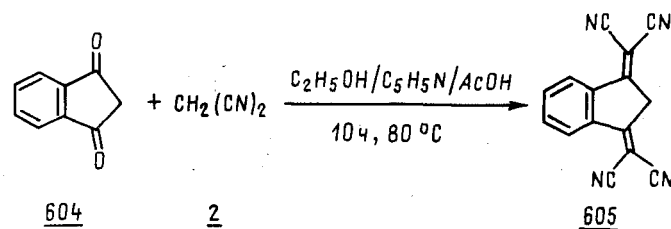


Этим путем осуществлен синтез и их конденсированных систем [592—594].

Из дитиенила (602) и малонитрила 2 с азеотропной отгонкой воды получен также 1,4-дитиенил-6-илиденмалонитрил (603) [595]:

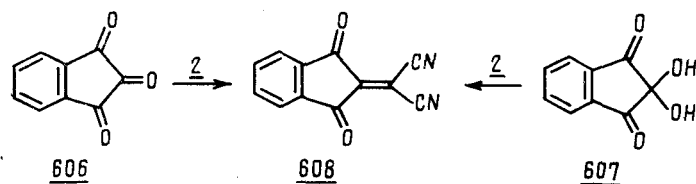


Хорошо изучены реакции циклических поликарбонильных соединений с малонитрилом [4]. Замещенные 1,3-индандионы (604) в реакции Кневенагеля образуют диилиденпроизводные малонитрила (605), являющиеся полупродуктами красителей [596]:

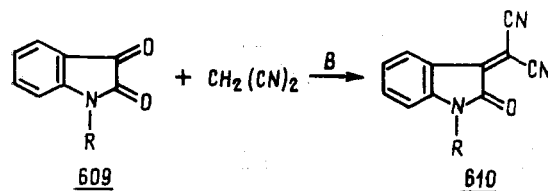


1,2-Аценафтендионы использованы в синтезе различных полициклических соединений [4, 597].

1,2,3-Индантрион (606) и нингидрин (607) по многочисленным данным в условиях реакции Кневенагеля дают 1,3-индандион-2-илиденмалонитрил (608) [4, 598]:

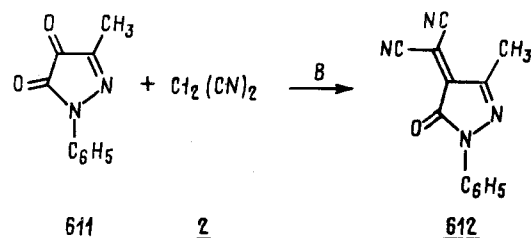


В реакцию Кневенагеля вводятся дикетоны гетероциклического ряда. Так, изатинны (609) конденсируются с малонитрилом и образуют соответствующие илиденмалонитрилы (610) [599—602]:

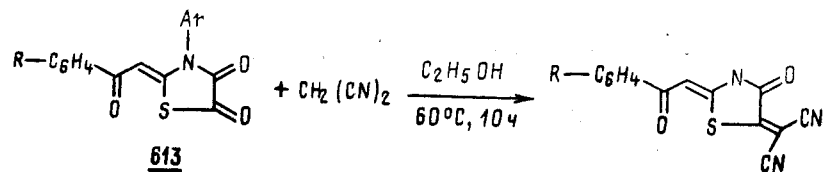


Хромофорные свойства синтезированных соединений обусловлены внутримолекулярным переносом заряда [602].

Аналогично с метилеактивными нитрилами реагирует тионафтен-2,3-дион [603]. В случае пиразолиндииона (611) получен пиразолинилиденмалсонитрил (612) [604]:



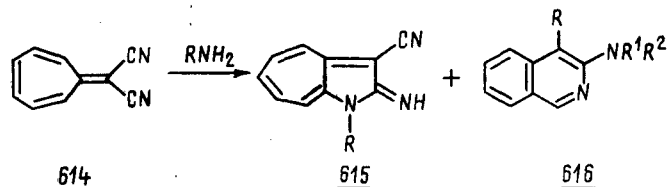
При конденсации тиазолин-4,5-диона (613) с малононитрилом доказана важная роль внутримолекулярного взаимодействия между атомами серы и кислорода ароматической группы для активации карбонильной группы кольца, соседней с атомом серы [605]:



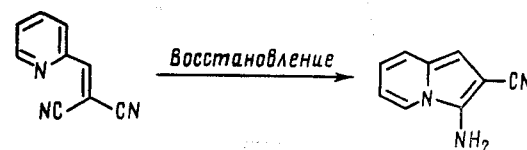
#### 4.2. Реакции илиденмалонитрилов

Илиденпроизводные халонитрилов вступают в многочисленные реакции, что объясняется наличием в их составе нескольких реакционных центров. Для них характерны реакции, протекающие по одной или обоим нитрильным группам, при соединении двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ , а также реакции, протекающие одновременно по указанным группам, в том числе, сопровождающиеся замыканием цикла.

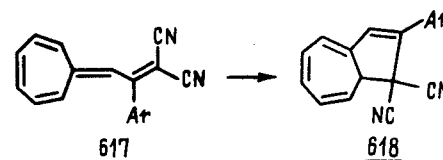
Гептафульбен (614) взаимодействует с аминами в присутствии ацетата меди (II) с образованием циклогептапиirroла (615) и (или) изохинолина (616) [606]:



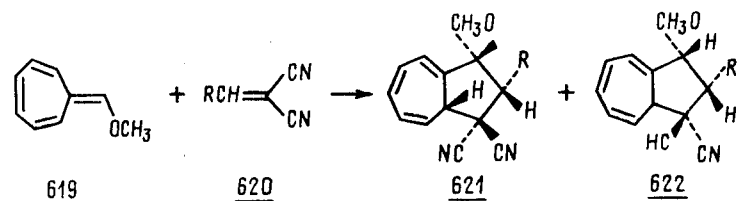
2-(2,2-Дициановинил)пиридин при восстановлении замыкает пиррольное ядро и дает производные 3-амино-2-цианоиндолизинов [607]:



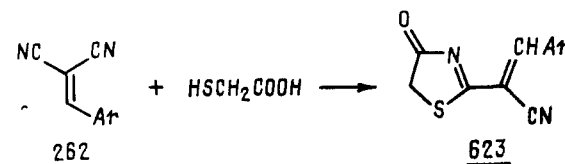
3,3-Дицианоаллилидентропилиден (617) превращен в дигидроазулен (618) [608]:



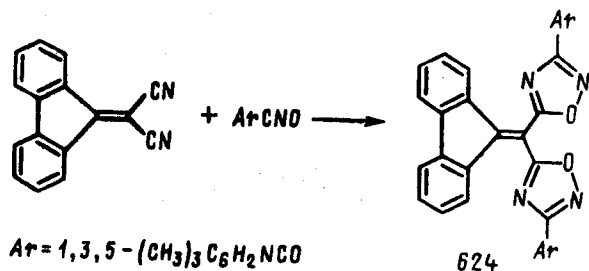
Изомерные гидрированные азулены (621) и (622) получены реакцией метоксиметилентропилидена (619) с илиденмалонитрилами (620) [609]:



В качестве примеров реакций, протекающих по нитрильной группе, может служить синтез пиразолов, тиазолов, оксадиазолов и других. Так, при взаимодействии арилиденмалонитрилов 262 с тиогликолевой кислотой получены 2-(2-арил-1-циановинил)-2-тиазолин-4-оны (623) [610]:

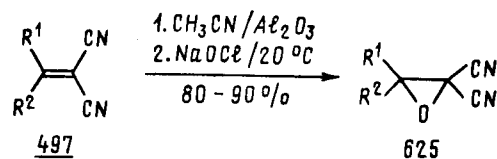


Арилизоцианаты реагируют по обоим нитрильным группам. Это приводит к бис(3-арил-1,2,4-оксадиазол-5-ил)метилефлуоренам (624) [611]:

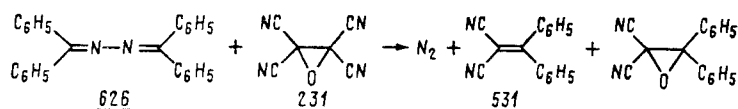


С гидразином получены замещенные 2,5-диаминопиразолов (**624**) [446, 612].

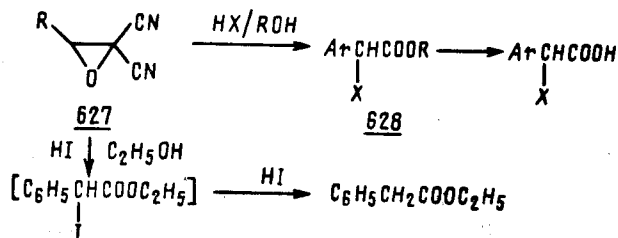
При окислении илиденмалонитрилов синтезируют соответствующие эпоксиды [21, 516, 613]. В качестве окислителей используют перекись водорода, надкарбоновые кислоты, гидроперекиси, гипохлорит натрия и др. Таким путем получены эпоксиды (**625**) [613]:



Отмечено «переепоксидирование» окиси тетрацианоэтилена **231** под действием кетазина (**626**) [531]:



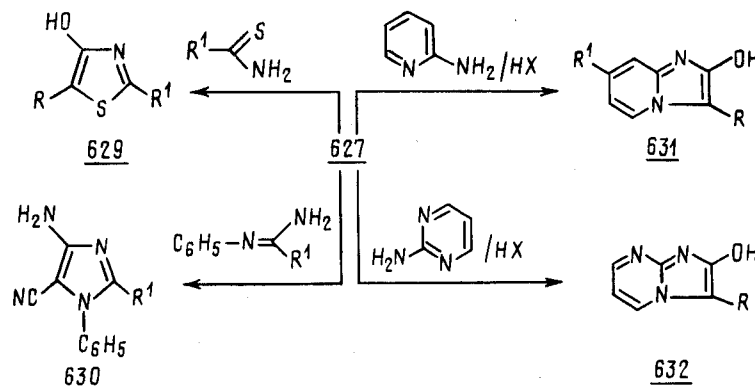
1,1-Дицианоэпоксиды (**627**) применены в синтезе арилукус-ных кислот и их эфиров (**628**) [516]. Реакция легко протекает в присутствии галогеноводородных кислот:



1-(4-Хлорфенил)-2,2-дицианоэпоксид **627** (R=4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) [517]. 20 г (0,1 моль) 1,1-Дициано-1-(4-хлорфенил)этилена растворяют в 100 мл ацетонитрила и доводят pH раствора до 5—6 добавлением 2 н. серной кислоты. К смеси прибавляют 200 мл 2,5 н. раствора гипохлорита натрия в воде

порциями по 5 мл при комнатной температуре и энергичном перемешивании, поддерживая pH при значении 5—6 прибавлением 2 н. серной кислоты, на что требуется 20 мл 2 н. серной кислоты. Смесь перемешивают еще 30 мин и разбавляют водой до объема смеси 1 л. Продукт отфильтровывают, промывают водой. Получают 98% продукта с т. пл. 128—129° С.

На основе эпоксидов **627** получены тиазолы (**629**), имидазолы (**630**), имидазо[1,2-а]пиридины (**631**), пиримидины (**632**) и другие гетероциклические соединения [614]:



О синтезе циклопропанов **265** из арилиденмалонитрилов **262** и илидов пиридиния **264** речь шла выше [233, 234].

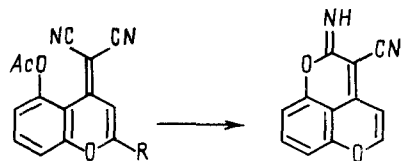
2-Гидрокси-3-арилимидазо[2,1-а]пиридины (**631**) [614]. Общая методика. Смесь 10 ммоль 2-арил-1,1-дицианооксирана **627** и 10 ммоль хлоргидрата 2-аминопиридина в 60 мл ацетонитрила кипятят 4 ч и прибавляют 10 ммоль триэтиламина. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой (2×20 мл), ацетоном (2×20 мл) и эфиром (2×20 мл). Данные о соединениях **631** приведены в табл. 20.

Таблица 20

2-Гидрокси-3-арилимидазо[2,1-а]пиридины (**631**) [614]

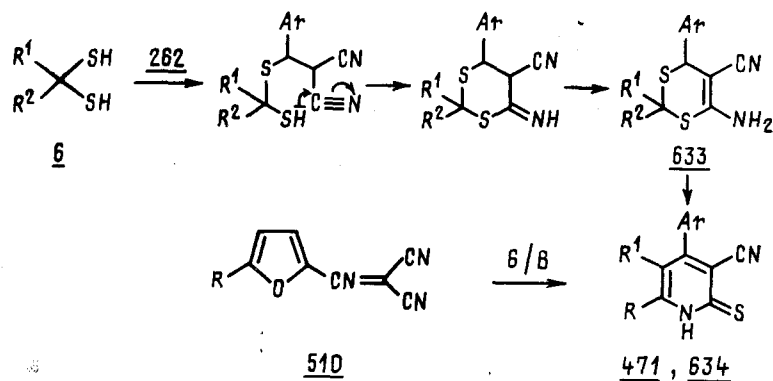
R	R'	Выход, %	Т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	64	250
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	50	255
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	52	280
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	52	252
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	50	274
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	53	280
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	49	268

2-Имино-3-циано-2Н-пирано[4,3,2-*de*]-1-бензопиран получен циклизацией 4-дицианометилен-5-ацетокси-4Н-бензо[*g*]пирана [615]:



К илденпроизводным малонитрила по реакции Михаэля присоединяются различные нуклеофильные агенты с нуклеофильным центром на атомах кислорода, серы, фосфора, азота, углерода и др. Так, гидроксилан или гидроксимочевина взаимодействуют с арилиденмалонитрилами и образуют 3- или 5-аминоизоксазолы [23, 616]. В случае фурфурилиденмалонитрила отмечено образование 3-аминоизоксазола в смеси с Z-1-(2-фурил)-2-циано-1-этоксиэтиленом [616].

Меркаптаны также присоединяются к арилиденмалонитрилам 262. В случае геминальных дитиолов 6 реакция сопровождается замыканием 1,3-дитианового цикла. Образующиеся 4-амино-6-арил-5-циано-2,2-дизамещенные 1,3-дитиа-4-циклогексены (633) выделены, охарактеризованы [43, 44, 617—620] и использованы для получения замещенных 3-цианопирдин-2(1H)-тионов 471, (634) [617—623]. Однако в ряде случаев выделить 1,3-дитиа-4-циклогексены, например, на основе 2-фурфурилиденмалонитрилов не удается, поскольку в условиях реакции следует их рециклизация в пиридинтионы 634, (Ar = 2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O) [621—623]:



**4-Амино-6-арил-2,2-диалкил-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексены 633** [620].  
Общая методика. К суспензии 10 ммоль арилиденмалонитрила 262 и 10 ммоль 1,1-дитиола 6 в 20 мл метилового спирта при перемешивании прибавляют 0,2 мл диэтиламина. Смесь выдерживают при комнатной тем-

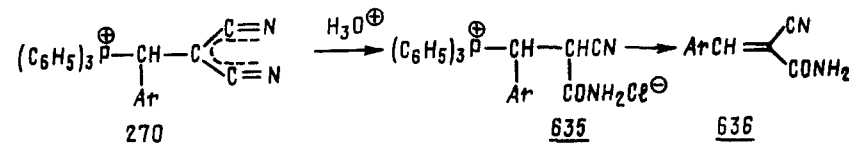
пературе 1—2 ч и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством метилового спирта и перекристаллизовывают. Данные о соединениях 633 приведены в табл. 21.

Таблица 21

4-Амино-6-арил-5-циано-2,2-диалкил-1,3-дитиа-4-циклогексены (633)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	71	132—133	[618, 620]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	158—159	[618, 620]
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	67	117—118	[618, 620]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	147—148	[43, 620]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	156	[617, 620]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	170—171	[618]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	120—121	[618]
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	149—150	[618]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	77	187—190	[618]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	130	[617]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	69	134—136	[617]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	147,5	[617]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	55	153—154	[617]

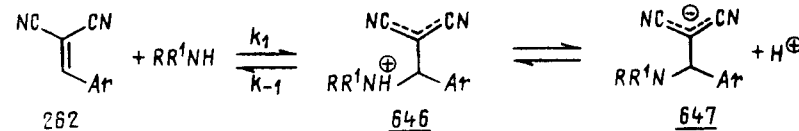
Илденпроизводные малонитрила вступают во взаимодействие с разнообразными соединениями фосфора [5, 237, 238, 624—626]. В частности, арилиденпроизводные 262 образуют с триалкил- и триарилфосфинами бетаины 270, которые в присутствии соляной кислоты гидролизуются до амидов (635), легко превращаемых в арилиденцианамиды (636) [624]:



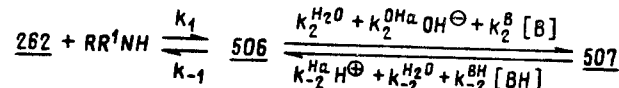
2,2,2-Трихлорэтилиденмалонитрил 504 специфически реагирует с диалкилфосфитами (637) [625]. Интересно, что реакция протекает с образованием 1,1-дициано-2-(диметоксифосфорил)-3,3,3-трихлорпропана (638). Однако в случае диэтилфосфита процесс протекает глубже, по-видимому с элиминированием хлористого водорода через интермедиат (639) с образованием аддукта еще с одним молем диэтилфосфита — 1,1-дициано-2,2-бис(диэтоксифосфорил)-3,3-дихлорпропана (640):

#### 4.2.1. Присоединение N-нуклеофилов

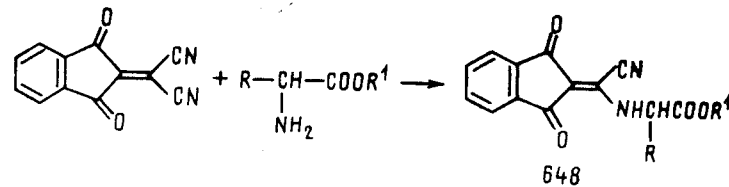
Известны реакции присоединения иминов и аминолита двойной связи C=C илиденмалонитрилов [471—473, 631—633]. Присоединение аминов к бензилиденмалонитрилам происходит по схеме:



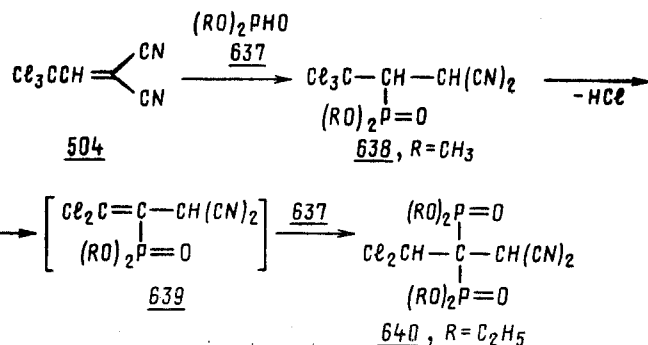
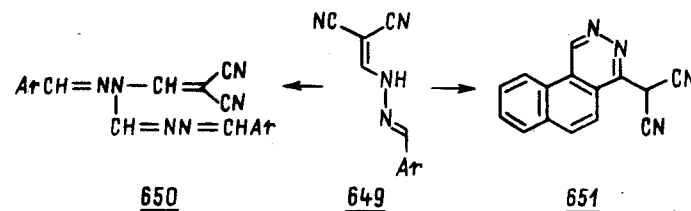
В большинстве случаев кислотно-основное равновесие (646)  $\rightleftharpoons$  (647) устанавливается быстро и поэтому скорость определяющей стадией является присоединение амина. Однако в ряде случаев депротонирование аддукта 646 является лимитирующей стадией или соизмеримой со скоростью присоединения нуклеофила. В этом случае реакция лучше описывается следующим уравнением [473, 631]:



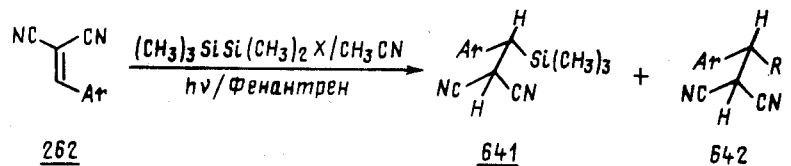
Более подробно кинетика и механизм реакций присоединения (отщепления) различных N-нуклеофилов рассмотрен в обзоре [473]. Известны реакции замещения цианогруппы на аминогруппу [604]. Так, получены N-замещенные аминокислоты (648) [632]:



Описан гидразиолиз гидразинометилмалонитрилов [633]. Арилметил(дициановинил)гидразин (649) способен реагировать по двум направлениям с образованием соединений (650) и (651) [633]:



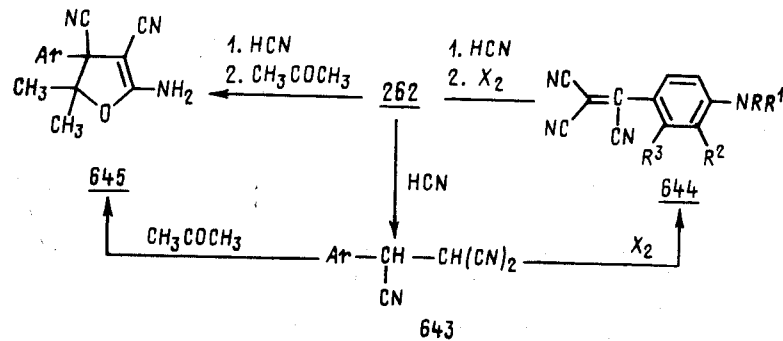
Фотосилилирование ртутной лампой (300В) замещенных бензилиденмалонитрилов 262 силанами приводит к смеси двух продуктов (641) и (642) [627]:



X = CH<sub>3</sub>, Ar, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

R = H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ar, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

1-Арил-1,2,2-трицианоэтаны получены присоединением циановодорода к бензилиденмалонитрилу. В свою очередь, соединения (643) окислены галогенами до 1-арил-1,2,2-трицианоэтиленов (644), которые в случае 644 (Ar = 4-RR'NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, и др.) являются перактивными полиметиновыми красителями для пластмасс [628] и переводной печати [629]. С ацетоном они образуют 2-амино-3-циано-4,5-дигидрофураны (645) [630]:

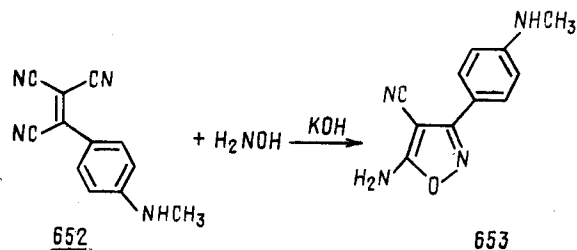


Другие реакции присоединения по Михаэлю C-нуклеофилов будут рассмотрены ниже.

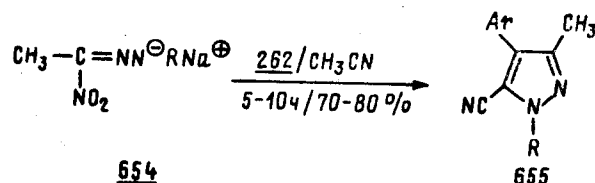


### Синтез азотсодержащих гетероциклов

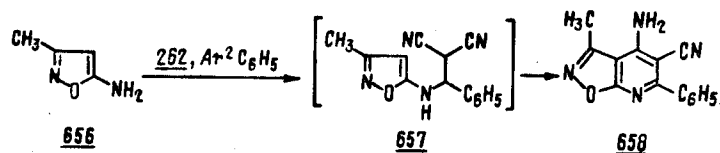
Взаимодействием трицианоэтилена (652) с гидроксиламином в присутствии оснований получен 5-амино-4-цианозоксазол (653) [634]:



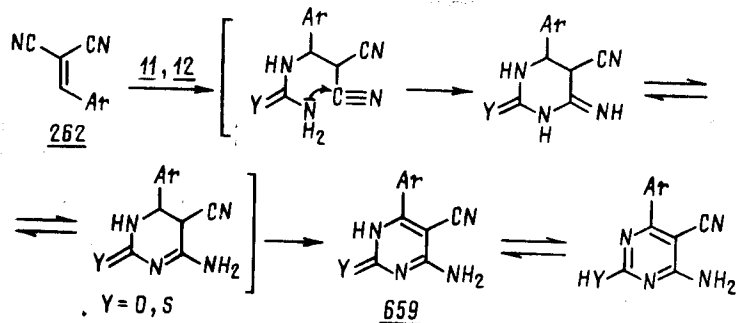
Натриевые соли 1-нитрогидразонов (654) с бензилиденмалонитрилами 262 образуют замещенные пиразолов (655) [635]:



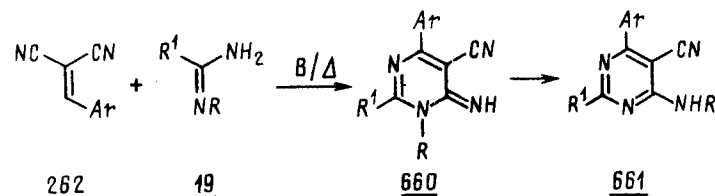
5-Амино-3-метилизоксазол (656) присоединяется по Михаэлю к бензилиденмалонитрилу. Последующая циклизация интермедиата (657) по Торпу дает изоксазоло[4,3-*b*]пиридин (658) [636]:



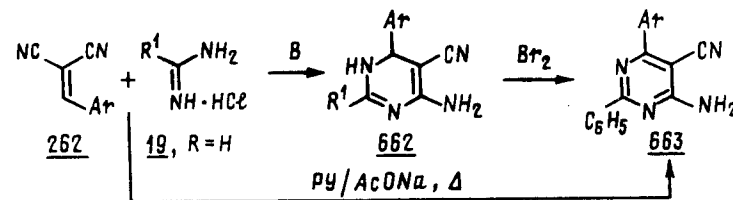
Замещенные бензилиденмалонитрилы 262 с мочевиной и тиомочевиной превращены в 4-амино-6-арил-5-цианопиримидин-2(1H)-оны и тионы (659) [637, 638]:



Замещенные амидины 19 с бензилиденмалонитрилами 262 легко образуют 4-амино- (661) или иминопириимидины (660) [24, 639—651]:

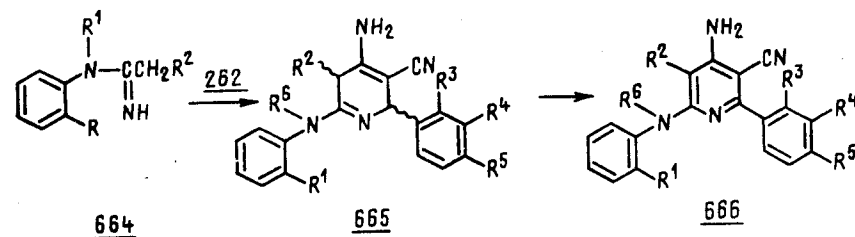


По-видимому, в первой стадии следует рассматривать присоединение амидина 19 по Михаэлю к непредельному нитрилу 262. Последующая циклизация в имин 660 сопровождается дегидрированием. Как правило, имин 660 перегруппировывается в пириимидин 661. При этом есть сведения о выделении иминов 660 [649, 650], гидрированных пириимидинов [647, 648]. В частности, дигидропириимидины (662) при действии брома превращаются в 4-амино-6-арил-2-фенил-5-цианопириимидины (663) [647]:



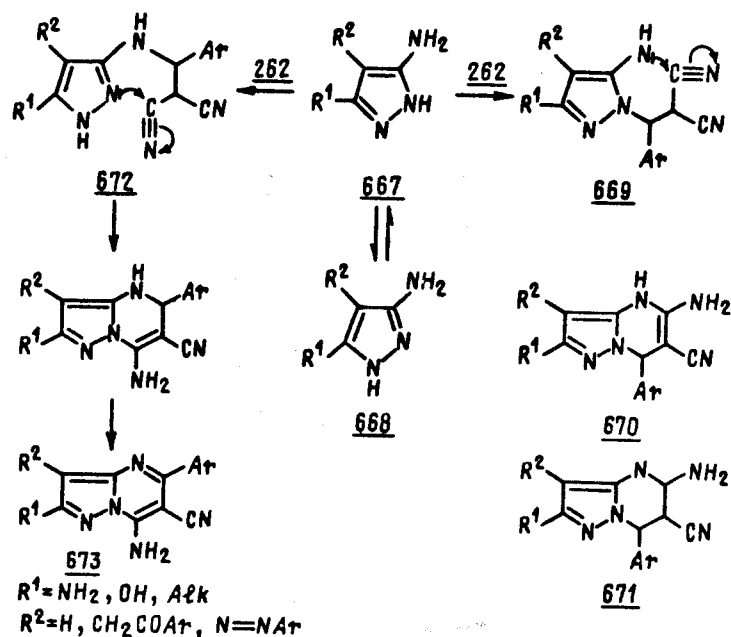
При нагревании смеси соединений 262 и 19 ( $R=H$ ,  $R^1=C_6H_5$ ) в пиридине в присутствии ацетата натрия образуются указанные пириимидины 663 [651].

В случае амидинов (664) получают 2,5-дигидропириимидины (665) [652, 653]. Отмечается, что образуется смесь цис- и транс-изомеров дигидропириимидинов, которая может быть окислена до пириимидинов (666) [653]:



Гетероциклические соединения, содержащие амидиновый фрагмент, при реакции с бензилиденмалонитрилами 262 дают конденсированные гетероциклические соединения с общим уз-

ловым атомом азота. Метод дает хорошие результаты применительно к синтезу замещенных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов. В качестве исходных продуктов использованы 3(5)-аминопиразолы или 3,5-диаминопиразолы. При этом возможны два пути превращения. Первый из них предполагает в первой стадии присоединение к илденпроизводному **262** за счет группы NH, входящей в пиразоловый цикл [638, 651]:

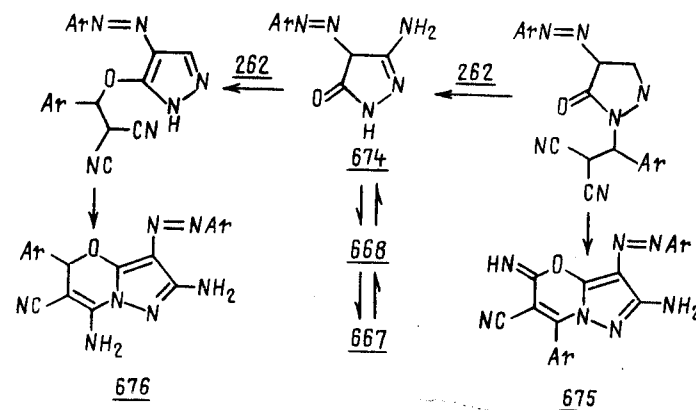


Дальнейшее взаимодействие нуклеофильного центра аминогруппы и электрофильного центра нитрильной группы (**669**) приводит к замыканию пиримидинового ядра. Структура 4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидина (**670**) обсуждается в работе [638]. Однако эти данные, по крайней мере, нуждаются в уточнении. Соединения типа (**671**) — 5-амино-2-фенил-6-циано-7-(4-хлорфенил) пиразоло[1,5-*a*]пиримидины (**671**) ( $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) и 7-(4-метоксифенил) пиразоло[1,5-*a*]пиримидины (**671**) ( $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{H}$ ,  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) — получены реакцией соответствующих 4-хлор- и 4-метоксибензилиденцианоацетамидов с 3(5)-амино-5(3)-фенилпиразолом (**667**) ( $\rightleftharpoons$  **668**) ( $R^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R^2 = \text{H}$ ) [651].

Второй путь предполагает в начальной стадии процесса нуклеофильное присоединение к бензилиденмалонитрилу (**262**) за счет аминогруппы, находящейся в положении 3(5) пиразолового ядра. Последующее замыкание пиримидинового кольца (**672**) приводит к замещенным 4,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]пиримидинам, данных о выделении которых в литературе

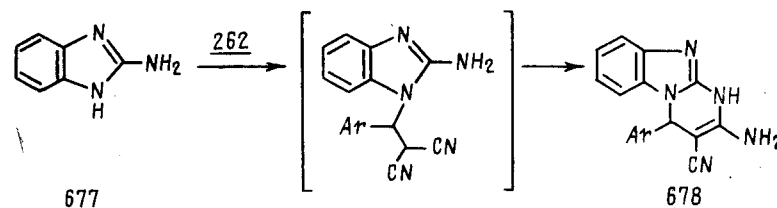
нет. Конечными продуктами этого направления являются 7-амино-5-арил-6-цианопиразоло[1,5-*a*]пиримидины (**673**) [651, 654—659]. Следует отметить, что в обзорных работах по пиразолоам [37—39] рассмотренные направления синтеза замещенных пиразоло[1,5-*a*]пиримидинов **671** и **673** вообще не обсуждаются.

Можно подчеркнуть, что 3(5)-амино-5(3)-пиразолы **667**  $\rightleftharpoons$  **668** (**674**) ( $R^1 = \text{OH}$ ) реагируют с активированными нитрилами (**262**) обычным образом с образованием соединений **673** [654]. Однако в работе [638] говорится о первом рассмотренном выше пути превращения с последующим замыканием 1,3-оксазинового цикла и образовании замещенных пиразоло[5,1-*b*]-1,3-оксазинов (**675**):

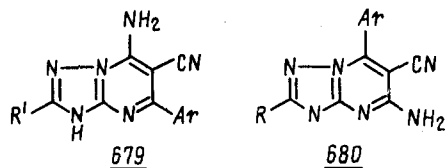


В то же время в работе [660], выполненной с участием автора работы [638], речь идет о выделении продукта (**676**).

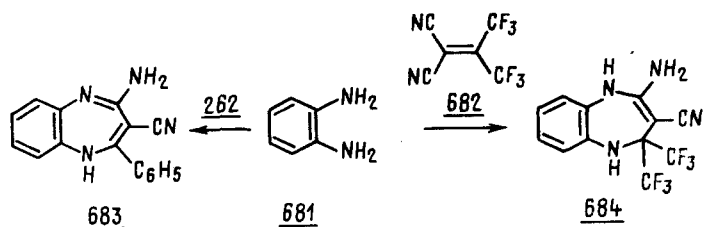
В случае 2-аминобензимидазола (**677**) получены производные пиримидо[1,2-*a*]бензимидазола (**678**) [638, 661]:



Подобно 3(5)-аминопиразолоам **667**  $\rightleftharpoons$  **668** во взаимодействие вступают 2-амино-1,3,4-триазолы. При этом получены замещенные 7-амино-6-циано-1,3,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидины (**679**) [662]. Изомерные им 5-амино-6-циано-1,3,4-триазоло[1,5-*a*]пиримидины (**680**), приведенные в работе [638], получены на основе бензилиденцианоацетамидов [662]. Данные работы [638], по-видимому, являются ошибочными:



В литературе есть сведения о получении 4-амино-1,5-бензодиазепинов. Так, при взаимодействии 1,2-фенилендиамин (681) с бензилиденмалонитрилом 262 и 1,1-дициано-2,2-бис(трифторметил)этиленом (682) получены 4-амино-3-циано-2-фенил-1Н-1,5-бензодиазепин (683) [70] и 2-амино-4,4-бис(трифторметил-3-циано-4,5-дигидро)-1,5-бензодиазепин (684) [663]:



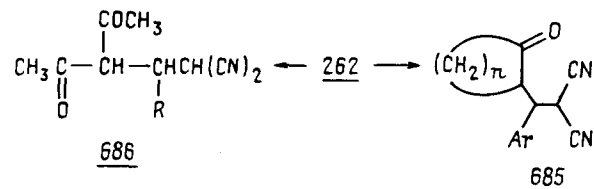
Описан синтез 1,2,6-тиадиазинов реакцией S,S-диалкилсерадиимидов с илденпроизводными [664].

#### 4.2.2. Присоединение С-нуклеофилов

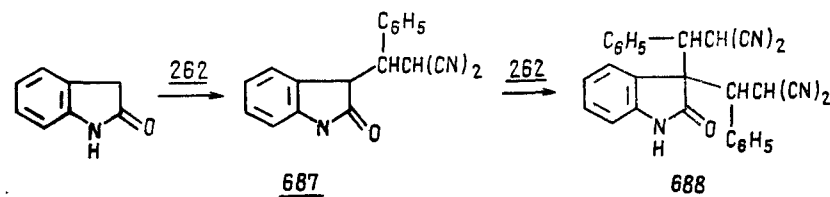
Илденпроизводные малонитрила достаточно активны по отношению к С-нуклеофилам. Этим объясняется легкость, с которой метиленактивные соединения присоединяются к двойной связи C=C. Как правило, образующиеся аддукты Михаэля достаточно устойчивы, но легко подвергаются последующим превращениям, отщеплению малонитрила и влиянию нового непредельного соединения, внутримолекулярной циклизации. Скорость и равновесие процесса определяется многими факторами: степенью поляризации двойной связи, нуклеофильностью атакующего агента, условиями взаимодействия, строением аддукта Михаэля. При этом отмечается, что при пониженных температурах и в присутствии каталитических количеств основания равновесие смещено в сторону образования аддукта Михаэля [471, 472]. Повышение температуры и увеличение количества основания способствует (с учетом строения интермедиата) распаду аддукта на непредельное соединение и менее нуклеофильный метиленовый реагент.

Во многих случаях продукты присоединения по Михаэлю выделены и охарактеризованы. В частности, указывается на выделение аддуктов циклических кетонов (685), 1,3-дикарбонильных соединений (686) [354], непредельных циклических ке-

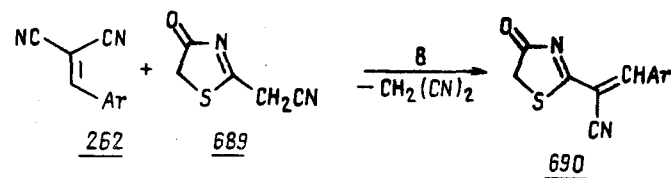
тонов [665, 666] к бензилиденмалонитрилам 262, хотя естественно было ожидать образования 2-амино-4Н-пиранов:



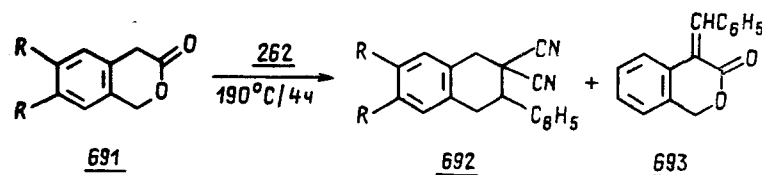
Стерические препятствия нивелируются присутствием в молекуле акцептора двух сильных электроноакцепторных заместителей (цианогрупп) [665]. Возможно образование аддуктов в соотношении кетон—бензилиденмалонитрил 1:1 (687) и 1:2 (688) [666]:



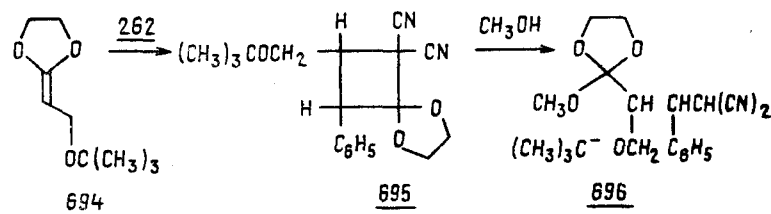
Одним из возможных направлений взаимодействия бензилиденмалонитрила с 2-цианометилтиазолин-4-оном (689) является обмен метиленовыми компонентами [667]. Как будет показано ниже, бензилиденпроизводные (690) вновь могут присоединять малонитрил с образованием тиазолопиридинов:



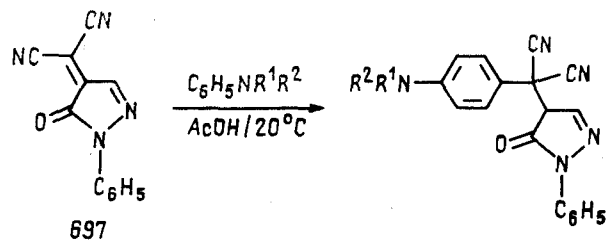
К рассматриваемому типу превращений относится термическая конденсация Кневенагеля с участием реакции Михаэля. Так, изохромон (691) в реакции с бензилиденмалонитрилами 262 превращается в тетрагидронафталин (692) и 4-бензилиден-изохромон (693) [668]:



Интересно протекает взаимодействие бензилиденмалононитрила с кетенацеталем (694). При этом интермедиат (695) превращается в аддукт (696) [669]:



Отмечено присоединение ароматических аминов (за счет положения 4 ядра) к илиденмалононитрилам ряда 5-пиразолона (697) [670]:

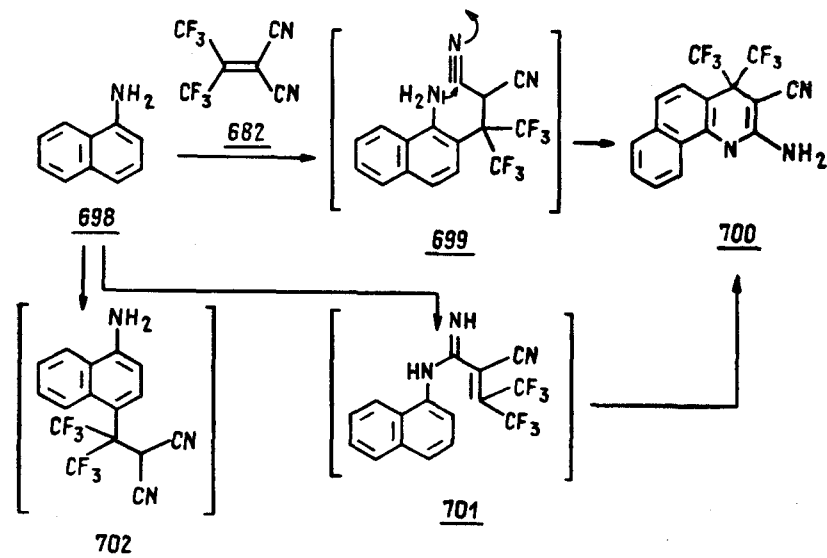


Синтез 2-амино-4Н-пиранов подтверждает, что все стадии этого процесса являются обратимыми, в том числе обмен метиленовыми компонентами с участием малононитрила [671, 672].

#### Реакции с замыканием пиридинового ядра

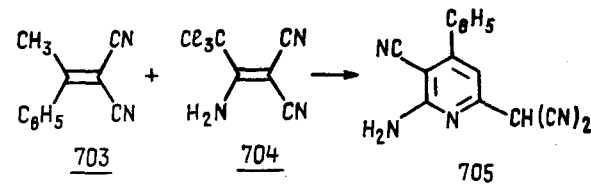
В том случае, если реакция Михаэля, основанная на присоединении С-нуклеофилов к непредельным нитрилам, приводит к возникновению структуры 1,5-аминонитрила, то становится возможным замыкание пиридинового ядра. Зачастую такие структуры являются гипотетическими, поскольку последующее замыкание пиридинового кольца осуществляется достаточно легко, уже в условиях реакции Михаэля.

Ранее было отмечено, что ароматические амины способны присоединяться к илиденмалононитрилам [670]. В случае 1-нафтиламина (698) и 1,1-дициано-2,2-бис(трифторметил)этилена 682 реакция сопровождается замыканием пиридинового ядра в интермедиате (699) и образованием 2-амино-4,4-бис(трифторметил)-3-циано-1,4-дигидробензо[*h*]хинолина (700) [673]:



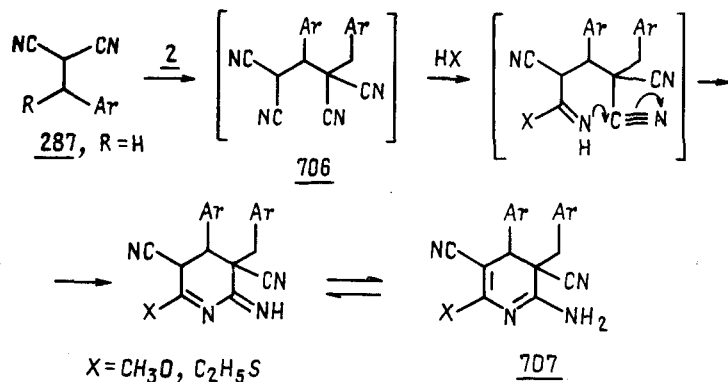
Можно предположить, что в первой стадии процесса имеет место присоединение по Михаэлю за счет положения 2 нафталина 669. При этом не следует, по-видимому, исключать образование аддукта (702) с участием положения 4 нафталина. Учитывая, что реакция Михаэля является обратимой, можно предположить накопление в реакционной смеси бензо[*h*]хинолина. Нельзя также исключить и альтернативный путь через интермедиат (701).

Образование 2-амино-6-дицианометил-4-фенил-3-цианопиридина (705) также происходит по реакции Михаэля: подвижность атомов водорода метильной группы 1,1-дициано-2-фенил-1-пропена (703) оказывается достаточной для того, чтобы осуществить присоединение к 2-амино-1,1-дициано-3,3,3-трихлор-1-пропену (704) [311]:

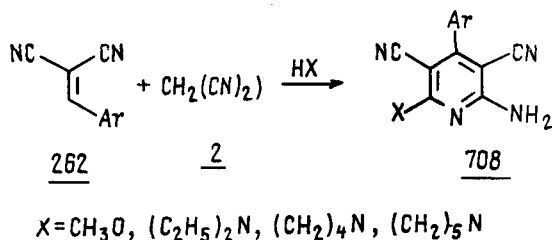


1,5-Динитрилы в присутствии различных нуклеофильных агентов циклизуются в производные 2-аминопиридинов [24, 674]. Простой прием к подходу структур 1,5-динитрилов продемонстрирован в работах [246, 247, 675]. 1,1-Дициано-2-арилэтаны 287 — продукты восстановления замещенных бензилиденмалононитрилов 262 — присоединяются к последним по реакции Михаэля. Образующиеся интермедиаты (706) циклизуются

в присутствии алкоголятов или тиолатов щелочных металлов в 2-амино-4-арил-3-бензил-3,5-дициано-6-X-3,4-дигидропиридине (707) [246, 675, 676]:

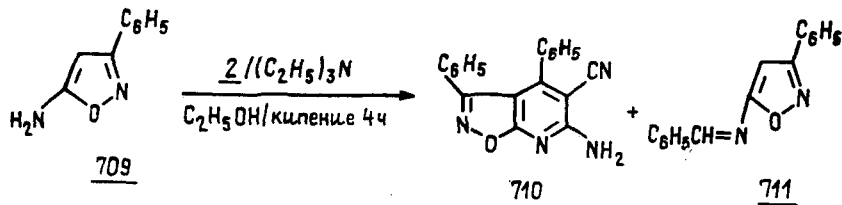


Присоединение малононитрила к илиденпроизводным 262 также приводит к интермедиатам, содержащим фрагмент 1,5-динитрила и циклизующимся под действием нуклеофильных агентов в 2-аминопиридине (708) [675, 677]:

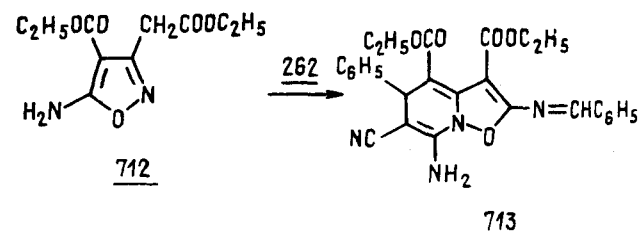


В случае аммиака и аминов отмечается димеризация малононитрила и образование наряду с 4-арил-2,6-диамино-3,5-дицианопиридинами 6-амино-4-арил-3,5-дициано-2-дицианометилпиридинов в виде солей и их 1,4-дигидроаналогов [678]. В присутствии анилина получены 2,6-диамино-1,4-диарил-3,5-дициано-1,4-дигидропиридин [395].

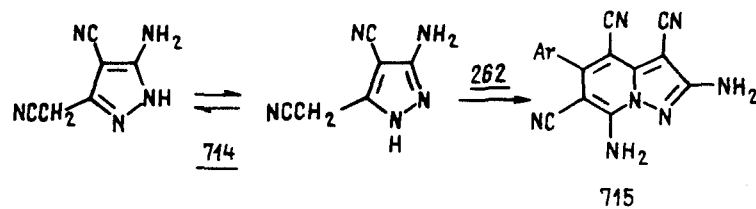
5-Амино-3-фенилизоксазол (709) в реакции с бензилиденмалононитрилом образует 6-амино-3,4-дифенил-5-цианоизоксазол[5,4-*g*]пиридин (710) и продукт аминлиза (711) с выходами 35 и 50%, соответственно [679]:



В случае 5-амино-4-этоксикарбонил-3-этоксикарбонилметил-изоксазола (712) выделяется 7-амино-2-бензилиденамино-3,4-диэтоксикарбонил-5-фенил-5Н-изоксазол[2,3-*a*]пиридин (713) [680]:



Аналогично получены 5-арил-2,7-диамино-3,4,6-трицианопиразоло[1,5-*a*]пиридин (715) [681]:



2,7-Диамино-3,4,6-трициано-5-фенилпиразоло[1,5-*a*]пиридин 715 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [681]. К раствору 1,4 г (0,01 моль) 3(5)-амино-4-циано-5(3)-диано-метилпиразола (714) в 50 мл этанола прибавляют эквивалентное количество 1,54 г (0,01 моль) бензилиденмалононитрила 262 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) и каталитическое количество пиперидина. Реакционную массу кипятят 10 мин. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из диоксана. Получают 2,39 г (80%) продукта с т. пл.  $300^\circ\text{C}$ . Аналогично получены другие пиразоло[1,5-*a*]пиридин 715, приведенные в табл. 22.

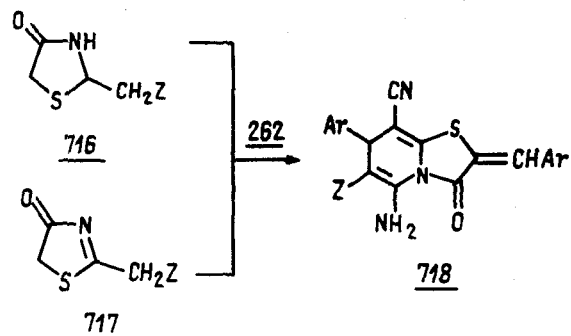
Таблица 22

5-Арил-2,7-диамино-3,4,6-трицианопиразоло[1,5-*a*]пиридин (715) [681]

Ar	Время реакции, мин	Выход, %	Т. пл., $^\circ\text{C}$ (растворитель)
$\text{C}_6\text{H}_5$	10	80	300 (диоксан)
$4\text{-ClC}_6\text{H}_4$	10	80	300 (этанол/диоксан)
$4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	10	83	300 (этанол/ДМФА)
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	180	60	280 (этанол/диоксан)

Ряд работ посвящен изучению взаимодействия 2-цианометилтиазолин- (716) и тиазолидин-4-онов (717) с бензилиденмалононитрилами 262. При этом также имеет место присоединение по Михаэлю соединений 716 и 717 за счет активной метиленовой группы к непредельным нитрилам 262. Последующее замы-

кание пиридинового цикла ведет к образованию 4-амино-6-арил-2-арилметил-3-оксо-5-циано-2,3-дигидро-6Н-тиазоло [3,2-а] пиридинов (718) [24, 333, 638, 682—687]:

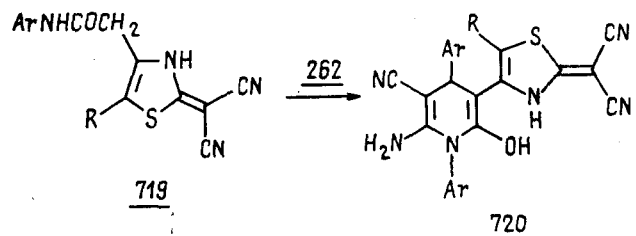


$Ar = C_6H_5, 2-C_4H_9O, 2-C_4H_9, 4-ClC_6H_4, 4-CH_3OC_6H_4;$

$Z = CN, COOC_2H_5, CONH_2, CONHC_6H_5$

В случае свободной метиленовой группы исходных 2-*Z*-метилтиазолин-717 и тиазолидин-4-онов 716 наряду с замыканием пиридинового ядра идёт обмен метиленовыми компонентами с бензилиденмалонитрилами 262 [682—684].

Данные работы [687], в которой говорится о выделении из соединений 717 ( $Z = CONH_2$ ) и 262 6-амино-2-гидрокси-3-(2-тиазолил)-4-фенил-5-цианопиридина, противоречат данным работы [683]. Оба результата получены примерно в одно и то же время в одной лаборатории Садеком и соавторами. Однако подобные пиридины (720) получены из тиазола (719) и бензилиденмалонитрила 262 [688]:



При нагревании в этаноле илиденмалонитрилов 262 и 6-амино-(721) или 6-гидроксиаминопиримидин-2,4(1Н,3Н)-дионов (722) образуются с хорошими выходами 7-амино-5-арил-3-метил-6-цианопиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4-(1Н,3Н)-дионы (723) [689, 690] (табл. 23):

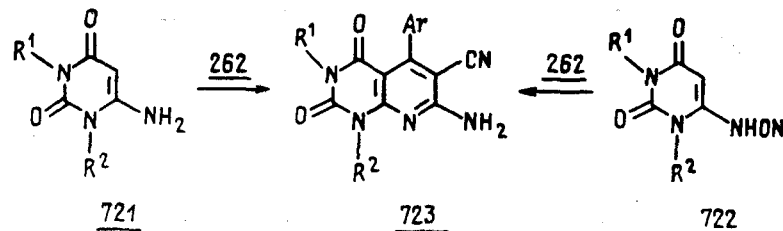
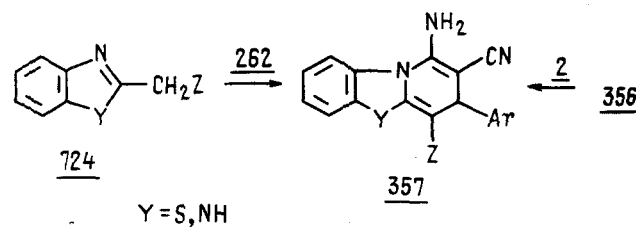


Таблица 23

7-Амино-5-арил-3-метил-6-циано-1-*R*-пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1Н, 3Н)-дионы (723)

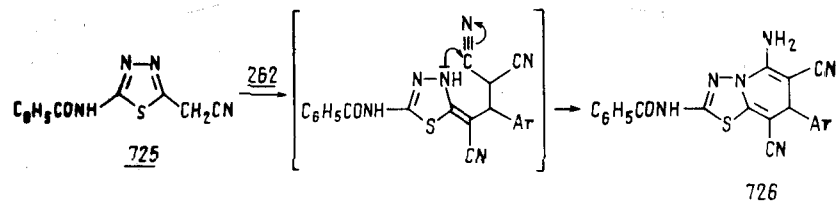
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Выход, %, из соединений		Т. пл., °С	Ссылка
			721	722		
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	—	320—321	[690]
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	85	320—321	[689]
CH <sub>3</sub>	H	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	85	319—320	[689]
CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	85	319—320	[689]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	85	308—312	[689]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	90	305—307	[689]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	65	315—316	[689]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	75	308—310	[689]
H	H	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	79	—	171—172	[690]
H	H	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	78	—	179—180	[690]
H	CH <sub>3</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	84	—	152—153	[690]
H	CH <sub>3</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	89	—	157—159	[690]

Подобно рассмотренным реакциям [4+2]циклоприсоединение бензилиденмалонитрилов 262 к 2-цианометилбензотиазолам (724) ( $Y = S, Z = CN$ ) или имидазолам 724 ( $Y = NH, Z = CN$ ) приводит к пиридо[3,2-*a*]тиазолам и [1,2-*a*]имидазолам 357 [71, 328—330]:

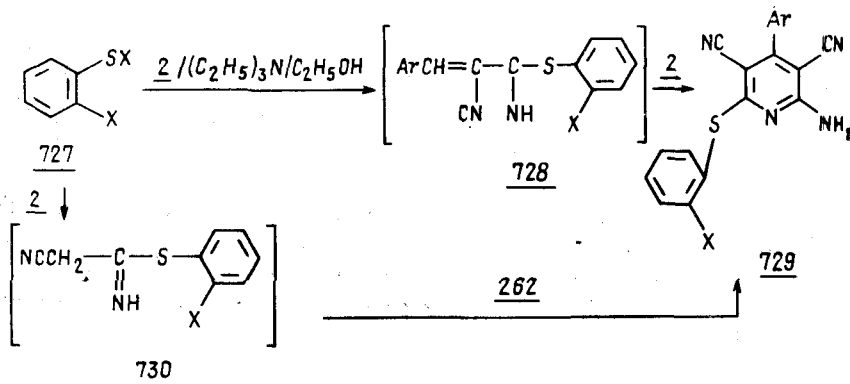


Аналогично цианометилзамещенным 724 ( $Z = CN$ ) вступают во взаимодействие с бензилиденмалонитрилами 262 другие функциональные производные, например карбаомилметилбензотиазолы [332], а также 2-цианометил-1,3,4-тиадиазолы (725)

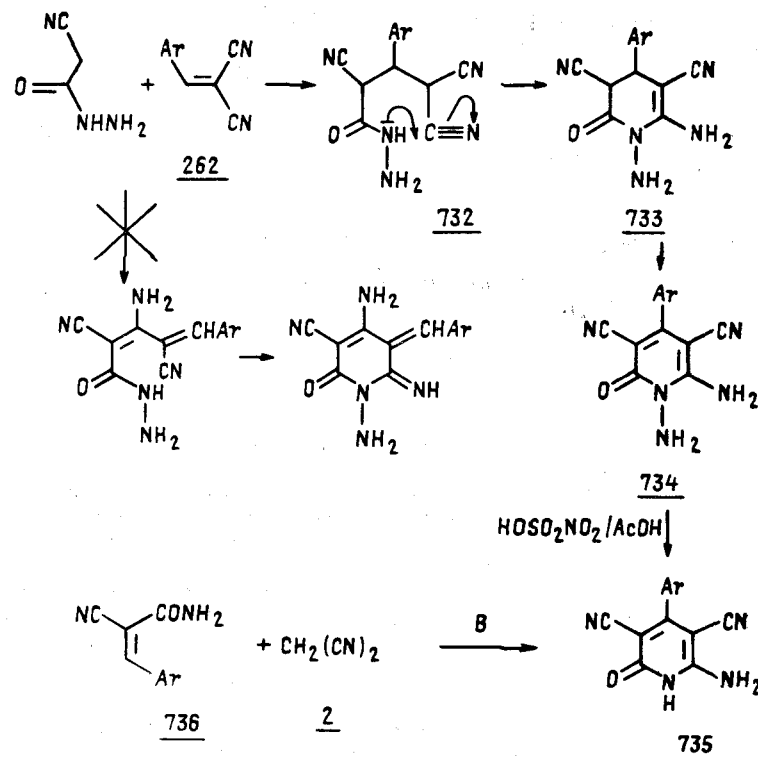
[331]. В последнем случае выделены 1,3,4-триазоло[3,2-*a*] пиридины (726):



Тиофенолы (727) применяются при получении 2-амино-4-арил-3,5-дициано-6-фенилтиопиридинов (729) [691]. При этом возможны следующие подходы. Во-первых, при взаимодействии бензилиденмалононитрилов 262 с тиофенолом образуется продукт присоединения по одной из нитрильных групп (728). Последующее присоединение малононитрила приводит к пиридинам 729. Второе направление предполагает образование аддукта (730), который с нитрилами 262 дает те же самые пиридины 729:

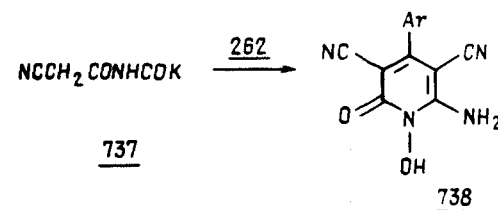


К следующей группе превращений можно отнести взаимодействие илиденпроизводных малононитрила с амидами и гидрозидами цианоуксусной кислоты. В работах [692, 693] получен 4-амино-5-бензилиден-6-имино-1-фенил-3-цианопиридин-2(1H)-он реакцией N-фениламида цианоуксусной кислоты с бензилиденмалононитрилом. По-видимому, эти данные также нуждаются в уточнении. На ошибочность подобной структуры 1-амино-5-бензилиденпиридин-2(1H)-онов (731) [694] прямо указывается в работе [695]. При этом следует отдать предпочтение структуре 4-арил-1,6-диамино-3,5-дицианопиридин-2(1H)-онов (734) [695—698]. Реакция протекает через интермедиаты (732) и (733):



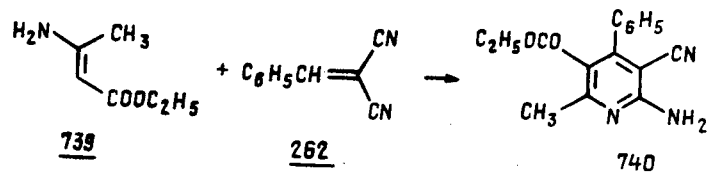
Строение 1,6-диаминопиридин-2(1H)-онов 734 подтверждено дезаминированием их до 6-аминопиридин-2(1H)-онов (735), встречный синтез которых осуществлен реакцией бензилиденцианацетамидов (736) с малононитрилом в присутствии оснований [696].

Отмечено также образование 1-гидроксипиридона (738) по реакции калиевой соли N-гидроксиамида цианоуксусной кислоты (737) с бензилиденмалононитрилами 262 [699]:



Видимо, данные по введению в реакцию с бензилиденмалононитрилом других N-замещенных амидов цианоуксусной кислоты [700, 701] также нуждаются в уточнении.

Соединения, содержащие фрагмент 3-котоновой кислоты, взаимодействуют с бензилиденмалононитрилами с образованием производных пиридинов [24, 702—705]. Так, из этилового эфира 3-аминокотоновой кислоты (739) и бензилиденмалононитрила получен 2-амино-6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин (740) [702]:



2-Амино-6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонилпиридин 740 [702]. Смесь 1,42 г (11 ммоль) этилового эфира 3-аминокотоновой кислоты 739, 1,54 г (10 ммоль) бензилиденмалононитрила 262 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) кипятят 2 ч. Горячую реакционную массу фильтруют. После охлаждения выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,85 г (30%) продукта с т. пл. 231—233°С.

Интересным примером является реакция Михаэля алкилденмалононитрилов (741), сопровождающаяся циклизацией в 2-азабицикло[2.2.2]окта-2,5-диены (742) (табл. 24). Последние

Таблица 24

5-Амино-3-метокси-4,6-дициано-1,8- $\text{R}_2^1$ -Z- $\text{R}_2^2$ -8-( $\text{R}^2$ -метил)-2-азабицикло[2.2.2]окта-2,5-диены (742) [706]

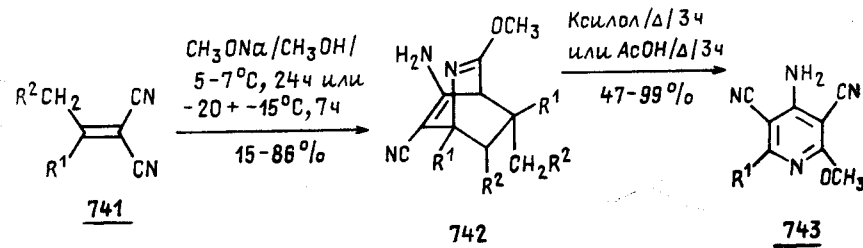
$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель)
$\text{CH}_3$	H	86	140—150 (ацетон)
$\text{C}_2\text{H}_5$	H	25	117—119 (вода/ацетон)
$\text{C}_3\text{H}_7$	H	63	164—166 (этанол)
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	H	15	168—170 (вода/ацетон)
	$(\text{CH}_2)_3$	75	189—191 (метанол)
	$(\text{CH}_2)_4$	30	227—230 (ацетон)

Таблица 25

4-Амино-3,5-дициано-2-метокси-6- $\text{R}^1$ -пиридины (743) [706]

R	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель)
$\text{CH}_3$	99	208—210 (ацетон)
$\text{C}_2\text{H}_5$	78	138—140 (вода/ацетон)
$\text{C}_3\text{H}_7$	47	126—128 (этанол)
изо- $\text{C}_3\text{H}_7$	83	146—147 (этанол)

термически в ксилоле или уксусной кислоте превращаются в 4-амино-3,5-дициано-2-метокси-6- $\text{R}^1$ -пиридины (743) [706] (табл. 25):



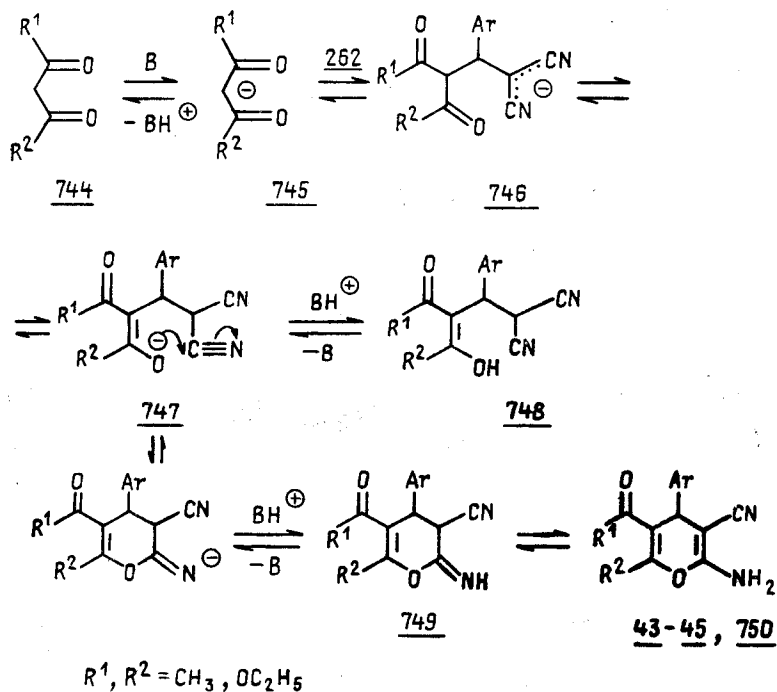
### Реакции с замыканием пиранового кольца

Соединения, являющиеся 1,5-кетонитрилами, обычно циклизуются в 2-амино-4Н-пираны [385, 615, 707]. Однако эта возможность определяется прежде всего строением 1,5-кетонитрила. Зачастую соединения, содержащие фрагмент 1,5-кетонитрила, являются интермедиатами и не могут быть изолированы вследствие циклизации их в производные пиранов. Однако описаны продукты присоединения метилэтилкетона, ацетилацетона, циклопентанона и циклогексанона к 2-фурфуриден- и пиперонилиденмалононитрилам как соединения со структурой 1,5-кетонитрила [354], хотя ацетилацетон, как будет показано далее, реагирует с образованием 2-амино-4Н-пиранов. Изолированы также аддукты Михаэля малононитрила и халконов [358], как и соединения этого класса, но получаемые другими методами, например реакцией 3-(2-теноил)- или бензоил-1,1,1-трифторацетона с бензилиденмалононитрилами [360, 361]. При попытке циклизовать их обнаружены лишь производные 4,6-диарил-3-цианопиридин-2(1Н)-онов [24]. Отмечается также, что, по-видимому, в качестве интермедиатов этого процесса выступают 2-амино-4Н-пираны.

Замещенные бензилиденмалононитрила 262 гладко реагируют с 1,3-дикарбонильными соединениями (744) [74, 75, 320, 345, 349, 362, 672, 692, 693, 708—712]. Реакция легко осуществляется в спиртовой среде под действием органических оснований. При этом во всех рассматриваемых случаях в первой стадии взаимодействия образуется продукт присоединения по Михаэлю (748) или его анион (746)  $\rightleftharpoons$  (747). В присутствии оснований реакция начинается как атака анионом (745) активированной двойной связи непредельного нитрила 262. Дальнейшее превращение аддуктов 748 осуществляется по одному из возможных путей. Вследствие того, что продукты присоединения представляют собой 1,5-кетонитрилы или таутомерные им не-

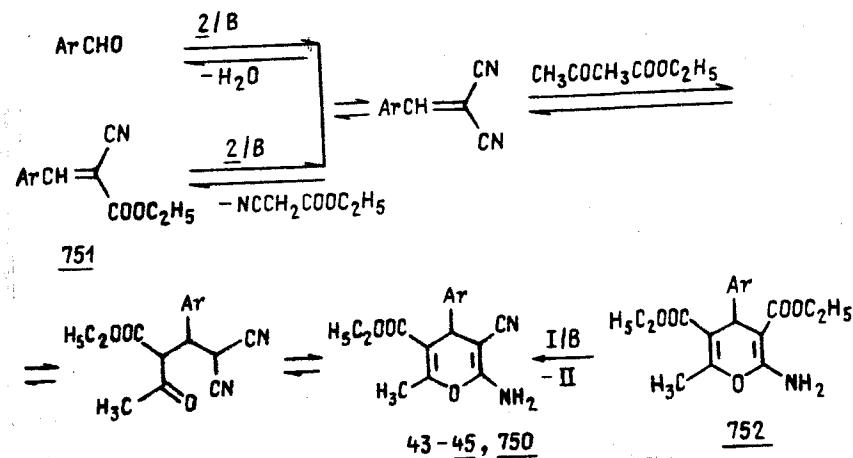


предельные 1,5-оксинитрилы 748, в большинстве исследованных взаимодействий имеет место циклизация их в имины (749) по типу внутримолекулярного взаимодействия окси- и нитрильной групп [23]. В дальнейшем имин 749 стабилизируется в виде замещенного 2-амино-4Н-пирана (750):



Это направление реализовано в случае незамещенных 1,3-дикарбонильных соединений алифатического ряда [23, 74, 75, 320, 345, 349, 362, 449, 692, 639, 708—712] — производных 1,3-циклогександиона [23, 449, 709, 713, 714].

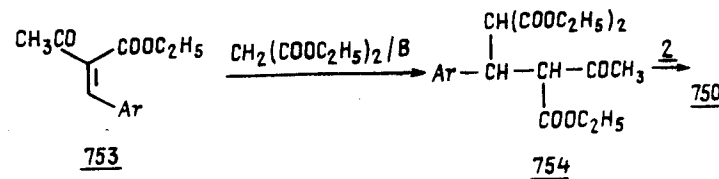
Реакция была усовершенствована за счет применения эквивалентных количеств 1,3-дикарбонильного соединения 744, ароматического альдегида и малононитрила. Так, при взаимодействии ацетоуксусного эфира, альдегида и малононитрила в спиртовой среде под действием органических оснований с хорошими выходами получены 2-амино-4-арил-6-метил-3-циано-5-этоксикарбонил-4Н-пираны [671, 672]. Это указывает на то, что на первой стадии процесса по реакции Кневенагеля образуются соответствующие арилиденмалонитрилы 262. Далее происходит присоединение ацетоуксусного эфира по Михаэлю и циклизация в 2-амино-4Н-пираны 43—45, 750, как указано выше:



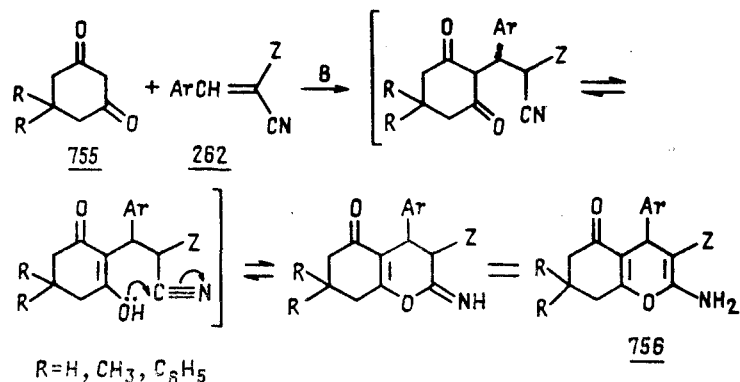
Кроме того, 2-амино-4Н-пираны (752), содержащие по соседству с аминогруппой карбоэтоксильный заместитель, рециклизуются с малононитрилом в присутствии оснований с образованием обсуждаемых пиранов 750.

Применение арилиденпроизводных цианоуксусного эфира (751) в этой реакции приводит к тем же 2-амино-4Н-пиранам 43—45, 750. В полном соответствии с реакцией обратимости Михаэля в данном случае имеет место обмен метиленовыми компонентами, в результате чего из арилиденцианоуксусных эфиров 751 образуются арилиденмалонитрилы 262. Таким образом, все стадии рассматриваемого процесса являются обратимыми. Это подтверждается и тем, что 2-амино-6-метил-4-(3-нитрофенил)-3-циано-5-этоксикарбонил-4Н-пиран 750 ( $\text{Ar} = 3\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ) получен встречным синтезом из 3-нитробензаль-ацетоуксусного эфира и малононитрила в идентичных условиях.

Показано также, что замещенные бензилиденацетоуксусного эфира (753) образуют малоновый эфир и аддукты Михаэля (754), превращающиеся в присутствии малононитрила в указанные пираны 750 [671], что дополнительно свидетельствует об обратимости рассматриваемого процесса:



Аналогично реагируют циклические дикетоны такие, как 1,3-циклогексадин и его замещенные, с образованием конденсированных 2-амино-4Н-пиранов [449, 709, 713, 714]:



Выделить промежуточные продукты присоединения по Михаэлю не удастся вследствие циклизации их в соответствующие 2-амино-4Н-пираны.

**2-Амино-4-арил-3-циано-4Н-пираны (750), (756) [713].** Общая методика. Смесь 10 ммоль бензиденмалононитрила, 10 ммоль 1,3-дикарбонильного соединения **744**, циклогексан-1,3-диона (**755**), димедона или ацетоуксусного эфира и др. растворяют при слабом нагревании в 25—40 мл этилового спирта, при перемешивании добавляют одну каплю морфолина и оставляют кристаллизоваться. Выделившийся осадок отфильтровывают через 1 ч, промывают небольшим количеством спирта и перекристаллизовывают из подходящего растворителя. Данные о пиранах, синтезированных этим методом, представлены в табл. 26.

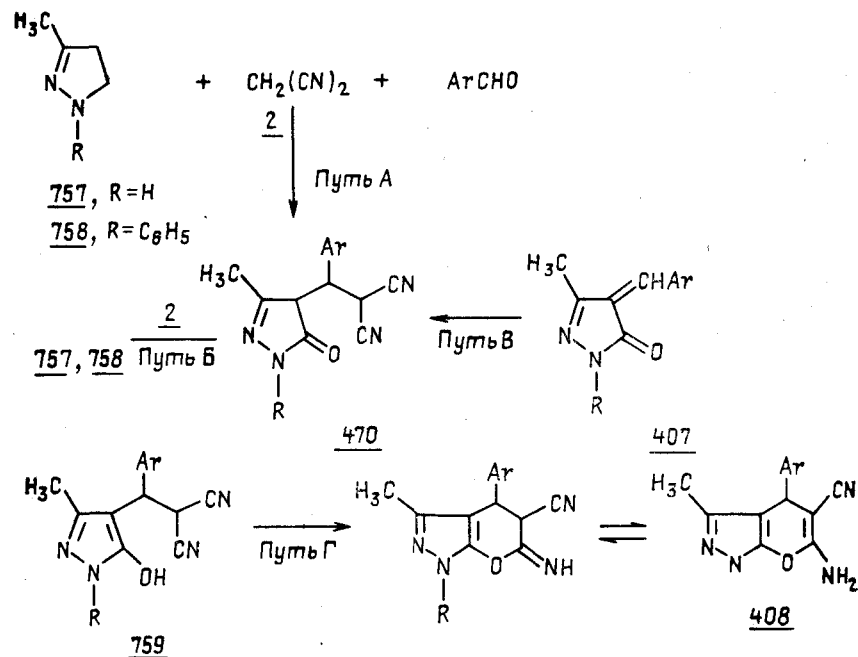
Таблица 26

**2-Амино-4-арил-3-циано-5-оксо-5,6,7,8-тетрагидро-4Н-бензо[*b*]пираны (756)**

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель)	Ссылка
H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	180 (этанол)	[713]
H	H	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	155 (этанол)	[713]
H	H	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	175 (этанол)	[713]
H	H	3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	89	203—204 (диоксан)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	233—234 (нитрометан)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	75	236	[714]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	186 (нитрометан)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94	240—242 (диоксан)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	218	[714]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	90	225—226 (этанол)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	204	[714]
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	238 (этанол)	[713]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	93	209—210 (этанол)	[449]
H	H	5-BrC <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	84	204—205 (2-пропанол)	[449]
H	H	5-O <sub>2</sub> NC <sub>4</sub> H <sub>3</sub> O	91	236 (этанол)	[449]

Изучено взаимодействие гетероциклических соединений, содержащих в цикле оксометиленовое звено, с непредельными нитрилами. Характерна реакция 3-метил-5-пиразолона (**757**) и

3-метил-1-фенил-5-пиразолона (**758**) с арилиденмалононитрилами **262**. Конечными продуктами такого взаимодействия являются 6-амино-4-арил-5-циано-1Н,4Н-пиразоло[3,4-*b*]пираны **408**:



Об актуальности этого направления исследований свидетельствует значительное число работ [399—404, 409, 447—450, 715—721].

Показано, что трехкомпонентная конденсация 3-метил-5-пиразолонов **757** или **758**, малононитрила и ароматических альдегидов, осуществляемая в среде метилового спирта под действием органических оснований (метод А), является удобным методом синтеза пиразоло[3,4-*b*]пиранов **408**. По-видимому, в качестве первой стадии процесса выступает образование арилиденпроизводных малононитрила **262** и 3-метил-5-пиразолона **407**, дальнейшее присоединение к которым пиразолона **757**, **758** или малононитрила приводит к одному и тому же продукту присоединения по Михаэлю **470** — таутомерному соединению (**759**). Это подтверждается тем, что при непродолжительном нагревании компонентов **757** или **758** и **262** в метаноле, содержащем морфолин, путь Б приводит с высокими выходами к ожидаемому 6-аминопиразоло[3,4-*b*]пиранам. При перемешивании этих же реагентов в метиловом спирте при комнатной температуре образуются с высокими выходами 4-(1-арил-2,2-дицианоэтил)-3-метил-5-пиразолоны **470**. В случае оксибензальдегидов получить

нециклические соединения типа 470 и 759 не удалось: при этом салициловый альдегид дает 2-имино-3-цианокумарины, а 3-, 4-оксibenзальдегиды — пиразолопираны (471). По-видимому, вследствие трудной растворимости исходных арилиденмалонитрилов 262, производных 4-диметиламино-, 4-диэтиламино-, 2,4-диметокси-, 3-окси-4-метоксибензальдегидов, для осуществления реакции с пиразолонами 757, 758 необходимо повышение температуры и добавление значительного количества катализатора. При этом получены только производные 2-аминопиранов 471. В свою очередь, в присутствии органических оснований продукты 470 $\rightleftharpoons$ 759, не содержащие пиранового цикла, количественно циклизуются в 2-аминопираны 408. Показано также, что катализируемая морфолином реакция 4-арилиден-3-метил-5-пиразолонов 407 с малонитрилом ведет к образованию изучаемых аминокпиранов (путь В). Рассматриваемые превращения могут происходить только через промежуточные продукты 470 $\rightleftharpoons$ 759. Однако по методу А они не могут быть выделены. Это объясняется тем, что соединения 470 $\rightleftharpoons$ 759 термически или под действием органических оснований превращаются в пираны 408. Таким образом, трехкомпонентная конденсация, видимо, протекает по обоим направлениям (Б и В) одновременно с учетом удельного вклада каждого из них. Возможно, что удельный вклад по методу Б выше вследствие большей скорости начального взаимодействия. Обсуждаемые методы синтеза аннелированных с пиразолом 2-аминопиранов существенно дополняют друг друга и могут быть рекомендованы для практических целей.

**4-(1-Арил-2,2-дицианоэтил)-3-метил-5-пиразолонны 470 $\rightleftharpoons$ 759 [847, 848].** Общая методика. Суспензию 10 ммоль арилиденмалонитрила 262 и 10 ммоль 3-метил-5-пиразолона 757 или 758 в 50 мл метилового спирта перемешивают до почти полного растворения реагентов и фильтруют через складчатый фильтр. Из фильтрата вскоре начинает выкристаллизовываться продукт. Через 10—15 мин выделившийся осадок отфильтровывают и промывают метанолом. Полученные пиразолонны 470 приведены в табл. 27.

Таблица 27

**4-(1-Арил-2,2-дицианоэтил)-3-метил-5-пиразолонны (470) [847, 848]**

Аг	Выход, %	Т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	76	258—259
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	94	247—248
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68	248—249
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	267—268
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	243—244
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	255—256

**6-Амино-4-арил-3-метил-5-циано-1Н,4Н-пиразоло [3,4-*b*] пираны 408 [847, 848].** Общие методики.

Метод А. Перемешивают смесь 10 ммоль 3-метил-5-пиразолона 407, 10 ммоль ароматического альдегида и 11 ммоль малонитрила в 40—50 мл метанола и добавляют 3—5 капель морфолина. Реакционную массу нагревают до кипения, фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают метанолом.

Метод Б. Соединения 408 получают аналогично методу А из 10 ммоль арилиденмалонитрила 262 и 10 ммоль 3-метил-5-пиразолона 407.

Метод В. Соединения 408 получают аналогично методу А из 10 ммоль 4-арилиден-3-метил-5-пиразолона 407 и 10 ммоль малонитрила 2.

Метод Г. К суспензии 10 ммоль 4-(1-арил-2,2-дицианоэтил)-3-метил-5-пиразолона 759 в 40—50 мл метанола прибавляют 2—3 капли морфолина и смесь нагревают до кипения. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают метанолом. Полученные соединения по этим методикам приведены в табл. 28.

Таблица 28

**6-Амино-4-арил-3-метил-5-циано-1Н,4Н-пиразоло [3,4-*b*] пираны (408) [847, 848]**

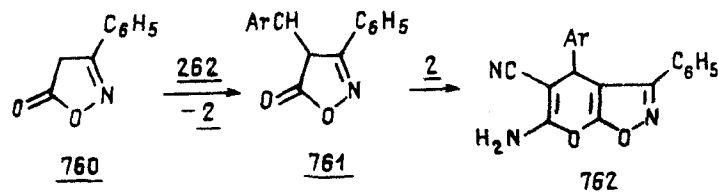
Аг	Выход, %, по методу получения				Т. пл., °С
	А	Б	В	Г	
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	74	80	81	87	244—245
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	91	—	—	255—256
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	84	—	92	251—252
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	74	—	82	247—248
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	71	77	80	89	252—253
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	81	89	80	89	249—250

Следует отметить, что в работе [401] без достаточных оснований продуктам взаимодействия арилиденмалонитрилов 262 и 3-метил-5-пиразолонов 758 приписывается строение 5-арилиден-4,6-диимино-3-метил-1-фенил-5,6-дигидро - 1Н,4Н-пиразоло- [3,4-*b*]пиранов. Авторы предполагают образование пиранового ядра путем циклизации с участием обеих нитрильных групп арилиденмалонитрилов 262 и оксометиленового фрагмента пиразолона 758. На самом деле они имели дело с 2-аминопиразолопиранами 408.

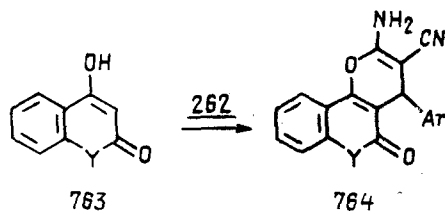
Неоднозначно протекает взаимодействие пиразолонов с 2-фурфурилиденмалонитрилами. Перемешивание реагентов 758 и 262 (Аг=2-С<sub>4</sub>Н<sub>3</sub>О) в среде метилового спирта даже в отсутствие оснований приводит к образованию смеси 6-амино-3-метил-4-(5-замещенных-2-фурил)-5-циано - 1Н,4Н-пиразоло- [3,4-*b*]пиранов 408 и соответствующих нециклических продуктов 470, таутомерных оксипиразолом 759. При этом увеличение выдержки реакционной массы, повышение температуры или добавление органического основания способствуют превращению аддуктов Михаэля, выделяемых с вполне удовлетворительными выходами, в пираны. Только в случае 5-нитро-2-фурфурилиденмалонитрила в качестве основного продукта удалось выделить аддукт присоединения по Михаэлю 3-метил-4-1-(5-нитро-2-фурил)-2,2-дицианоэтил-5-пиразолон 470 (R=H, Аг=

=5-О<sub>2</sub>N-2-фурил). Последний также циклизуется в 6-амино-3-метил-4-(5-нитро-2-фурил) - 5-циано-1Н,4Н-пиразоло[3,4-*b*]пиран 408 (R=H, Ar=5-О<sub>2</sub>N-2-фурил) [400, 448].

5-Изоксазолиноны (760) при взаимодействии с бензилиденмалонитрилами 262 образуют пиразо[3,2-*d*]изоксазолы (762), по-видимому, через арилиденизоксазолиноны (761) [405]:



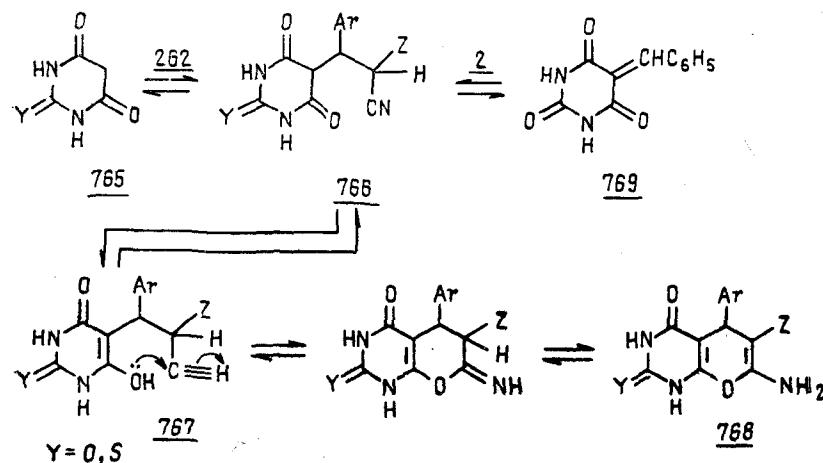
Таким путем из 4-имидазолидинонов [411], 4-тиазолинонов [333, 407], 4-тиазолидинонов [722] и тионов [412] синтезированы пирано[2,3-*d*]имидазолы, тиазолы, их гидрированные аналоги, а также тиопирано[2,3-*d*]тиазолы. Подобным образом реагируют с активированными нитрилами 262 4-оксикумарины [23] и 2-хинолины (763) [723] и образуют пирано[3,2-*c*]бензопираны и хинолины (764):



Аналогично в реакцию с арилиденпроизводными малонитрила 262 вступают барбитуровая [408, 724] и тиобарбитуровая [686] кислоты (765). При этом высокие выходы 7-амино-5-арил-6-циано-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1Н,3Н)-дионов (768) достигаются при кратковременном нагревании компонентов в водном диоксане. В применении катализаторов необходимости нет. Напротив, добавление органических оснований снижает выходы конечных продуктов, по-видимому, вследствие вывода барбитуровой кислоты в виде соли из сферы реакции.

Подтверждением хода процесса является тот факт, что 5-бензилиденбарбитуровая кислота (769) в идентичных условиях реагирует с малонитрилом и дает соответствующий 5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1Н,3Н)-дион 768 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), идентичный продукту, полученному из барбитуровой кислоты и бензилиденмалонитрила 262 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). Отсюда следует, что в обоих случаях реакция протекает через один и тот же промежуточный продукт присоединения (766) ⇌ (767), что находит-

ся в соответствии с рассмотренными выше результатами [408, 724]:



7-Амино-5-арил-6-циано-5Н-пирано[2,3-*d*]пиримидин-2(1Н),4(3Н) - дионы 768 (Y=O) [408]. Общая методика. Смесь 10 ммоль барбитуровой кислоты 765 (Y=O), 10 ммоль арилиденмалонитрила 262 в 70—100 мл 70%-ного водного диоксана нагревают до кипения и оставляют кристаллизоваться. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водным диоксаном, спиртом и перекристаллизовывают из смеси диметилформамид—вода в соотношении от 4:1 до 2:1. Соединения 768 приведены в табл. 29.

Таблица 29

7-Амино-5-арил-6-циано-5Н-пирано  
[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1Н,3Н)-дионы (768) [408]

Ar	Выход, %	T <sub>пл</sub> , °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	87	210—211
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	93	225—226
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	92	240—241
3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	230
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	214—215
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	86	226—227
2-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	225—226
3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	82	273—274
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	237—238

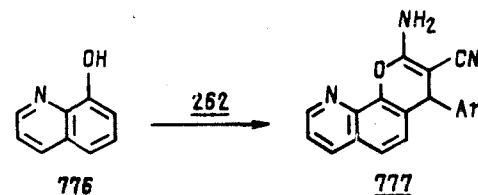
Оказалось, что 1,6-дифенил-3-циано-5,6-дигидропиридазин-4(1Н)-он (770) образует с бензилиденмалонитрилами замещенные пирано[2,3-*d*]пиридазины (771) [725]:

2-Амино-4-арил-3-цианобензо[*b*]пираны (775) [727]

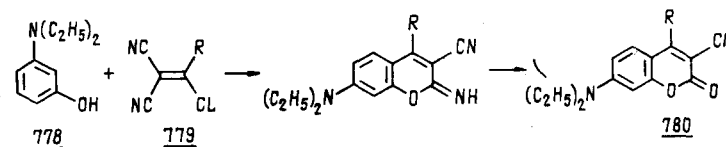
R	Y	Ar	Выход, %	Т. пл., °C
H	OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	90	241—242*
H	OH	2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	85	232—233
H	OH	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	84	201—202
H	OH	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	72	172—173
H	OH	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	227—228
H	OH	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	240—241
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	70	187—188
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OH	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	79	187—188
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OH	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	141—142
C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	OH	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	65	203—204
H	NH <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	230—231
H	NH <sub>2</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	80	210—211
H	NH <sub>2</sub>	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	235—236
H	NH <sub>2</sub>	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	69	204—205

\* Растворитель—этанол.

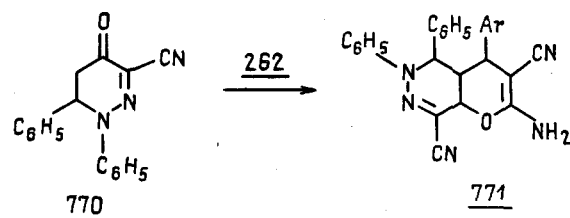
В случае 8-оксихинолина (776) получен пирано[3,2-*h*]хинолин (777) [723, 728]:



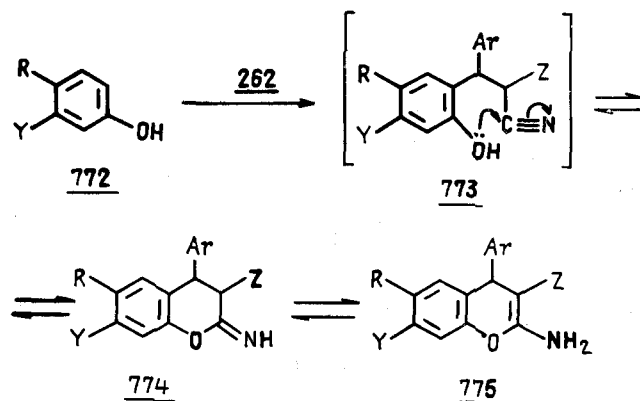
По-видимому, к рассматриваемому типу превращений следует отнести реакцию 3-(диэтиламино)фенола (778) с 1,1-дициано-2-перфторалкил-2-хлорэтиленом (779), приводящую к образованию 2-имино-4-перфторалкил-3-цианокумаринов, легко подвергающихся гидролизу в соответствующие кумарины (780) [730]:



Осуществлен ряд синтезов спиропроизводных 2-амино-4Н-пиранов. Так, взаимодействием 2-(дицианометил)-1,3-индандиона (781) с 1,3-дикарбонильными соединениями получены спиро[1,3-индандион-2,4'-(2-амино-3'-циано-4Н-пираны)] в слу-



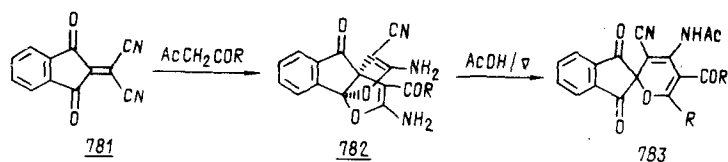
Найдено, что такие высокоосновные ароматические соединения, как резорцин, 6-гексилрезорцин, 1,3-аминофенол (772) реагируют с неперелечными нитрилами 262 [726, 727]. При этом активность электронодефицитной двойной углеродуглеродной связи арилиденпроизводных малонитрила 262 оказывается достаточной, чтобы вступать в реакцию нуклеофильного присоединения по Михаэлю с указанными фенолами. Аддукты (773) представляют интерес в том отношении, что они формально представляют собой таутомерную форму 1,5-кетонитрилов:



Аддукты Михаэля 773 в соответствии с общими закономерностями циклизуются в имины (774), стабилизирующиеся в форме 2-амино-4Н-бензо[*b*]пиранов (775). В случае 1,3-аминофенолов 772 (R=H, Y=NH<sub>2</sub>) получены 2,7-диамино-4Н-бензо[*b*]пираны 775 (R=H, Y=NH<sub>2</sub>) [727]. В эту реакцию вводятся фенол, 1-нафтол [728] и 2-нафтол [728, 729].

**2-Амино-3-циано-4-арил-4Н-бензо[*b*]пираны 775 [727].** Общая методика. К смеси 10 ммоль арилиденмалонитрила 262, 10 ммоль резорцина (или 4-гексилрезорцина, 1,3-аминофенола) 772 в 25—30 мл этанола прибавляют 3—5 капель морфолина и кипятят 5 мин. Смесь оставляют кристаллизоваться на 1—2 сут (при более продолжительной выдержке выходы пиранов несколько увеличиваются). Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из этанола. Полученные этим методом соединения 775 приведены в табл. 30. Аналогично получают 2-амино-3-циано-4-арил-4Н-нафто[2,1-*b*]пираны.

чае димедона и спиро[1,3-индандион-2,2'-(2'Н-пираны)] (783) в случае ацетилацетона, ацетоуксусного эфира, бензоилуксусного эфира через соответствующие пропелланы (782) [731]:



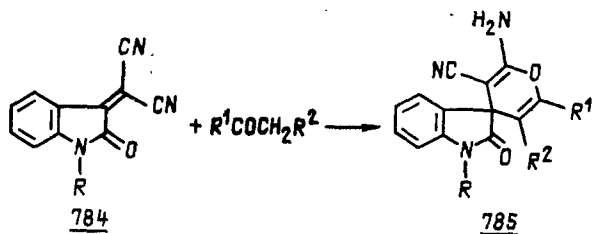
В литературе имеется много примеров синтеза спирооксидол-3,4'-(2'-амино-3'-циано-4'Н-пиранов) (785) [600, 601, 731—735] (табл. 31). Их получают реакцией 3-дицианометилен-

Таблица 31

Спиро-оксидол-3,4'-(2'-амино-3'-циано-4'Н-пираны) (785) [731]

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	75	217 (этанол)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	54	215 (вода/диоксан)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	84	186 (вода/диоксан)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	COOC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	79	216 (ацетонитрил)
H	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		84	250 (этанол)
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		74	225 (ацетонитрил)

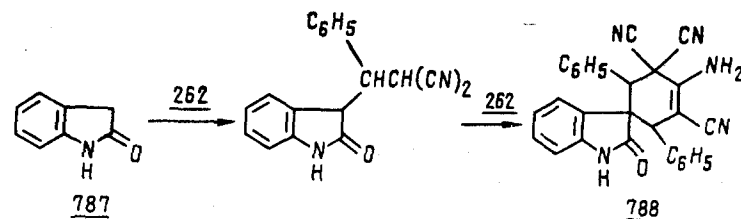
2-оксидола (784) с 1,3-дикарбонильными соединениями рядов ацетилацетона, ацетоуксусного эфира [731—734], кумарина [600], пиримидин-2,4-диола [601], димедона [731], 5-пиразолона [734, 735], 4-тиазолидона [734]:



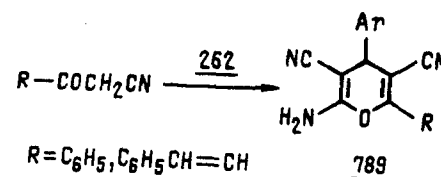
Аналогично по реакции Михаэля образуются спиро-гомофталимид-4,4'-(4'Н-пираны) (786) [594]:



Реакцией Торпа получен не ожидаемый пиран, а 3,3,5-трициано-4-амино-2,6-дифенил-2'-оксо-1',2'-дигидроспиро-4-циклогексен-1,3-(3Н)-индол (788) исходя из 2-оксидола (787) [666]:



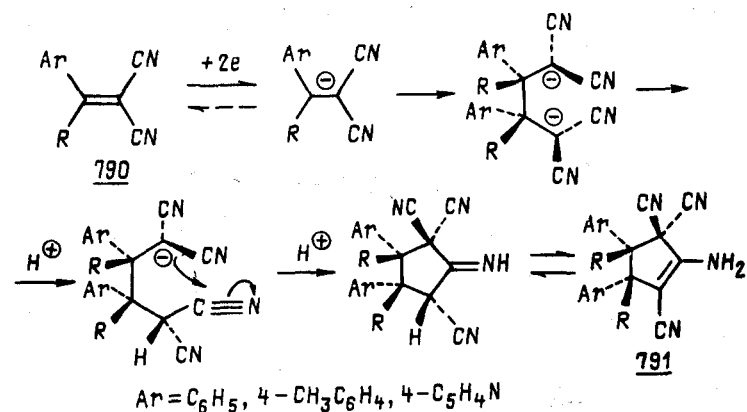
Подобно 1,3-дикарбонильным соединениям, цианометилвинил(арилкетон)кетон присоединяются по Михаэлю к бензилиденмалонитрилам и образуют производные 2-амино-4-арил-3,5-дициано-6-винил(арил)-4Н-пираны (789) [344, 402]:



Рассмотренные приемы могут быть использованы в синтезе 2-амино-3-циано-4Н-пиранов [412, 425, 426, 451].

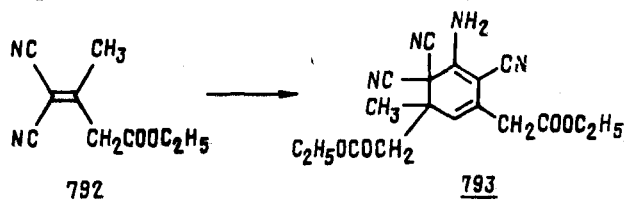
Ди- и содимеризация илиденмалонитрилов

Изучена электрохимическая восстановительная димеризация 2-арил-1,1-дицианоэтиленов (790) [736—738]. Показано, что она носит регио- и стереоселективный характер. Предлагается следующая схема превращения [736]. Получены изомерные циклопентены (791):



Известна катализируемая основаниями димеризация алкилиденпроизводных малонитрила [10, 23, 739—748]. Развитием этого метода синтеза о-аминонитрилов является использование в реакции непредельных нитрилов различного строения. Дальнейшие исследования показали, что реакция зависит от многих факторов, носит сложный характер и протекает в различных, конкурирующих направлениях, а недостаточное количество экспериментальных данных не позволяет судить о тонких различиях в механизме взаимодействия.

Димеризация илиденмалонитрилов протекает в присутствии небольших количеств оснований, а в ряде случаев носит спонтанный характер. Так, этиловый эфир 4,4-дициано-3-метил-3-бутеновой кислоты (792) димеризуется в 1,3-циклогексадиен (793) [757]:

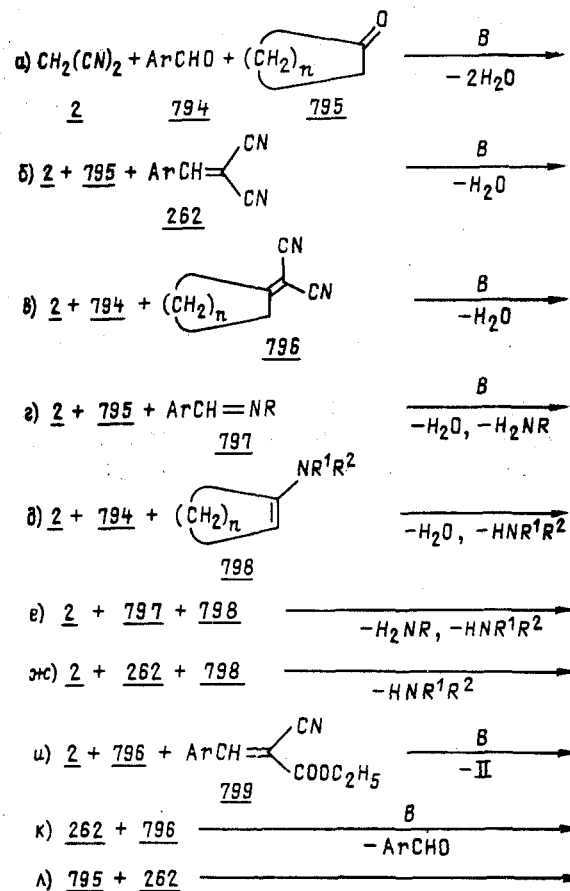


Показано, что одновременное действие малонитрила (2) на смесь ароматического альдегида (794) и циклического кетона (795) (метод а), кетона 795 и арилиденмалонитрила 262 (б), альдегида 794 и циклоалкилиденмалонитрила (796) (в), кетона 795 и азометина (797) (г), альдегида 794 и енамина (798) (д), азометина 797 и енамина 788 (е), арилиденмалонитрила 262 и енамина 788 (ж), алкилиденмалонитрила 796 и азометина 788 (з), алкилиденмалонитрила 796 и арилиденцианоуксусного эфира 799 (и) в присутствии органического основания (а—г, и) или без него (д—з) гладко образуются замещенные 1-амино-2,6,6-трициано-1,3-циклогексадиены.

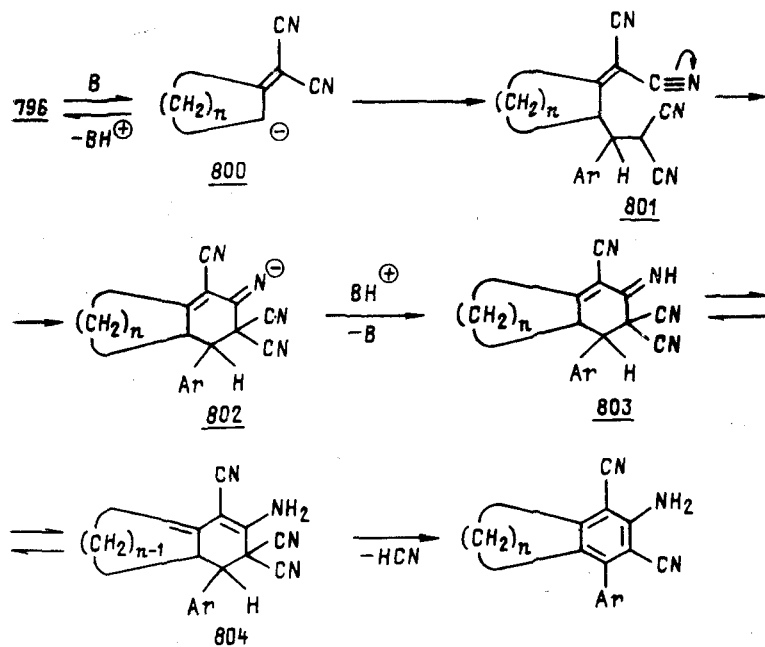
В соответствии с общими закономерностями реакции Кне-

венагеля [28, 29, 739, 749] первоначально ароматические альдегиды (а, в, д), кетоны (а, б, г) и аналогично азометины [750] (г, е, з) и енамины [751] (д, е, ж), а также арилиденцианоуксусные эфиры [470—473] (и) образуют соответствующие арилиден-262 и циклоалкилиденмалонитрилы 796. Подтверждением этому является тот факт, что выделенные в индивидуальном состоянии илиденпроизводные 262 и 796 реагируют друг с другом с образованием указанных конечных продуктов (метод к) [251, 739, 752—756]. При этом азометины 797 и арилиденпроизводные цианоуксусного эфира 799 выступают в этих реакциях как аналоги карбонильных соединений.

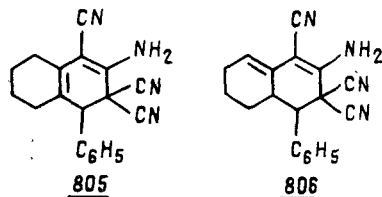
Образующиеся циклоалкилиденмалонитрилы 796 в виде аниона (800) за счет подвижных атомов водорода легко присоединяются к арилиденпроизводным малонитрила 262, как это представлено на схеме. Анион (801) в результате внутримолекулярного взаимодействия циклизуется в анион (802). Далее образующийся имин (803), как правило, стабилизируется в виде амина (804):



Впервые взаимодействие бензилиден- 262 и циклогексилиденмалононитрилов 796 (по методу *κ*) и трехкомпонентная конденсация (по методу *α*) изучены Гевальдом и Шиллом [763]. Выделенному продукту они приписали гомоаннулярную структуру (805). Однако предпочтение следует отдать гетероаннулярной системе (806), что находится в соответствии с литературными данными [23, 739, 757, 758], в том числе для 1-метил-4-пиперидона [758]:



Однако при осуществлении взаимодействия в эфире реакция протекает с промежуточным образованием замещенного тетралина, гидролизующегося до енамина 806 [757]:



Отмечено, что в случае азометинов, енаминов (*δ-3*) реакция носит автокаталитический характер.

Соединения 806, выделяемые различными способами, идентичны по температурам плавления и ИК-спектрам [23, 739, 748, 752, 757].

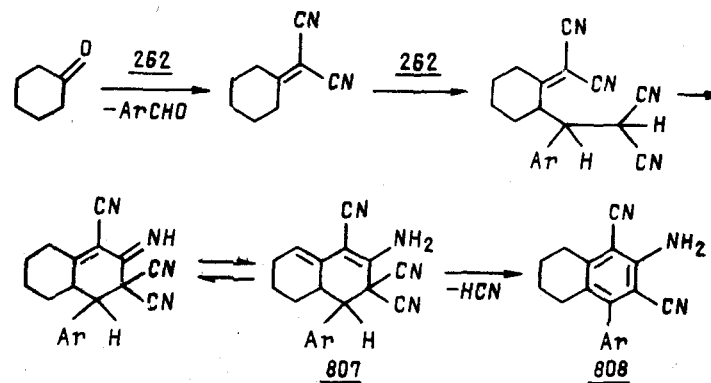
Изучение взаимодействия циклоалкилиденмалононитрилов 800 с арилиденпроизводными малононитрила 262 позволило предположить, что в реакцию с электронодефицитными непредельными нитрилами 262 должны вступать кетоны алифатического и жирноароматического рядов, циклоалканоны 795. Это предположение удалось подтвердить, осуществив реакцию при перемешивании реагентов в спиртовой среде под действием органических оснований при комнатной температуре. Так, наиболее простым способом получения соединений (808) является реакция циклогексанона с арилиденмалононитрилами 262 (метод *λ*) (табл. 32). Для достижения высоких выходов необходи-

Таблица 32

3-Амино-5-арил-2,4,4-трицианобицикло[4.4.0]-2,10-декадиены (807) и 2-амино-4-арил-1,3-дициано-5,6,7,8-тетрагидронафталины (808) [752]

Ar	(807)		(808)	
	Выход, %	Т. пл., °C	Выход, %	Т. пл., °C (из диоксана)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	256—257	85	256—257
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	94	262—263 [748]	60	250 [748]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	80	260—265 [757]	—	—
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	87	253—254	43	260—261
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	261—263	60	277
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	273—274	50	281
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	266—268	40	280—282

мо использовать соотношение реагентов 1 : 2. Можно предположить следующую схему процесса. Первоначально происходит обмен илденновыми компонентами с образованием циклогексилиденмалононитрилов, которые по вышеприведенной схеме превращаются в бицикло[4.4.0]-2,10-декадиены (807):

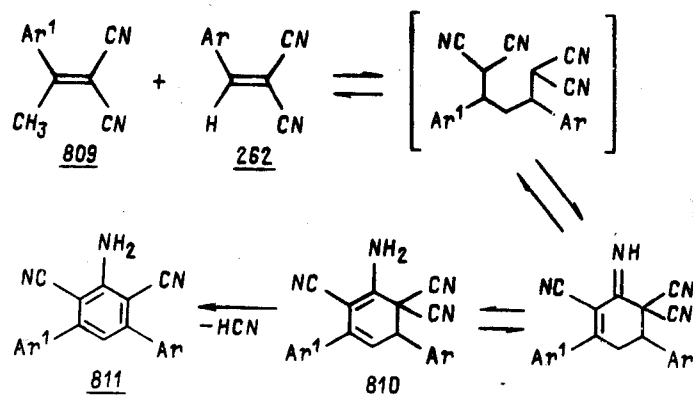




1-Амино-3,5-диарил-2,6,6-трициано-1,3-циклогексadiens (810) [752]

Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Метод получения	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	А	84	137—138 и 183—185 (бензол)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>а</sup>	А	85	150—153 и 213—215 (бензол—гексан)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>б</sup>	А	84	110—112 и 245—256 (бензол)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>в</sup>	А	93	98 и 214—215 (бензол—гексан)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>б</sup>	Б	90	208—209 (нитрометан)
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>г</sup>	А	69	76 и 253 (бензол—гексан)
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>б</sup>	А	81	147 и 215—216 (бензол)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Б	66	127—130 и 210 (бензол)

Изучено взаимодействие 2-арил-1,1-дициано-1-пропенов (809) с арилиденпроизводными малонитрила 262 [23, 251, 515, 739, 748, 752—756, 759—762]. При этом, как и следовало ожидать, образуются продукты присоединения по Михаэлю производных пропенов 809 к непредельным нитрилам с активной двойной связью углерод—углерод 262. Только образованием соответствующих аддуктов Михаэля можно объяснить последующие пути реакции. Однако изолировать или доказать спектрально образование продуктов Михаэля не удалось вследствие их дальнейшего превращения со скоростью, превышающей скорость их образования. По аналогии с приведенными выше данными эта стадия процесса является обратимой. Далее по одному из направлений может иметь место обмен метиленовыми компонентами. Оно реализовано в случае 2-фурфурилиденмалонитрила 262 (Ar=2-C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O):



В свою очередь, в зависимости от условий циклогексadiens (810) (табл. 33) претерпевают превращения в двух направлениях: в сторону образования анилинов (811) и 4,6-диарил-2-дицианометил-3-цианопиридинов. Показано, что 3-амино-5-арил-2,4,4-трицианобисцикло[4.4.0]-2,10-декадиены 806, как и соответствующие 1-амино-3,5-диарил-2,6,6-трициано-1,3-циклогексadiens 810 в присутствии оснований превращаются в результате дегидроцианирования в 2-амино-4-арил-1,3-дициано-5,6,7,8-тетрагидронафталины 808 или 3,5-диарил-2,6-дицианоанилины 811.

Для получения дицианоанилинов 811 и нафтиламинов 808 реакцию можно проводить без выделения производных 1,3-циклогексadiens 810 и бицикло[4.4.0]-2,10-декадиенов 807. Процесс протекает более гладко при использовании очищенных соединений, а выходы и качество конечных продуктов при этом выше. Однако во всех случаях образования замещенных дицианоанилинов 811 реакция идет в более мягких условиях, чем образо-

вание нафтиламинов 808, хотя при ароматизации 1,3-циклогексadiens 810 следует считаться с возможностью рециклизации их в пиридины.

1-Амино-2,6,6-трициано-3,5-диарил-1,3-циклогексadiens 810 [752]. Общие методики.

А. 10 ммоль 1,1-дициано-2-фенил-1-пропена 809 или его замещенного и 10 ммоль арилиденмалонитрила 262 нагревают в 50 мл эфира в присутствии 1,5—2 мл триэтиламина 10—30 мин. Растворитель испаряют в токе воздуха при непрерывном перемешивании для возможно более быстрого образования осадка (при несоблюдении этих условий образуется смола). Осадок промывают небольшим количеством эфира.

Б. 5 ммоль 1,1-дициано-2-фенил-1-пропена 809 и 5 ммоль арилиденмалонитрила 262 растворяют при нагревании в 10 мл этилового спирта и прибавляют 1 каплю триэтиламина. Реакционную массу оставляют при комнатной температуре на 10—20 мин. Потиранием стеклянной палочкой о стенки сосуда вызывают выпадение осадка. Через 1 ч выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, гексаном. Выходы синтезированных этим методом циклогексadiens 810 представлены в табл. 33.

3,5-Дифенил-2,6-дицианоанилин (811) [748]. Растворяют при нагревании 1,68 г (10 ммоль) 1,1-дициано-2-фенил-1-пропена 809 и 1,54 г (10 ммоль) бензилиденмалонитрила 262 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в 15 мл этанола и добавляют по каплям при перемешивании 1,4 мл пиперидина. Для завершения кристаллизации, наступающей через 1 ч при потирании стеклянной палочкой о стенки сосуда, реакционную массу оставляют на ночь, выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 2,2 г (84%) продукта с т. пл. 226° С (табл. 34, 35).

Показано, что побочным продуктом реакции между соединениями 262 и 809 является 2,4-диамино-6-(2,4-дифенил-1-циано-1,3-бутадиен-1-ил)-5-цианоникотинитрил [762], который синтезирован взаимодействием бензилиденмалонитрила, 1,1-дициано-2-фенил-1-пропена и малонитрила [763].

Таблица 34

## 3,5-Диарил-2,6-дицианоанилины (811) [752]

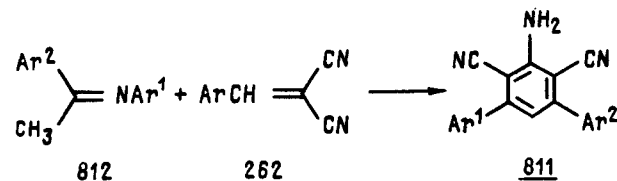
Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	64	250—251 (этилацетат)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	—	213—215 (спирт)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	53	223 (бензол)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	52	277—278 (спирт)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	46	178—179 (спирт)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	53	207 (толуол)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	43	222 (спирт)
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	41	198 (1-бутанол)
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	27	300 (AcOH)
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> <sup>a</sup>	46	266—268 (спирт)
2-Тиенил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	47	241—243 (спирт)
2-Фурил	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	24	232—234 (1-бутанол)
2-Фурил	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	40	242 (1-бутанол)
2-Фурил	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	33	272—273 (1-бутанол)

Таблица 35

3,5-Дифенил-2,6-дицианоанилин 811 (Ar<sup>1</sup>=Ar<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

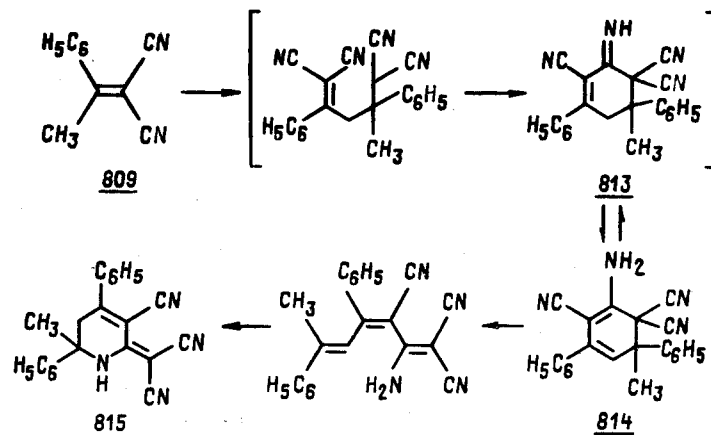
Исходные реагенты	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
(262), (809)/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/пиперидин	84	226	[748]
(262), бензилидендиануксусный эфир/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/пиперидин	51	226	[748]
(2), (262), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/пиперидин	64	226	[772]
(262), (809)/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> /пиперидин	65	226	[759]
(262), (812)	38	226	[764]
(2), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CSCH <sub>2</sub> COC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/NaOH	70	226	[772]

Кроме того, 2,6-дицианоанилины 811 получают трехкомпонентной конденсацией альдегидов, кетонов и малононитрила [583, 748, 752], а также реакцией азометинов (812) и бензилиденмалонитрилов 262 [764, 765]:



Выше было показано, что замещенные 1-амино-2,6,6-трициано-1,3-циклогексадиены при дегидроцианировании превращаются в соответствующие 2,6-дицианоанилины. Однако в зависимости от строения 1,3-циклогексадиенов и условий проведения синтеза можно целенаправленно осуществить рециклизацию их в производные пиридинов. Данное направление характерно для продуктов димеризации или кросс-димеризации 810 и совершенно не характерно для бицикло[4.4.0]-2,10-декадиенов 807 и 1,3-циклогексадиенов с этоксикарбонильной группой [746, 747, 752—756].

Рассматриваемая реакция представляет интерес в том отношении, что позволяет переходить от замещенных 1,3-циклогексадиенов 810 к дигидро- и тетрагидропиридинам. Учитывая, что ранее была изучена трансформация пиридиниевых солей в анилины [766], обнаруженная рециклизация существенно расширяет границы этого раздела синтетической органической химии. Кроме того, в ряде случаев продукту димеризации алкилиденмалонитрилов в литературе ошибочно приписано строение иминоциклогексенов или аминокциклогексадиенов. Например, продукт конденсации ацетофенона с малононитрилом, описанный как 1-имино-5-метил-3,5-дифенил-2,6,6-трициано-2-циклогексен (813) [511], в действительности является 2-метил-2,4-дифенил-5-циано-6-дицианометилен-1,2,3,6-тетрагидропиридином (815) — продуктом рециклизации 1-амино-5-метил-3,5-дифенил-2,6,6-трициано-1,3-циклогексадиена (814) [746]:



Исходные циклогексадиены (816)  $\rightleftharpoons$  (817) получены по вышеприведенной схеме. Следует отметить, что протоны  $C^4H$  и

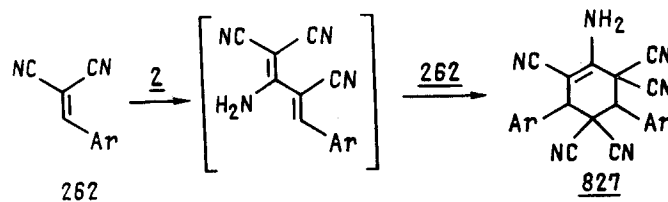


Действием минеральных кислот соли **821** количественно превращаются в тетрагидропиридины **822**, которые, в свою очередь, с основаниями образуют исходные соли.

В условиях реакции имеет место окислительный переход тетрагидропиридинов **822** в 4,6-диарил-3-циано-2-дицианометилен-1,2-дигидропиридины (**823**), строение которых подтверждено встречным синтезом из 4,6-дифенил-2-хлор-3-цианопиридина (**825**) и натриймалононитрила, а также из димера малононитрила **3** и халкона [251]. Подкисление солей (**826**) ведет непосредственно к пиридинам (**824**).

Аналогично взаимодействует 1,1-дициано-2-циклопропил-1-пропен **517** ( $R^1=H$ ,  $R^2=$ циклопропил) с бензилиденмалононитрилом. Полученный при этом 1-амино-2,6,6-трициано-5-фенил-3-циклопропил-1,3-циклогексадиен рециклизован в 2-дицианометилен-6-фенил-3-циано-4-циклопропил-1,2-дигидропиридин [770].

Показано, что в результате реакции бензилиденмалононитрилов **262** с малононитрилом образуется 2-амино-4,6-диарил-1,3,3,5,5-пентациано-1-циклогексен (**827**) [771]:



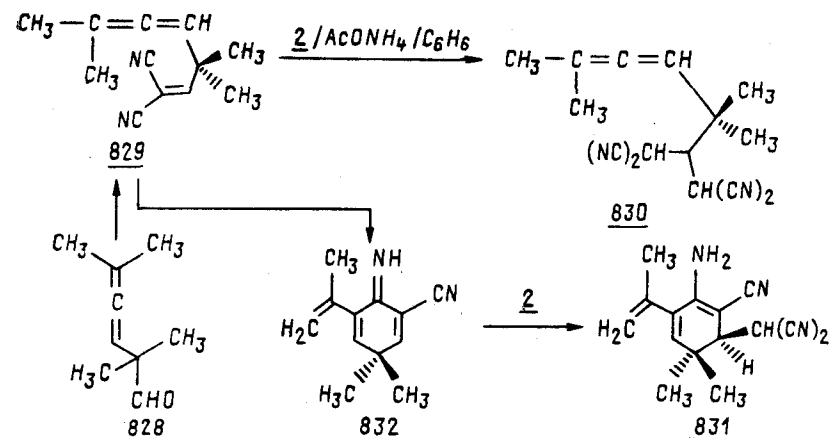
2-Амино-4,6-дифенил-1,3,3,5,5-пентациано-1-циклогексен **827** ( $Ar=C_6H_5$ ) [771]. 1,56 г (10 ммоль) Бензилиденмалононитрила **262** ( $Ar=C_6H_5$ ) и 0,33 г (5 ммоль) малононитрила растворяют в 30 мл 2-пропанола и добавляют 5 капель морфолина. Смесь перемешивают 2 ч при 20°С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают 2-пропанолом, гексаном. Получают 1,4 г (75%) продукта с т. пл. 231—232°С (из 2-пропанола).

Аналогично получен 2-амино-4,6-(3-фторфенил)-1,3,3,5,5-пентациано-1-циклогексен **827** ( $Ar=3-FC_6H_4$ ) с выходом 78%, т. пл. 219—221°С.

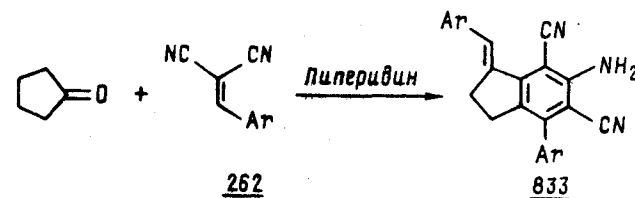
### 4.3. Циклизация илиденмалононитрилов

Циклизация илиденмалононитрилов является удобным методом синтеза самых разнообразных карбо- и гетероциклических аминов. В настоящем разделе будут рассмотрены в основном реакции циклизации илиденмалононитрилов с участием нитрильной группы и винильного, аллильного или способного к енолизации атома углерода. Реакции этого типа достаточно хорошо изучены [4, 9, 10, 21, 23, 739, 773—775].

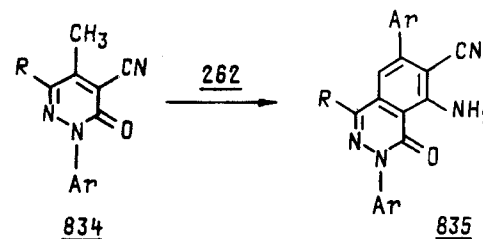
Показано, что 7,7-дициано-1,5,5-триметил-2,3,6-гептатриен (**829**), получаемый из соответствующего альдегида (**828**), образует с малононитрилом аддукт (**830**), циклизующийся с 69%-ным выходом в 2-амино-6-дицианометил-5,5-диметил-3-изопропенил-1-циано-1,3-циклогексадиен (**831**). Последний получен также реакцией 1,4-циклогексадиена (**832**) с малононитрилом [776]:



Кетоны алифатического ряда циклоалканоны вступают во взаимодействие с бензилиденмалононитрилами [372, 618, 777]. Таким путем из циклопентанона получены замещенные анилы (**833**) [777]:

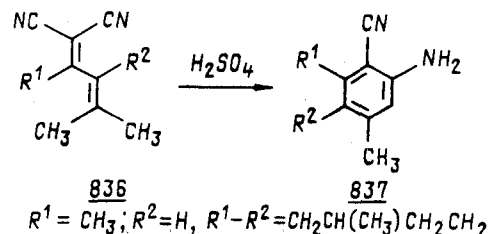


Подвижность атомов водорода метильной группы замещенных 4-метил-5-цианопиридазин-6(1H)-онов (**834**) оказывается достаточной для того, чтобы осуществить присоединение их по Михаэлю к бензилиденмалононитрилам **262**. Дальнейшее замыкание бензольного ядра по реакции Торпа ведет к фталазионам (**835**) [778, 779]:



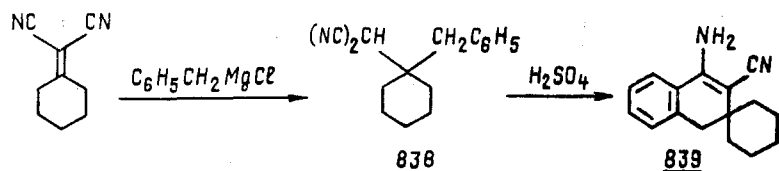
Циклизацию нитрильной группы с участием  $sp^2$ -углеродного атома обычно осуществляют в кислой среде. В качестве каталитических агентов используют серную, фосфорную кислоты,

кислоты Льюиса. При этом все реакции этого типа можно разделить на три группы: циклизации илиденпроизводных малонитрила неопределенных соединений, ароматических и гетероциклических производных. Так, илиденмалонитрилы, получаемые из окиси мезитила, пулегона, циклизуются в концентрированной серной кислоте соответственно в нитрил 4,6-диметилантраниловой кислоты и 2-амино-4,6-диметил-1-циано-5,6,7,8-тетрагидронафталин [780]:



Нитрил 4,6-диметилантраниловой кислоты (837) ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ) [780]. К 20 мл концентрированной серной кислоты, охлажденной до  $5^\circ\text{C}$ , медленно, при перемешивании прибавляют 4 г 3,5-диметил-2-циано-2,4-гексациненовой кислоты (836) ( $\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2 = \text{H}$ ). Раствор оставляют при комнатной температуре на 4 ч, после чего выливают на лед. Кислый раствор нейтрализуют раствором щелочи. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат на воздухе. После сублимирования в вакууме и перекристаллизации из петролейного эфира получают 3,2 г (80%) продукта в виде бесцветных кристаллов с т. пл.  $62-63^\circ\text{C}$ .

1-Бензил-1-(дицианометил)циклогексан (838), полученный по реакции циклогексиденмалонитрила с бензилмагнийхлоридом, циклизуется также под действием концентрированной серной кислоты в 4-амино-3-циано-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) (839) [781]:



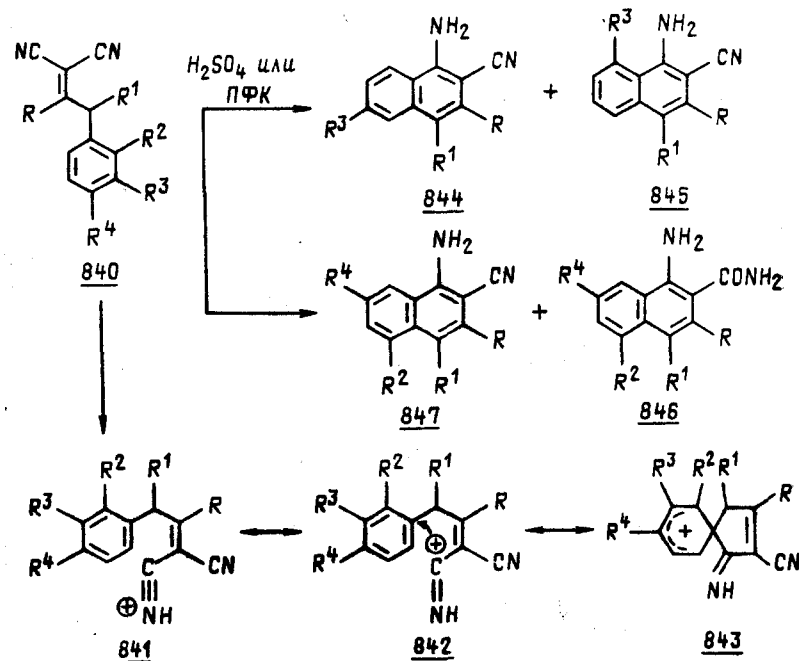
1-Бензил-1-(дицианометил)циклогексан (838) [781]. К раствору бензилмагнийхлорида в эфире, полученному из 14,4 г (0,6 моль) магниевых стружек и 76 г (0,6 моль) бензилхлорида, в 300 мл сухого эфира при перемешивании прибавляют по каплям раствор 58,4 г (0,4 моль) циклогексиденмалонитрила в 150 мл эфира, поддерживая температуру реакционной смеси  $30-35^\circ\text{C}$ . Затем перемешивают при этой температуре 5 ч, охлаждают ледяной водой и прибавляют по каплям 180 мл 20%-ного раствора серной кислоты при  $10-15^\circ\text{C}$ . Перемешивают при  $25^\circ\text{C}$  до полного разложения комплекса. Органический слой отделяют, промывают водой и сушат над сульфатом магния. После отгонки растворителя остаток перегоняют в вакууме и собирают фракцию при  $203-205^\circ\text{C}/5$  мм рт. ст., которая кристаллизуется. Выход продукта составляет 90 г (94%). После перекристаллизации из нонана получают продукт с т. пл.  $67^\circ\text{C}$ .

4-Амино-3-циано-1,2-дигидроспиро(нафталин-2,1'-циклогексан) 839 [781]. К 10 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании прибавляют порциями 5 г (0,021 моль) динитрила 838 при  $20-25^\circ\text{C}$ . При этой температуре перемешивают 2 ч, затем выливают на лед, осадок отфильтровывают и при перемешивании нейтрализуют 20%-ным раствором аммиака. Енаминитрил экстрагируют эфиром, промывают эфирный раствор водой и сушат над сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывают из смеси этанол-вода 2:1 и получают 3,7 г (74%) продукта с т. пл.  $122-124^\circ\text{C}$ .

Аналогично получают другие гидрированные бензо- и нафтоаннелированные циклоалканы [782].

При проведении этих реакций следует считать с возможностью гидролиза нитрильной группы, замены аминогруппы на гидроксил, что приводит к получению амидов карбоновых кислот, циклических кетонов или вицинальных кетокарбоксамидов [9].

Илиденмалонитрилы, производные бензилкетонов (840), замыкают бензольное кольцо с образованием 1-амино-2-циано-нафталинов (844) — (846) [9, 23, 783—787]:



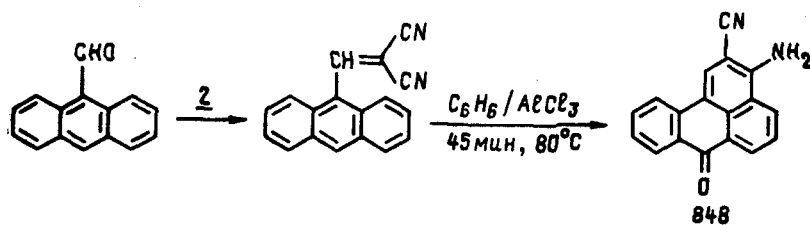
В случае соединений 840 ( $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{H}$ ) выделены изомерные нафталины (844) и (845) [785]. Отмечено также образование наряду с аминонитрилами (843), (847) продуктов гидролиза (841). Предполагается схема циклизации через интермедиаты (841)  $\leftrightarrow$  (842)  $\leftrightarrow$  (843) [786] (табл. 36).

Таблица 36

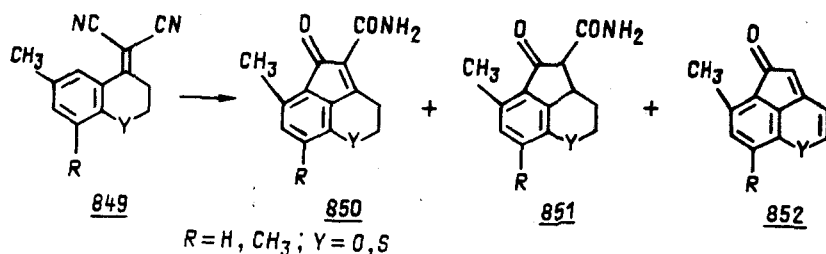
1-Амино-2-циано-3-R-нафталины (844)  
(R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=H) [784]

R	Выход, %	Т. пл., °C
CH <sub>3</sub>	73	148
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	67	109—110
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	58	92—93
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	46	86—87
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	70	135—136

Аналогично получен 3-амино-2-цианобензантрон (848), предложенный в качестве полупродукта красителя для полиэфирных волокон [788]:



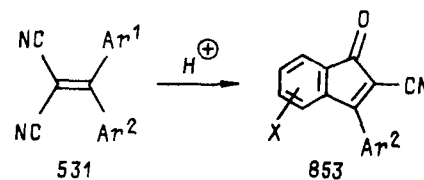
В качестве примеров синтеза этим методом енаминонитрилов гетероциклического ряда можно привести циклизацию дициановиниламинофенов [789], арилазомалононитрилов [183—185], 6,8-диметил-4-хроман- и 6-метилтиохроманилиденмалононитрилов [9, 790], 1Н-нафто[2,1-*b*]пиран-1-илиденмалононитрилов [791]:



В случае соединений 840 (R<sup>2</sup>=R<sup>4</sup>=H) выделены изомерные 849 (R=H) в результате диспропорционирования получена смесь аценафтенон (850), (851), (852) [9, 790]. Реакция очень чувствительна к строению исходных илиденмалононитри-

лов, в результате чего практически невозможно точно предсказать конечные продукты.

Циклизация 1,1-диарил-2,2-дицианоэтиленов 531 приводит к образованию 3-арил-2-циано-1-инданон (853) [9]:



3-Арил-2-циано-1-инданон 853 [9]. Раствор 12 ммоль 1,1-диарил-2,2-дицианоэтилена 531 в 50 мл эфира трихлористого бора кипятят 1 ч, после чего выливают при перемешивании на лед. Смесь экстрагируют хлороформом, объединенный экстракт сушат над безводным сульфатом магния и упаривают досуха. После перекристаллизации остатка из метанола получают 22—86% продукта (табл. 37).

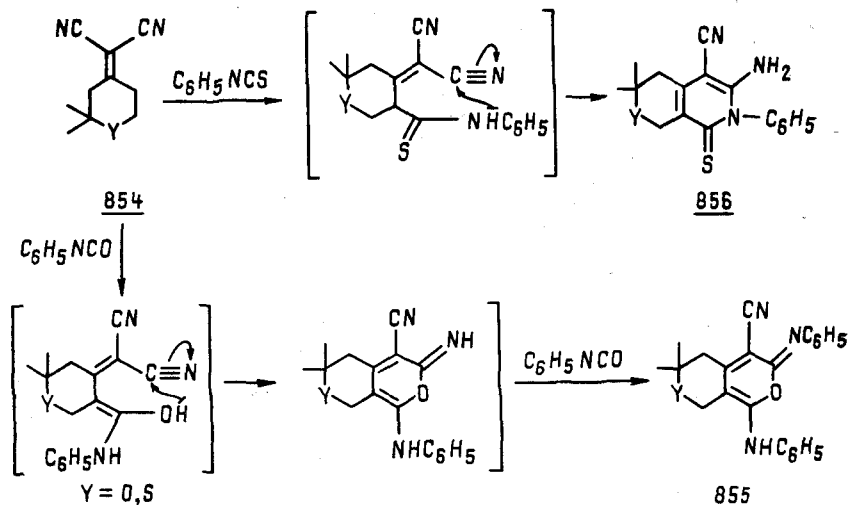
Таблица 37

3-Арил-2-циано-1-инданон (853) [9]

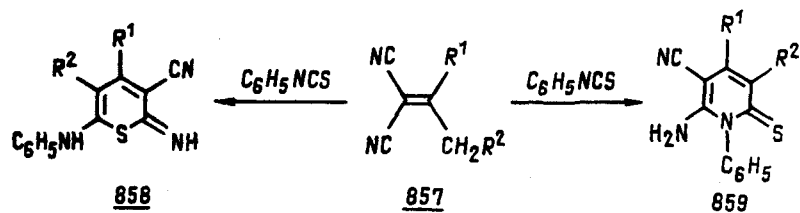
X	Ar	Выход, %	Т. пл., °C
7-CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	86	187—188
7-CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	38	214—215
5-CH <sub>3</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	22	213—214
7-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	60	179—180
7-CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	76	184—186

#### 4.3.1. Реакции илиденмалононитрилов с активной метиленовой группой

Замещенные дициановинилметаны содержат в своем составе активную метиленовую или метильную группу и потому их превращения чрезвычайно многообразны. За счет этой метиленовой или метильной группы они могут присоединяться по Михаэлю к непредельным соединениям, вступать в реакции Кневенагеля, сочетаться с солями диазония, реагировать с соединениями с кумулированными связями. Так, 4-дицианометиленпроизводные пирана и тиопирана (854) вступают во взаимодействие с изоцианатами и изотиоцианатами. Показано, что реакции протекают в различных направлениях. В первом случае получают пирано(тиопирано)[3,4-*c*]пираны (855), а во втором — пирано(тиопирано)[3,4-*c*]пириды (856) [792]:



Илиденмалононитрилы простого строения (857) с изотиоцианатами приводят к 2-имино-2H-тиопиранам (858) [793] или 6-амино-5-цианопиридин-2(1H)-тионам (859) [794]:



Можно предположить, что пиридинтионы 859 являются продуктами рециклизации иминотиопиранов 858 (табл. 38).

Таблица 38

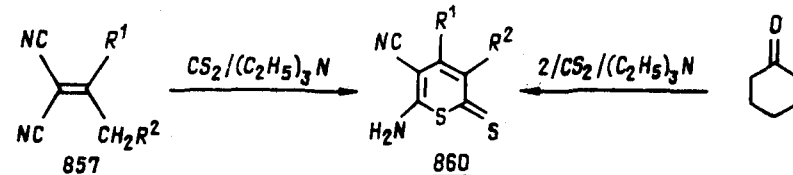
6-Амино-1-фенил-5-цианопиридин-2(1H)-тионы (859) [794]

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	76	269—270 (нитрометан)
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	78	239 (диметилформамид)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	45	216—218 (метанол)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	42	223—225 (бутанол)

**2-Имино-5-фенил-6-фениламино-2H-пиран 858** (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [793]. Перемешивают 10 ммоль 1,1-дициано-3-фенил-1-пропена 857 (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 10 ммоль фенилизотиоцианата и 2 г поташа в 10 мл диметилформамида 30 мин при 20°С, после чего разбавляют 150 мл воды. Смесь

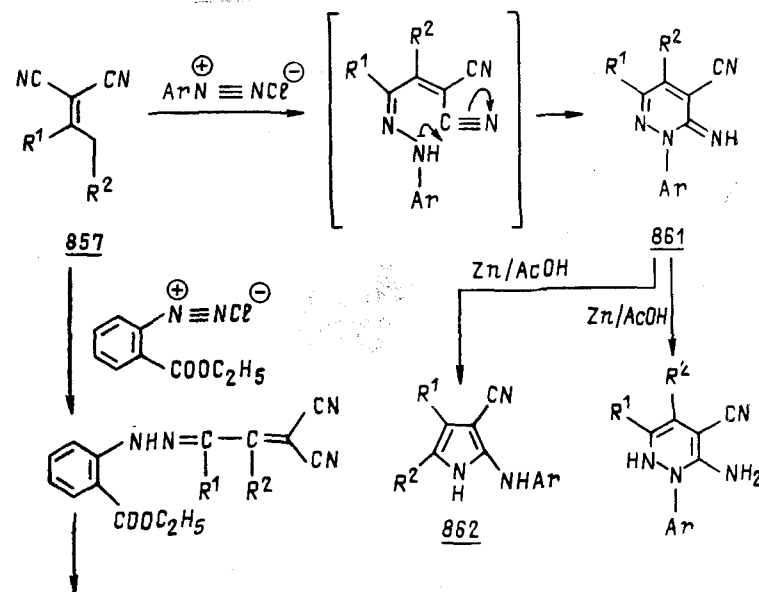
нейтрализуют 5 мл концентрированной соляной кислоты, выдерживают 4 ч и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой. Получают 55% продукта с т. пл. 294—298°С.

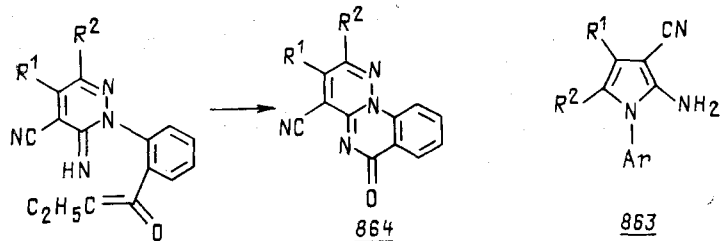
Илиденмалононитрилы 857 реагируют с сероуглеродом в присутствии оснований и образуют 6-амино-5-циано-2H-тиопиран-2-тионы (860) [795]:



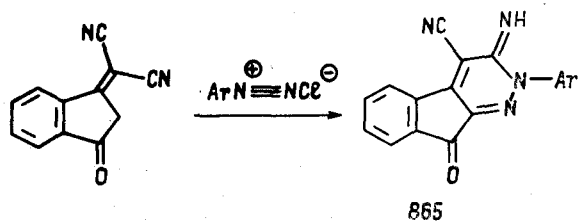
**6-Амино-3,4-тетраметил-5-циано-2H-тиопиран-2-тион 860** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) [795]. К раствору 9,8 г (0,1 моль) циклогексанона, 6,6 г (0,1 моль) малононитрила и 30 мл сероуглерода в 30 мл метанола добавляют по каплям при перемешивании 6 мл триэтиламина. После просветления раствора выделившийся продукт отфильтровывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из пропанола. Получают 13,5 г (61%) продукта в виде оранжевых кристаллов с т. пл. 270—272°С.

Сочетанием илиденмалононитрилов 857 с солями диазония получают замещенные 1-арил-6-имино-5-цианопиридазины (861) [24, 459, 796—804], использованные в синтезе 2-амино-3-циано-1-арилпирролов (862), (863) [797, 798], а в случае солей диазония, получаемых из антралиновой кислоты, — пиридазино-[3,2-*b*]хиназолинов (864) [801, 802]:

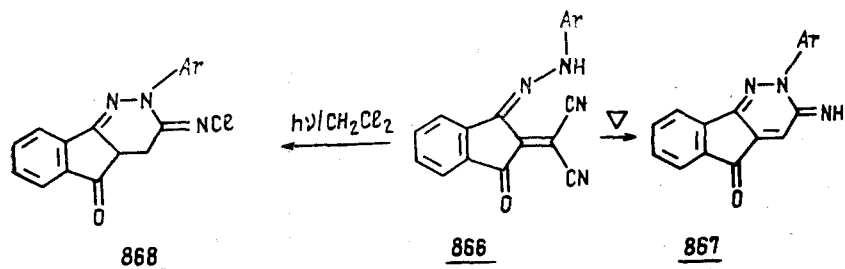




Аналогично получены индано[2,1-с]пиридазины (865) [805]:

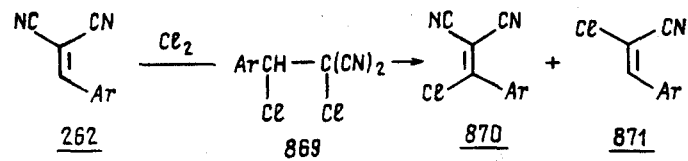


Фенилгидразоны дицианометилениндандионов (866) термически или фотохимически в дихлорметане циклизуются соответственно в индано[1,2-с]пиридазины (867) и их N-хлоримины (868) [806, 807]:



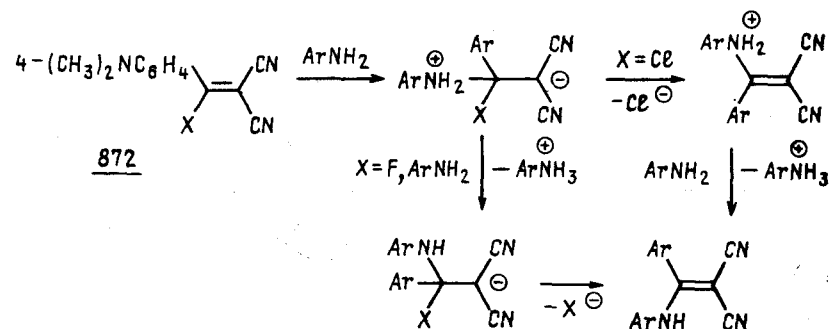
#### 4.3.2. Галогенпроизводные илиденмалонитрилов

Для илиденмалонитрилов не характерны реакции электрофильного присоединения. Однако реакции присоединения галогенов известны. Так, присоединением хлора к арилиденмалонитрилам 262 получают 2-арил-1,1-дициано-1,2-дихлорэтаны (869). Показано, что в дальнейшем они могут отщеплять либо галогеноводород с образованием 1-арил-2,2-дициано-1-хлорэтиленов (870), либо циановодород с образованием 2-арил-1-хлор-1-цианоэтилена (871) [808]. Обычно образуется смесь соединений 870 и 871:

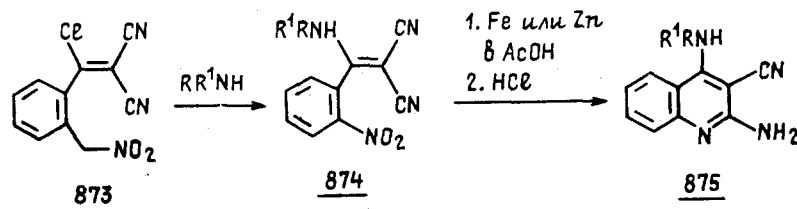


1,2-Дихлор-1,1-дициано-2-фенилэтан 869 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) [808]. Раствор 25-г бензилиденмалонитрила 262 ( $\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) в 40 мл ацетонитрила насыщают газообразным хлором до привеса реакционной массы на 14 г. Затем отгоняют растворитель и продукт перекристаллизовывают из метанола. Получают 80% продукта с т. пл.  $63^\circ\text{C}$ .

Галогенпроизводные илиденмалонитрилов с атомом галогена у  $sp^2$ -гибридизированного атома углерода обладают высокой реакционной способностью по отношению к различным нуклеофилам [809—815]. В работе [809] представлены данные по кинетике реакции илиденпроизводных (872) ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$ ) с анилинами. Показано, что она имеет первый порядок по амину для хлориленмалонитрилов 872 ( $\text{X} = \text{Cl}$ ) и второй порядок по амину для фторпроизводных 872 ( $\text{X} = \text{F}$ ):



Реакция обмена атома галогена в 2,2-дициано-1-(2-нитрофенил)-1-хлорэтилене (873) использована в синтезе хинолинов (875) через илиденпроизводное (874) [810]:

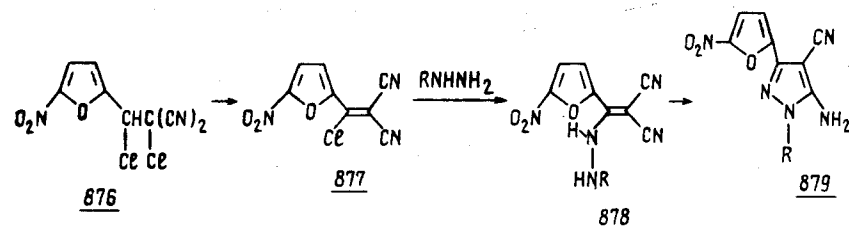


Вслед за восстановлением нитрогруппы следует циклизация в хинолин 875.

В случае 1-(5-нитрофурил-2)-2,2-дициано-1-хлорэтана (877) и гидразинообразующиеся 1,3-гидразионитрилы (878) цикли-



зуются в 5-амино-3-(5-нитрофурил-2)-4-циано-1-R-пиразолы (879) [811]:



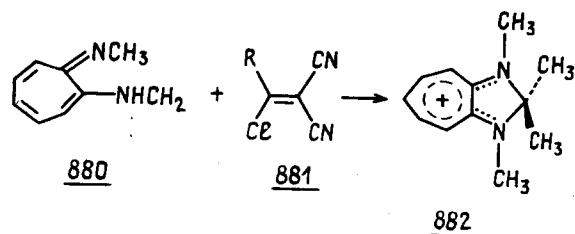
3(5)-Амино-5(3)-(5-нитрофурил-2)-4-цианопиразол 879 (R=H) [811]. К раствору 2,6 г (10 ммоль) 1-(5-нитрофурил-2)-2,2-дихлорэтана (876) в 25 мл ацетонитрила добавляют по каплям при комнатной температуре за 3 мин 1,4 мл (10 ммоль) триэтиламина в 5 мл ацетонитрила. Перемешивание продолжают 15 мин, растворитель удаляют в вакууме. Образующийся хлориденмалонитрил 877 в смеси с хлоридом триэтиламина используют без выделения и очистки. К остатку прибавляют 5,25 мл (20 ммоль) 20%-ного раствора гидразингидрата в 12 мл уксусной кислоты и нагревают 4 ч при кипении. К остывшей реакционной смеси прибавляют 15 мл воды и выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, спиртом и перекристаллизовывают (табл. 39).

Таблица 39

5-Амино-3-(5-нитрофурил-2)-4-циано-1-R-пиразолы (879) [811]

R	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
H	89	256—260 (CH <sub>3</sub> CN/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	198—200 (CH <sub>3</sub> CN/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
2,4-(O <sub>2</sub> N) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	90	280—285 (CH <sub>3</sub> COOH)
H <sub>2</sub> NCO	95	267—269
H <sub>2</sub> NCS	82	270 (CH <sub>3</sub> CN/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)

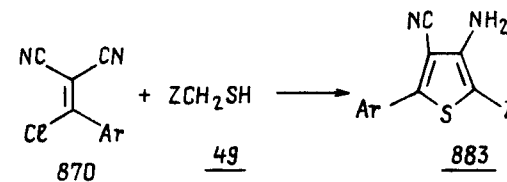
Интересно протекает реакция 1-метиламино-7-метилимино-1,3,5-циклогептатриена (880) с хлорметиленмалонитрилами (881), приводящая к циклогепта[d]имидазолам (882) [812]:



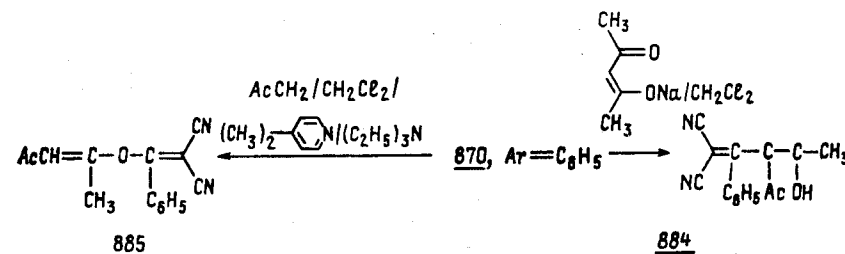
1,1-Дициано-2-фенил-2-хлорэтилены предложены в синтезе 2-алкокси-6-фенил-5-цианопиримидин-4(3H)-тионов и замещен-

ных 5-амино-6-цианотиено[2,3-d]пиримидинов на их основе [813].

Атом хлора в илиденпроизводных 870 может быть замещен на алкилтиогруппы при взаимодействии с меркаптанами. При этом, если алкильная группа представляет собой метиленовое звено, связанное с электроноакцепторным заместителем, то получаемые с хорошими выходами 3-амино-4-цианотиофены (883) предложены в качестве полупродуктов красителей [814]:



В работе [815] изучено взаимодействие 1,1-дициано-2-фенил-2-хлорэтилена 870 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с ацетилацетоном и его производными в различных условиях. В случае ацетилацетоната натрия получают продукт С-алкилирования в виде цис-изомера (884). Транс-изомер как промежуточный продукт фотохимической реакции циклизуется в 3-циано-2-пирдон. В случае катализа органическими основаниями получены продукты О-алкилирования (885) в смеси Е- и Z-изомеров с выходами 55 и 11%, соответственно:

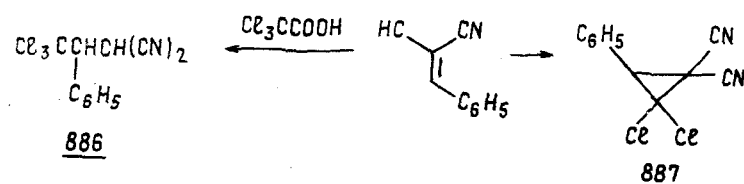


Фенилацетилацетонат таллия с 1,1-дициано-2-хлорэтиленом образует Z-изомеры продуктов О-алкилирования. При этом с 1,1-дициано-2-хлор-1-пропеном выделен 4,6-диметил-2-дицианометилен-5-фенил-2Н-пирон [815].

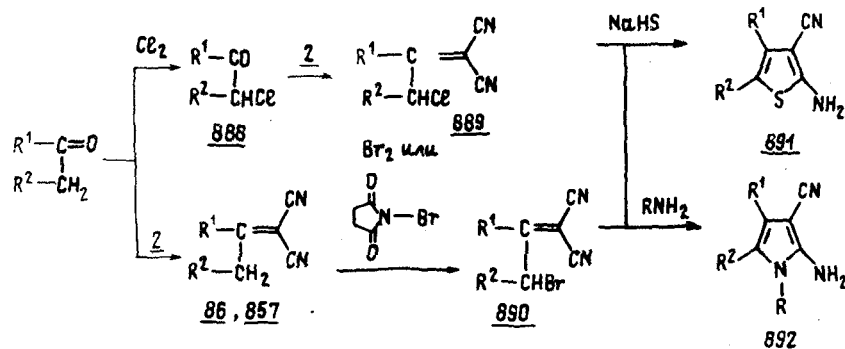
О дициановинилировании бензола речь шла выше [567]. Однако следует отметить, что в случае фенолята калия выделен 1,1-дициано-2-феноксиэтилен, изомеризующийся в присутствии безводного хлорида алюминия (III) в 4-оксибензилиденмалонитрил. Рассматриваемая реакция алкилирования предложена как метод синтеза ароматических альдегидов [567].

В органическом синтезе используют также другие галогенпроизводные нитрилов, получаемых на основе илиденмалонитрилов. Найдено, что бензилиденмалонитрил с трихлоруксусной кислотой в результате присоединения и декарбоксилиро-

вания. дает 3,3-дициано-1,1,1-трихлор-2-фенилпропан (886) [816] или 1,1-дихлор-2,2-дициано-3-фенилциклопропан (887) [817], по-видимому, образующийся через продукт 886:



В органическом синтезе нашли применение илиденмалонитрилы, содержащие звено 3,3-дицианоаллилхлорида (889) или бромида (890). Их получают конденсацией Кневенагеля  $\alpha$ -галогенкетонов (888) либо галогенированием илиденмалонитрилов типа 86, 857 [29, 818, 819]:



2-Галогенэтилиденмалонитрилы использованы в синтезе 2-амино-3-цианотиофенов (891) [819—823], пирролов (892) [824—826].

2-Хлорциклогексидиенмалонитрил 889 ( $R^1-R^2=(CH_2)_4$ ) [819]. Смесь 6,6 г (0,1 моль) малонитрила, 13,2 г (0,1 моль) 2-хлор-1-циклогексанона, 5 мл уксусной кислоты, 0,3 г  $\beta$ -аланина и 60 мл бензола нагревают на водяной бане до прекращения выделения воды. После завершения реакции смесь промывают насыщенным раствором хлорида натрия и разгоняют. Собирают фракцию с т. кип. 148—150° С. Получают 12 г (67%) продукта.

3-Бром-1,1-дициано-1-пропены 890 [818]. Растворяют 0,3 моль илиденмалонитрила 86 или 857 в 150 мл сухого четыреххлористого углерода и прибавляют 0,5 г азобисизобутиронитрила и 0,3 моль N-бромсукцинимид. Через 30 мин добавляют еще 0,5 г азобисизобутиронитрила и смесь перемешивают при кипении 1 ч. Остаток перегоняют в вакууме. Данные о соединениях 890 приведены в табл. 40.

В свою очередь тиофены (891) и пирролы (892) являются ценными полупродуктами тонкого органического синтеза.

3-Бром-1,1-дициано-1-пропены (893) в метаноле в присутствии слабых оснований образуют 1,1-диметокси-3,3-дицианопропаны (897). Сильные основания изменяют направление реакции

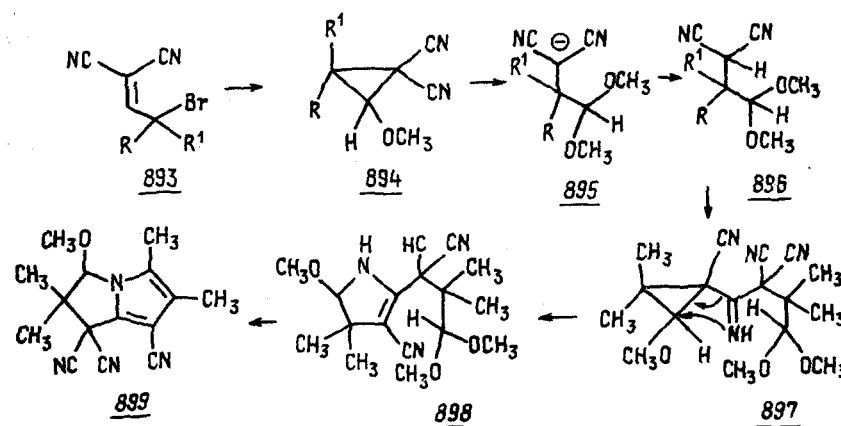
Таблица 40

2-Галогенэтилиденмалонитрилы (889) и (890)

Соединение	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %	Т. кип., °С/мм рт. ст.	Ссылка
890	CH <sub>3</sub>	H	51	122/8	[818]
890	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	76	127—131/12	[819]
890	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	77	112—116*	[818]
890	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		69	113—116*	[819]
890	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		26	138—140/18	
889	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		67	148/10	[818]
				148—150/12	[819]

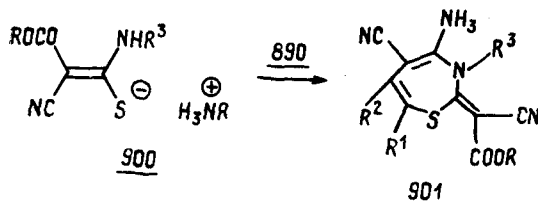
\* Температура плавления.

в сторону образования 8-метокси-2,3,7,7-тетраметил-3,5,5-трициано-1-азабицикло[3.3.0]окта-2,4-диена (899). Оба направления, по-видимому, включают общие стадии процесса: перегруппировку Фаворского с образованием циклопропана (894) и аниона (895) с раскрытием циклопропанового кольца под действием метилат-иона. Далее следуют протонирование последнего или взаимодействие соединений 894 и 896 по реакции Торпа с образованием продукта присоединения (897) по одной из нитрильных групп, связанных с циклопропаном, и последующее превращение в пирролин (898) и бицикл (899) [827]:

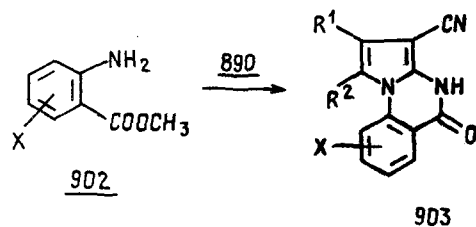


$R=R^1=CH_3$ ;  $R-R^1=(CH_2)_4$

Синтез замещенных 1,3-тиазепинов (901) осуществлен также на основе 3,3-дицианоаллилбромидов 890 и этилентииолатов (900) [828]:



В случае эфиров антралиновой кислоты (902) и 2-галоген-тилиденмалонитрилов 890 имеет место замыкание пиримидинового кольца у интермедиатов 892 ( $R=2\text{-C}_2\text{H}_5\text{OCOC}_6\text{H}_4$ ) с образованием замещенных пирроло[1,2-*a*]хиназолин-5-онов (903) [818]:



3-Цианопирроло[1,2-*a*]хиназолин-5-оны 903 [818]. К раствору 20 ммоль бромэтилиденмалонитрила 890 в 50—60 мл абсолютного этанола (или пропанола) медленно при перемешивании при 80—90° С добавляют по каплям 20 ммоль этилового эфира антралиновой кислоты, растворенного в 0 мл абсолютного этанола (или пропанола). После 15 мин перемешивания прибавляют 20 ммоль триэтиламина или пиридина в 20 мл того же растворителя. Смесь перемешивают еще 1 ч при этой температуре, охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают (табл. 41).

Таблица 41

3-Цианопирроло[1,2-*a*]хиназолин-5-оны (903) [818]

$R^1$	$R^2$	X	Выход, %	Т. пл., °С (растворитель для кристаллизации)
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	85	316—318 (этанол)
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	H	83	317—319 (ДМФА)
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	7- $\text{CH}_3$	68	293—296 (метанол)
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	9- $\text{CH}_3$	21*	330—332 (метанол)

\* Синтез осуществляют в ДМФА или ДМСО.

#### 4.4. Взаимодействие с функционально замещенными карбонильными соединениями

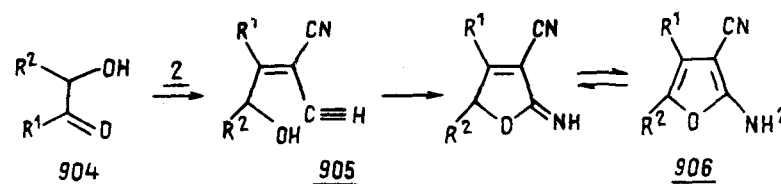
Полифункциональные производные 1,2-, 1,3-, 1,4- и 1,5-оксидокарбонильные соединения, так и аминомеркапто- и другие карбонильные производные, как правило, в первой стадии

взаимодействия образуют продукты реакции Кневенегеля с малонитрилом, которые благодаря наличию нескольких реакционных центров, циклизуются в различные карбо- и гетероциклические соединения, в том числе конденсированные системы. Реакции этого типа, безусловно, имеют много общего с рассмотренными ранее процессами.

##### 4.4.1. Взаимодействие с 1,2-окси-, amino- и оксосоединениями

Выше было показано, что 2-амино-3-циано-4,5-дизамещенные фураны 303 получают взаимодействием  $\alpha$ -галогенкетон 299, в том числе  $\alpha$ -галогендезоксibenзоинов, с металлическими производными малонитрила. В общем случае изомерные им 2-амино-5- $R^1$ -4- $R^2$ -3-цианофураны (различное положение заместителей  $R^1$  и  $R^2$ ) образованы конденсацией бензоинов и ацилоинов с малонитрилом [258, 830—839]. В дальнейшем изучение механизма позволило установить, что в случае сухого натриймалонитрила в ДМСО или ДМФА реакция заканчивается на стадии образования дезилмалонитрила. В метаноле реакция идет по двум параллельным потокам с промежуточным образованием 2-метокси-2,3-дифенилоксирана и дезилмалонитрила. Причем во втором случае скорость реакции на порядок выше. В качестве конечного продукта выделен 2-амино-4,5-дифенил-3-цианофуран [263].

Первоначально продукту взаимодействия бензоина (904) ( $R^1=R^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ) с малонитрилом было приписано строение 1,1-дициано-2,3-дифенил-3-окси-1-пропена (905) ( $R^1=R^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ) [840], который, как было доказано позже, является на самом деле 2-амино-4,5-дифенил-3-цианофураном (906) ( $R^1=R^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ) [258, 830]:



Однако в работе [834] найдены условия, при которых становится возможным выделение продукта 905 ( $R^1=R^2=\text{C}_6\text{H}_5$ ): нагревание смеси компонентов 904 и 2 в спирте при 50° С в присутствии глицина. Кроме того, это соединение гладко превращается в ожидаемый фуран 906 под действием диэтиламина при нагревании.

2-Амино-3-цианофураны 303, получаемые из галогендезоксibenзоинов 299, в общем случае являются изомерными по строе-

нию фуранам 906 — различное положение заместителей R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup>. Таким образом, оба метода хорошо дополняют друг друга и пригодны для препаративных целей (табл. 42).

Таблица 42

2-Амино-4,5-диарил-3-цианофураны (906)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Метод получения	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	А	77	207—208	[258, 829]
		Б	58		
		В	50		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	А	78	193—197	[829]
		В	80		
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	А	80	191—192	[829]
		Б	83		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	А	78	182—183	[829]
		В	60		
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	А	72	176—177	[829]
		Б	62		
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	А	80	221—223	[829]
		Б	63		
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	А	61	187—188	[833]
		А	77		
2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	А	55	184	[833, 835]
		А	58		
3,4-(OCH <sub>2</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	3,4-(OCH <sub>2</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	А	58	230	[836, 837]

2-Амино-4,5-диарил-3-цианофураны 906 [258]. Общая методика. В 30 мл диметилформамида при нагревании до 50° С растворяют 0,05 моль бензоина 904 и 3,3 г (0,05 моль) малонитрила. Смесь охлаждают до 30° С и прибавляют 4 мл пиперидина, причем реакционная масса разогревается до 45—50° С. Смесь перемешивают при этой температуре 30—40 мин и разбавляют 120 мл водного спирта (3:2). Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водным спиртом (1:1) и сушат. После перекристаллизации из водного спирта получают 79% продукта (табл. 43).

Таблица 43

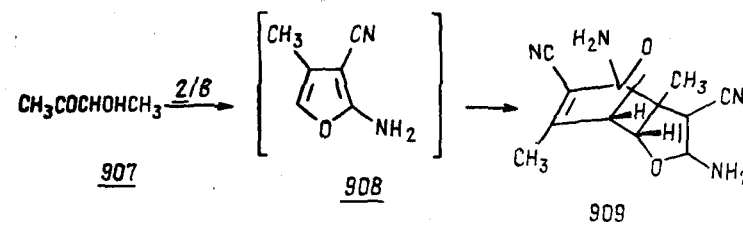
2-Амино-4,5-дифенил-3-цианофураны (303) и (906) (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)

Исходные реагенты, условия	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
(2), (904)/ДМФА/(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH	74	207—208	[258, 829]
	75	206	[830]
	29	206	[839]
			[840]*
(2), (299)/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa	58	207—208	[258, 829]
	14	207—208	[839]
(2), (904)/AcOH/AcONH <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /120° С	25	205—206	[831]
	Количественный	206—207	[834]

\* Фуран описан как соединение с открытой структурой (905).

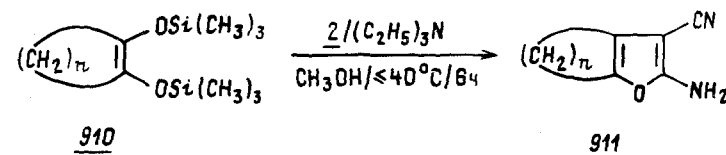
Конденсация бензоина с малонитрилом с азеотропной отгонкой воды [831] никаких преимуществ по сравнению с рассмотренными методами не имеет, поскольку это приводит к сильному снижению выхода целевого продукта.

Показано, что конечным продуктом конденсации ацетоина (907) с малонитрилом является 2,4-диамино-3,5-дициано-3а,6-диметил-3а,4,7,7а-тетрагидро-эндо-4,7-этоксибензофуран (909) — димер 2-амино-4-метил-3-цианофурана (908), получающийся по реакции Дильса—Альдера [841]:

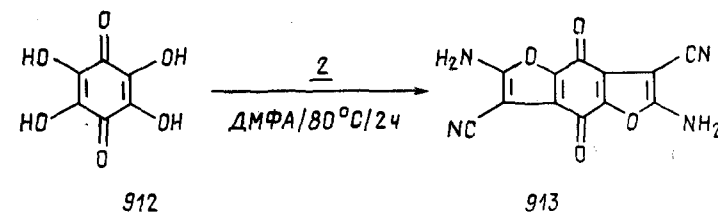


По-видимому, термически аддукт 909 при нагревании вновь дает фуран 908, что доказывается тем фактом, что при взаимодействии димера 909 с малеиновым ангидридом образуется продукт присоединения Дильса—Альдера фурана 908 и малеинового ангидрида.

Найдено, что, подобно ацилоинам, бис-триметилсилоксиалкены (910) с малонитрилом образуют нормальные 2-амино-3-цианофураны (911) [842, 843]:

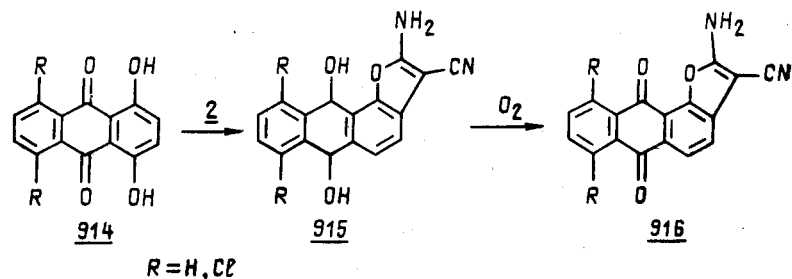


Показано, что взаимодействие тетраоксибензохинона (912) с малонитрилом приводит к образованию бензодифурана (913), а не тетрацианохинодиметана [844]:

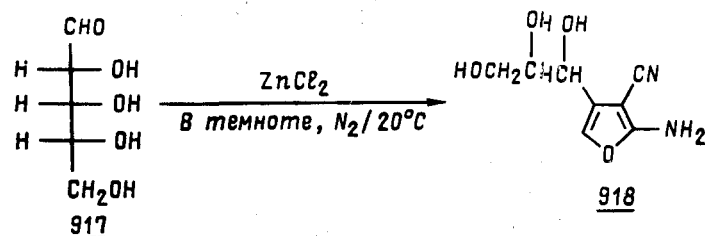


Изучено взаимодействие 1,4-диоксиантрахинона (914) с малонитрилом [845]. Доказано, что продуктом такого взаимодей-

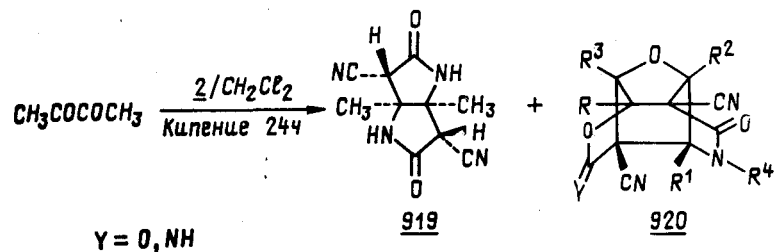
ствия является 2-амино-5-окси-3-цианоантра[1,2-*b*]фуран-6,11-дионы (916), а не 2-амино-5,6,11-триокси-3-цианоантра[1,2-*b*]фураны (915):



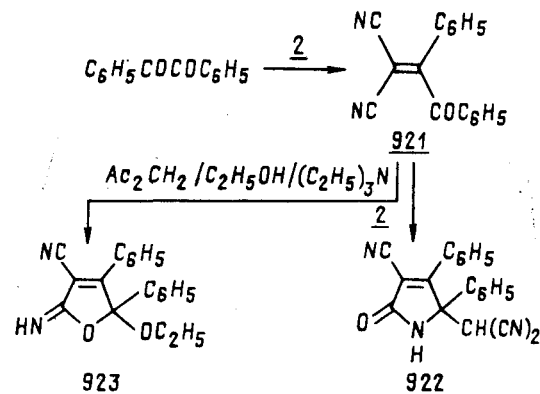
Недавно впервые показано, что конденсация рибозы (917) с малонитрилом может служить способом получения 2-амино-(1,2,3-триоксипропил)-3-цианофурана (918) [846]:



1,2-Дикетоны алифатического ряда реагируют с малонитрилом с образованием смеси веществ сложного строения. Так, при соотношении веществ 1:2 выделены соединения (919) и (920) [847]:



Бензил при взаимодействии с малонитрилом дает 1-бензоил-2,2-дициано-1-фенилэтилен (921) [839, 848], который может претерпевать превращения в пиррол (922) и фуран (923) [839]:



**1-Бензоил-2,2-дициано-1-фенилэтилен 921** [848]. К смеси 2,1 г (0,01 моль) бензила и 1,4 г (0,02 моль) малонитрила в 25 мл этанола добавляют 0,2 мл *N,N*-диметиланилина и нагревают 2 ч при 70° С. Охлажденный раствор разлагают льдом и отфильтрованный осадок перекристаллизовывают из этанола. Получают 1,8 г (70%) продукта в виде бесцветных игл с т. пл. 122° С (из этанола).

Конденсация 1,2-оксикетонов с малонитрилом в присутствии первичных аминов может явиться удобным методом получения 2-амино-3-цианопирролов (925) [849]. В то же время 1,2-аминокетоны [824, 850, 851] или аминокислоты с *N*-ацильной защитной функцией (что является предпочтительней) в условиях реакции Кневенагеля образуют 2-амино-3-цианопирролы 925 [24, 852—858]:

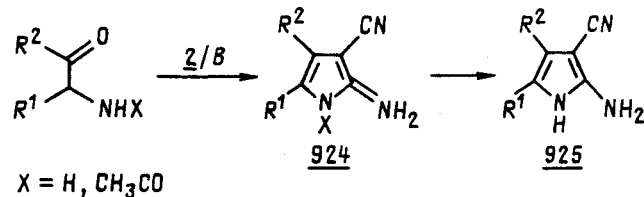


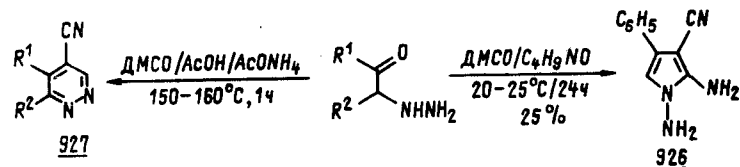
Таблица 44

2-Амино-4-метил-3-циано-5-*R*-пирролы (925) ( $R^2 = CH_3$ ) [853]

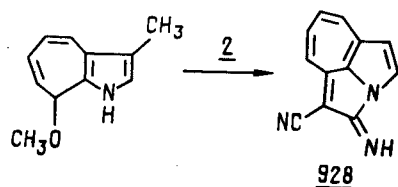
R	Выход, %	Т. пл., °С
$C_6H_5CH_2$	78	119—120
4- $HO-C_6H_4-CH_2$	72	208,5—211,5
$C_6H_5$	84	134—135,5
$CH_3SCH_2CH_2$	57	82—83
3-Индолилметил	97	163—164

Соединения (924) выделены [855, 858] при использовании слабых оснований. В присутствии сильных оснований они гидролизуются до пирролов 925 уже в условиях проведения синтеза (табл. 44).

Можно отметить, что 1,2-гидразинокетоны в этой реакции дают 1,2-диамино-3-цианопирролы [859]. Причем пирролы (926) образуются в основной среде при комнатной температуре, а 3-амино-4-цианопиридазины (927) — в присутствии буферного раствора при нагревании [859]:

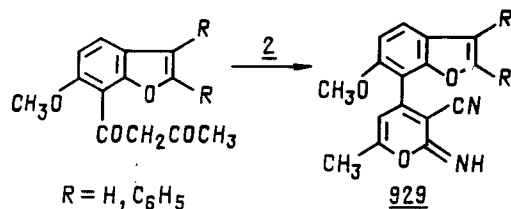


К рассматриваемому типу превращений относится реакция 3-метил-8-метоксициклогепта[*b*]пиррола с малононитрилом, приводящая к 2-имино-1-циано-2Н-3-азабисциклогептапенталену (928) [860]:



#### 4.4.2. Взаимодействие с 1,3-производными

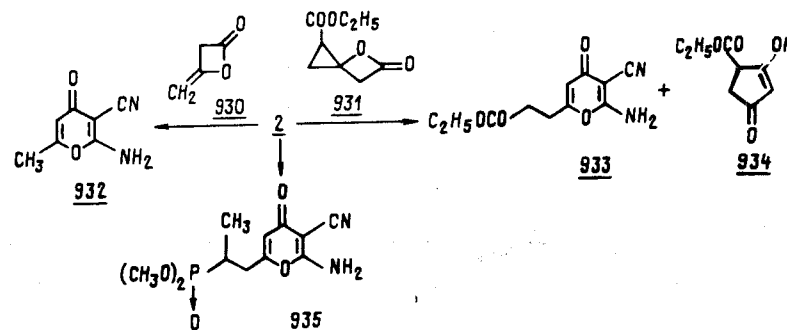
В литературе имеются немногочисленные примеры синтеза 2-имино-3-циано-2Н-пиранов из 1,3-дикетонов и малононитрила. Так, описаны 7-(2-имино-3-циано-6-метил-2Н-4-пиранил)-6-метоксибензо[*b*]фуран и 2,3-дифенилбензо[*b*]фуран (929) [861]:



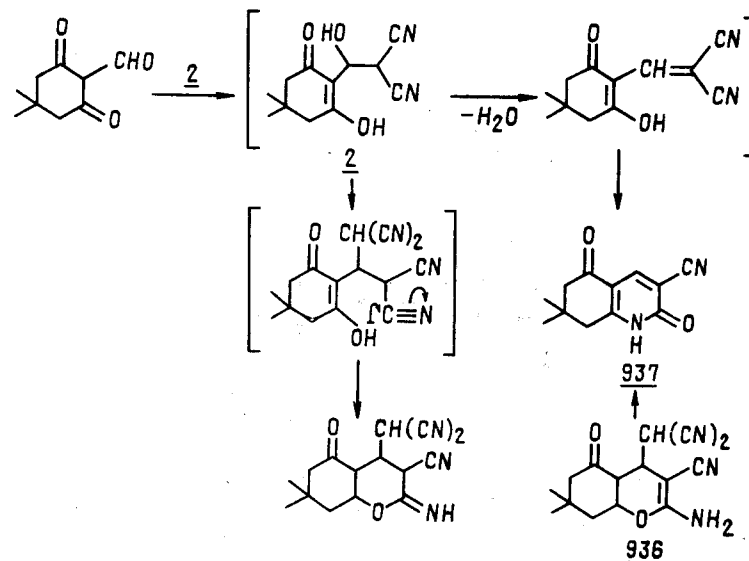
Известно, что конденсация 1,3-дикарбонильных соединений является методом получения замещенных 2(1Н)-пиридонов [862, 863] и, как будет показано ниже, анилинов. Так, ацетил-ацетон при реакции с малононитрилом в спиртовой среде уже при комнатной температуре под действием органического осно-

вания с высоким выходом образует 4,6-диметил-3-цианопиридин-2(1Н)-он.

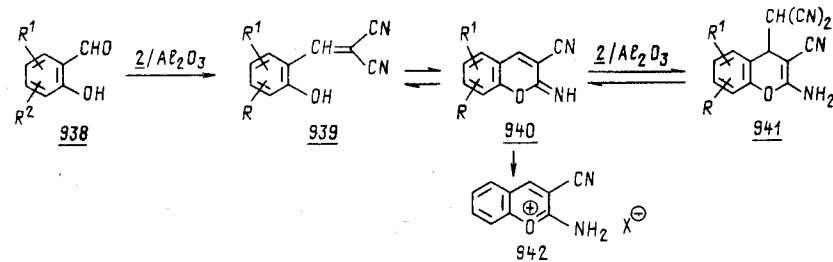
При взаимодействии дикетона (930) и 5-оксо-4-оксапирано[2,3]гексана (931) с малононитрилом в присутствии гидрида натрия в первом случае выделен 2-амино-6-метил-3-цианопиран-4-он (932), рециклизирующийся в соответствующий пиридон [864]. Во втором случае получена смесь 2-аминопиран-4-она (933) и циклопентанона (934) с выходами соответственно 49 и 24% [865]. Этим методом синтезирован также пиран-4-ин (935) [865]:



Вицинальные оксальдегиды и кетоны при реакции с метиленактивными нитрилами дают замещенные 2-амино-4Н- или 2-имино-2Н-пираны или продукты их гидролиза [3, 4, 21—23, 866]. 2-Формилдимедон вступает во взаимодействие с малононитрилом с образованием смеси пирана (936) и пиридона (937) в соотношении 4 : 1 [867, 868]:



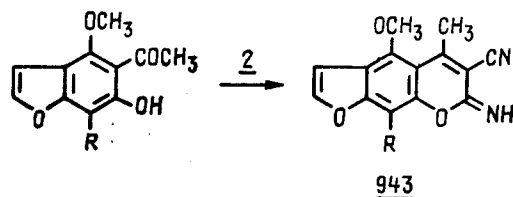
Салициловый альдегид и его замещенные [869—874], 2-оксинафтаальдегид [875] как и 7-оксibenzo[*b*]пирано-6-карбальдегиды (938) [876, 877] с малононитрилом в условиях реакции Кневенгеля образуют 2-имино-3-цианobenzo[*b*]пираны и конденсированные с ними системы (940):



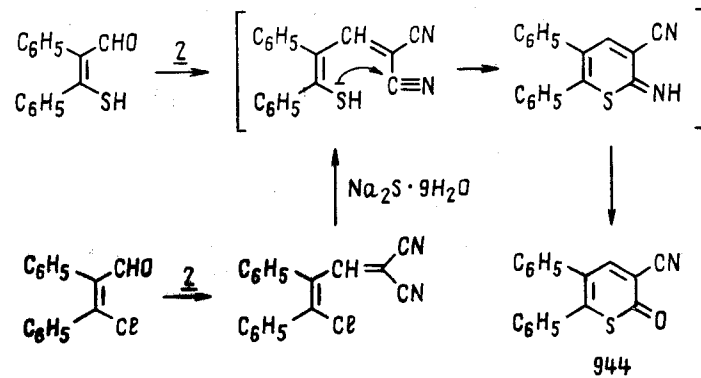
В отдельных случаях метиленактивных нитрилов возможно выделение продуктов реакции Кневенгеля (939), находящихся в равновесии с циклической формой (940) [871]. Отмечается также, что в присутствии оксида алюминия (III), являющегося эффективным катализатором реакции Кневенгеля, образуются аддукты (941), существующие в виде двух стереоизомеров [871]. Имины превращаются в соли бензо[*b*]пирилия (942) [873, 878].

**2-Имино-6[3-метил-1-(4-нитрофенил)-5-оксо-2-пирозолин-4-илиден]метил-3-циано-2Н-бензо-1-пиран 940** ( $R=H$ ,  $R^1=3$ -метил-1-(4-нитрофенил)-5-оксопирозолин-4-илиденметил) [874]. Смесь 0,06 моль малононитрила, 0,06 моль 3-метил-1-(4-нитрофенил)-4-(3-карбамоил-4-оксифенил)-5-пирозолина и 0,06—0,07 моль ацетата аммония в 30 мл этанола кипятят 1 ч. Твердый продукт коричневого цвета, выделившийся при разбавлении смеси водой, отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,7 г (60%) продукта в виде светло-коричневого порошка с т. пл. 360°С.

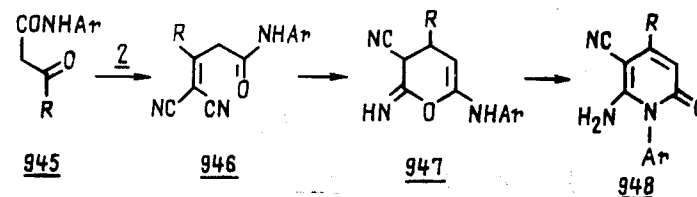
В реакцию с малононитрилом вводятся 2-оксиацетофенон [879], замещенные 5-ацетил-6-оксibenzo[*b*]фурана [880, 881]. В последнем случае выделяются соответствующие 7-имино-6-циано-7Н-фуро[3,2-*b*]-1-бензопираны (943):



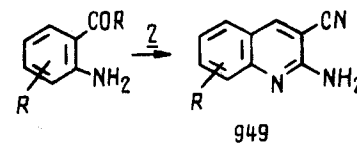
2,3-Дифенил-2-меркаптоакролеин в этих условиях образует тиопиранон (944), который также получают из 2,3-дифенил-3-хлоракролеина [882]:



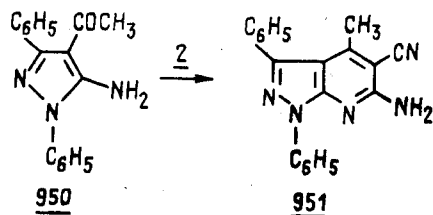
Амиды 3-оксокарбоновых кислот (945) при конденсации с малононитрилом приводят к 6-амино-1-арил-5-цианопиридин-2(1Н)-онам (948) [883—885]. Показано, что реакция протекает через илиденмалононитрил (946) и иминопиран (947) [883]:



Конденсация Кневенгеля вицинальных аминокетонов ароматического ряда с метиленактивными нитрилами является удобным способом получения 2-амино-3-цианохинолинов (949). Реакцию осуществляют в сухом эфире при действии амидов натрия, калия [886—889]:

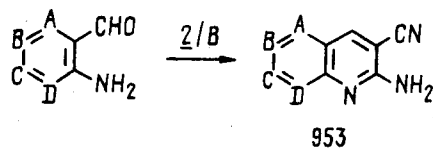


Аналогично вступают во взаимодействие с малононитрилом аминокетальдегиды рядов 2-аминотиофена [890], 5-аминоизоксазола [891, 892], 5-аминопиразола [893], 2-аминобензо[1]пиран-4-она [894, 895]. При этом образуются соответствующие 2-амино-3-цианопиридины, анелированные с другими гетероциклами. На основе 5-амино-4-ацетил-1,3-дифенилпиразола (950) синтезирован 6-амино-1,3-дифенил-4-метил-5-цианопиразоло[3,4-*b*]пирин (951) [896]:



6-Амино-1,3-дифенил-4-метил-5-цианопиразоло[3,4-*b*]пиридин 951 [896]. 5,4 ммоль пиразола 950 и 32 ммоль малонитрила в 15 мл пиридина нагревают в токе азота 80 ч при 105°С. Реакционную смесь разбавляют 200 мл воды и получают 64% продукта в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 225°С.

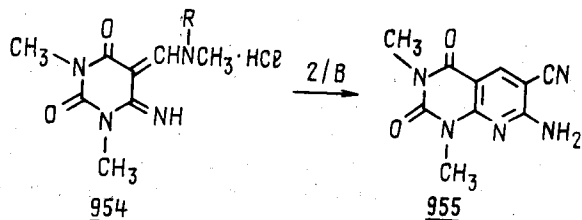
Особое место в синтезе разнообразных енаминонитрилов, производных нафтиридинов [953], занимает реакция Фридлендера, являющаяся частным случаем реакции Кневенагеля, основанная на конденсации аминопиридинкарбальдегидов (952) с малонитрилом:



952 A = N ; B = C = D = CH  
B = N ; A = C = D = CH  
C = N ; A = B = D = CH  
D = N ; A = B = C = CH

Этим методом получены 1,5-, 1,6-, 1,7- и 1,8-нафтиридины, среди которых найдены эффективные диуретики [897—907].

Аналогично с малонитрилом реагируют 4-амино-3-формилпиридазины [908] и 4-амино-5-формил- [909], 5-ацетил- [910] и 6-амино-5-диметиламинотиленимидин-2,4-дионы [911, 912]. Так, из 5-алкил- или 5-диалкиламинотиленимидин-1,3-диметил-6-аминопиридин-2(1H),4(3H)-дионов (954) и малонитрила синтезированы 7-амино-1,3-диметил-6-цианопиридо[2,3-*d*]пиримидин-2(1H),4(3H)-дионы (955):



В данный раздел можно отнести также трехкомпонентную конденсацию карбонильных соединений — альдегидов [913—915], кетонов [916] — с двумя молями малонитрила и совместную конденсацию альдегидов, кетонов и малонитрила [917], приводящих к получению 2-амино-3-циано-6-алкокси- (катализ, алкоголями щелочных металлов в спирте) или 6-аминопиридинов (в присутствии ацетата аммония) (956) (табл. 45):

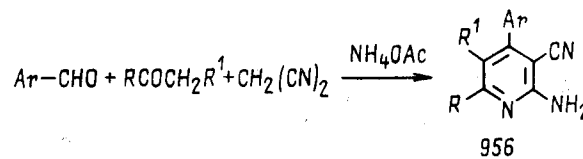


Таблица 45

2-Амино-3-цианопиридины (956)

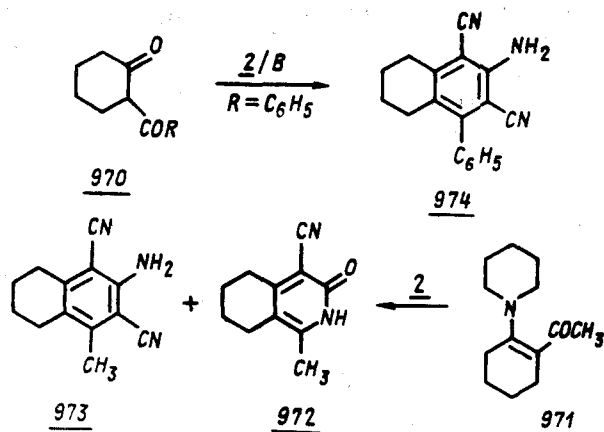
R	R'	Ar	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CN	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	75	165—166	[914]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CN	3,4-(OCH <sub>2</sub> O)C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	85	199—201	[914]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CN	3-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	97	103—104	[914]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O	CN	4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	62	165—166	[914]
CH <sub>3</sub>	CN	NH <sub>2</sub>	24	336—338	[916]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CN	NH <sub>2</sub>	32	304—306	[916]
CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	60 (68)*	235—236	[917]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	46 (49)	186—187	[917]
CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	59 (65)	256—257	[917]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42 (45)	177—178	[917]
CH <sub>3</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	37 (44)	238—239	[917]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	42 (46)	176—177	[917]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65 (68)	243—244	[917]
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63 (67)	259—260	[917]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65 (69)	191—192	[917]
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	66 (71)	234—235	[917]

\* В скобках приведены выходы по реакции бензилиденмалонитрилов 262 и кетонов.

Изучена также трехкомпонентная конденсация салицилового альдегида, кетонов и малонитрила. Реакция приводит к образованию смеси продуктов (957), (958), (959). Однако, варьируя соотношение реагентов, условий проведения синтеза, можно увеличить выход соединения (960) до 53%:







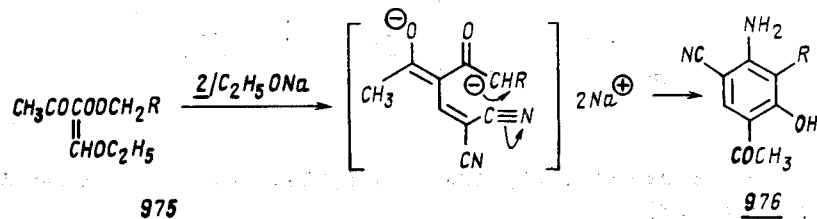
4-Трифторметил-6-фенил-3-циано-2-пиридон 968 (Ag=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и 2,6-дициано-3-фторметил-5-фениланилин 969 (Ag=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [420]. К смеси 2 ммоль бензоил-1,1,1-трифторацетона 967 (Ag=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) и 4 ммоль малонитрила в 20 мл этанола прибавляют 0,1 мл морфолина и реакционную массу нагревают до кипения. Смесь выдерживают при 25°С 8 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Получают 0,35 г (53%) продукта 968 (Ag=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с т. пл. 298—300°С (разл.). Из фильтрата при разбавлении 10 мл воды выделяют 0,15 г (26%) ароматического амина 969 (Ag=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) с т. пл. 170—171°С (из гексана).

2-Амино-1,3-дициано-4-фенил-5,6,7,8-тетрагидронафталин 974 [421].

Метод А. Смесь 10 ммоль 2-бензоил-1-циклогексанонон (970) (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 20 ммоль малонитрила и 0,3 мл триэтиламина в 20 мл этанола нагревают с обратным холодильником 1,5 ч и выдерживают 2 ч в холодильнике. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом и перекристаллизовывают из спирта. Получают 86% продукта с т. пл. 254—256°С.

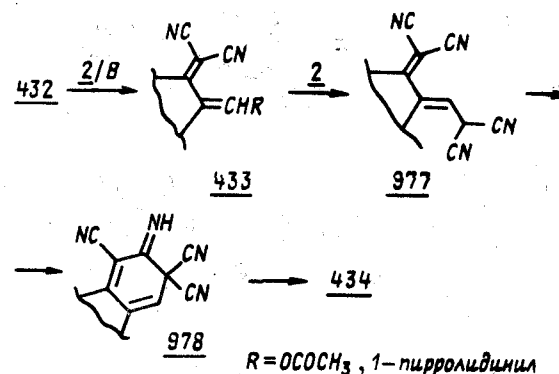
Метод Б. Смесь 10 ммоль 2-бензоил-1-(1-пиперидинил)-1-циклогексанонон (972), 20 ммоль малонитрила в 8 мл этанола перемешивают 4 ч при комнатной температуре. Продукт выделяют аналогично методу А. Выход 90%, т. пл. 255—256°С. Соединение идентично тетрагидронафталину, описанному в работе [748].

Ацетилацетон в присутствии гидроксида калия [925], ацетоксусный эфир с формальдегидом [926] как и их алкоксиметиленпроизводные [927] с малонитрилом, взаимодействуя, дают 2,6-дицианоанилины [925] и 1,3-аминофенолы [926, 927]. Так, из 3-этоксиметилен-2,4-пентадиона (975) (R=H) получен 3-амино-6-ацетил-4-цианофенол (976) (R=H) [927]:



3-Амино-6-ацетил-4-цианофенол 976 (R=H) [927]. К раствору этилата натрия, полученному из 4,5 г (195,7 ммоль) натрия и 130 мл абсолютного этанола, добавляют 4,3 г (65,1 ммоль) малонитрила и перемешивают 15 мин при комнатной температуре. После прибавления 10 г (64,1 ммоль) 3-этоксиметилен-2,4-пентадиона 975 (R=H) перемешивают еще 1,5 ч, при этом выделяются кристаллы соответствующей соли. Выделившийся осадок отфильтровывают, растворяют в 100 мл воды и подкисляют до pH 1—2 добавлением концентрированной соляной кислоты. Осадок отфильтровывают, высушивают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты с активированным углем. Получают 8,5 г (75%) продукта в виде бесцветных игл.

3β-Ацетоксиандрост-5-ено[17,16-с]-2,6-дицианоанилин 434 получен реакцией енаминокетона 432 с малонитрилом [423]:

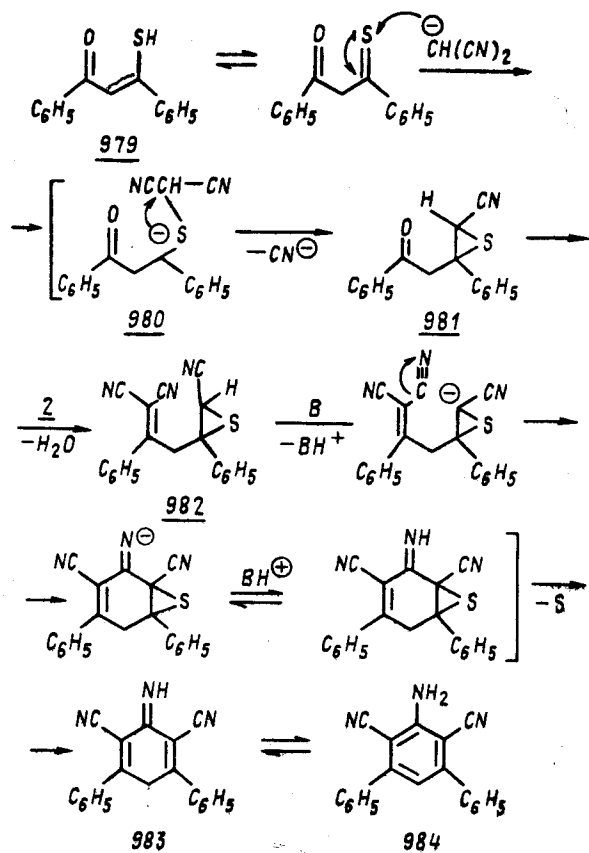


Соединение 433 выделено. Далее следует его взаимодействие с малонитрилом и циклизация продукта конденсации (977) по Торпелу, что ведет к имину (978), переходящему в более устойчивый анилин 434.

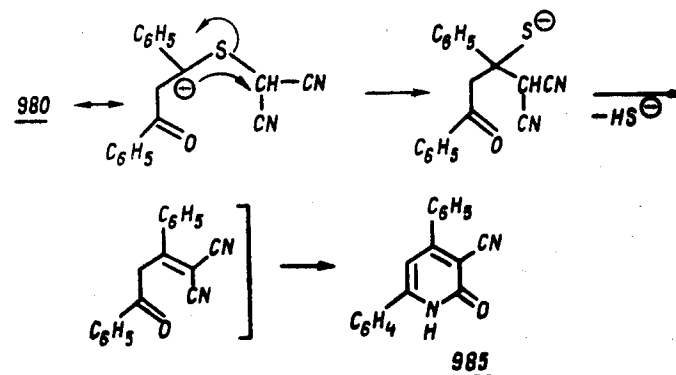
3-Ацетоксиандрост-5-ено[17,16-с]-2,6-дицианоанилин 434 [423]. К раствору 8,095 г (19,6 ммоль) 3-ацетокси-16-(1-пирролидинил) метиленадрост-5-ен-17-она 432 (R=1-пирролидинил), 7,76 г (117,6 ммоль) малонитрила, 70 мл уксусной кислоты в 250 мл сухого бензола прибавляют 1,0 г (13 ммоль) ацетата аммония и смесь кипятят 48 ч с насадкой Дина—Старка. К охлажденной смеси добавляют 200 мл эфира и органический слой промывают водой 4 раза по 100 мл, затем сушат над безводным сульфатом магния и растворитель упаривают. Остаток в виде коричневого масла кристаллизуют первоначально из водного этанола и затем из смеси диоксана и метанола. Получают 3,53 г (42%) продукта в виде желтых призм с т. пл. 210—213°С. Из маточного раствора можно получить небольшое количество 3-ацетокси-17-дицианометилен-16[(1-пирролидинил)-метиленадрост-5-ена 977 (R=1-пирролидинил).

Конденсация монодибензоилметана (979) с малонитрилом под действием NaOH также приводит к образованию смеси 3,5-дифенил-2,6-дицианоанилина (984) и 4,6-дифенил-3-циано-2(1H)-пиридона (985). Учитывая что более активной по

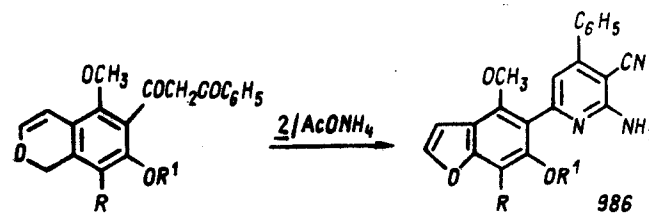
отношению к нуклеофильным реагентам является тиокарбонильная группа по сравнению с карбонильной, можно предположить следующую схему взаимодействия. Атака анионом малонитрила атома серы приводит к промежуточному аддукту (980), который претерпевает превращение в двух направлениях. Во-первых, элиминирование цианид-аниона приводит к соединению (981), который конденсируется с малонитрилом в нитрил (982), представляющий собой удобную для циклизации по Торпу структуру. В результате отщепления серы образуется имин (983), стабилизирующийся в виде конечного продукта — 3,5-дифенил-2,6-дицианоанилина 984. Выход анилина 984 достигает 50% [772]:



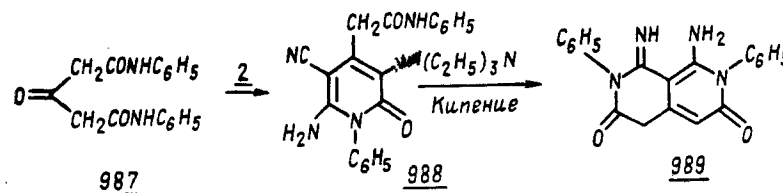
Во-вторых, элиминирование на начальной стадии взаимодействия сероводорода от интермедиата 980 ведет к образованию 4,6-дифенил-3-циано-2(1H)-пиридона (985):



Хорошие результаты дает конденсация 1,3-дикарбонильных соединений с малонитрилом в присутствии ацетата аммония, приводящая к 2-амино-3-цианопиридину [928]. Таким путем получены пиридины (986):



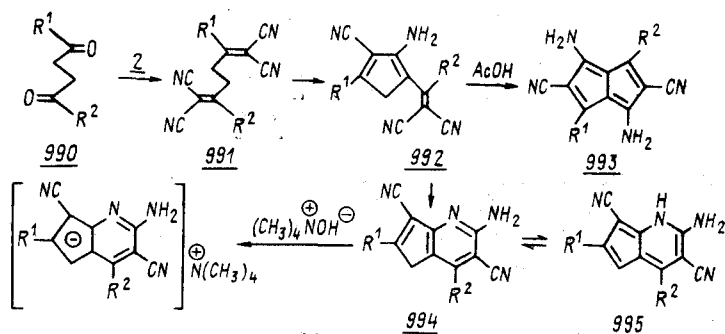
В случае кетоамида (987) выделены 6-аминопиридоны (988) и 2,7-нафтиридин-3,6-дионы (989), причем последние соединения получены как одностадийным процессом, минуя стадию выделения 6-амино-2-пиридонов 988, так и модификацией пиридонов 988 в нафтиридины 989 [929]:



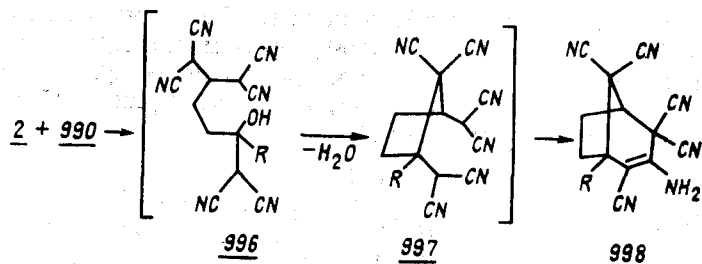
#### 4.4.3. Реакции 1,4- и 1,5-дикарбонильных соединений

Изучена реакция 1,4-дикарбонильных соединений (990) с малонитрилом в условиях реакции Кневенагеля [930—933]. Характер реакции зависит от многих факторов. При соотношении дикарбонильного соединения 990 и малонитрила 2:1 основным продуктом взаимодействия является 2-амино-3,7-дициано-2,7-нафтиридин-3,6-дион (989).

но-6-метил-1Н-1-пириндин (995). Реакция протекает через продукты реакции Кневенагеля (991), циклизации Торпа (992). Циклизация соединения 992 в кипящей уксусной кислоте дает в качестве главного продукта 1,4-диамино-2,5-дицианопентален (993). В присутствии буферного раствора получен 5Н-пириндин (994) [930—932], существующий [933] в форме 1Н-пиридина (995):



При соотношении леулинового альдегида 990 ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ) и малононитрил 1 : 3 основным продуктом реакции является 3-амино-1-метил-2,4,4,8,8-пентацианобисцикло[3.2.1]-2-октен (998) [933]:



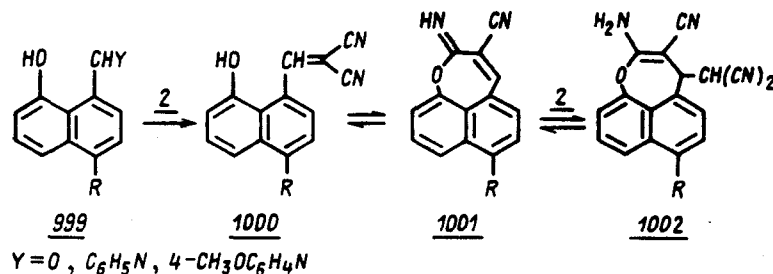
По-видимому, (996) и (997) выступают как интермедиаты.

**2-Амино-3,7-дициано-4-метил-1Н-1-пириндин 995** ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ) [933]. Смесь 2,0 г (20 ммоль) леулинового альдегида 990 ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ), 2,64 г (40 ммоль) малононитрила, мелко измельченного ацетата аммония (1,5 г), ледяной уксусной кислоты (2,5 г) и бензола (100 мл) кипятят с насадкой Дина—Старка 45 мин. После охлаждения желтый осадок отфильтровывают, промывают этанолом, водой и перекристаллизовывают из нитрометана. Получают 2,0 г (51%) продукта с т. пл. 230—234° С. (разл.).

**3-Амино-1-метил-2,4,4,8,8-пентацианобисцикло[3.2.1]-2-октен 998** ( $R=CH_3$ ) [933]. Смесь 3,96 г (60 ммоль) малононитрила, 1,5 г мелко измельченного ацетата аммония, 2,5 г ледяной уксусной кислоты и 100 мл бензола ки-

пятят с насадкой Дина—Старка до удаления воды, прибавляют по каплям раствор 2,0 г (20 ммоль) леулинового альдегида 990 ( $R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ) в 10 мл бензола в течение 15 мин и кипятят еще 30 мин. После охлаждения реакционную смесь фильтруют и к фильтрату прибавляют эфир до начала кристаллизации. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из нитрометана. Получают 2,15 г (41%) продукта в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 288° С (разл.). Аналогично получен 3-амино-2,4,4,8,8-пентацианобисцикло[3.2.1]-2-октен 998 ( $R=H$ ), выход 31%, т. пл. 251° С (разл.).

Взаимодействием 8-гидроксиафталяльдегида (999) ( $Y=O$ ) и их изометинов 999 ( $Y=ArN$ ) с малононитрилом синтезированы 8-гидрокси-1-нафтилиденмалононитрилы (1000) и продукты их дальнейшего превращения — 2-амино-4-дицианометил-3-циано-4Н-нафто[1,8-*bc*]оксепины (1002). Установлено, что применение оснований Шиффа 999 ( $Y=ArN$ ) дает лучшие результаты по сравнению с применением афталяльдегидов 999 ( $Y=O$ ). Так, получить 8-гидрокси-1-нафтилиденмалононитрил 1000 ( $R=H$ ) удалось лишь только на основе соответствующих азометинов 999 ( $Y=ArN$ ):

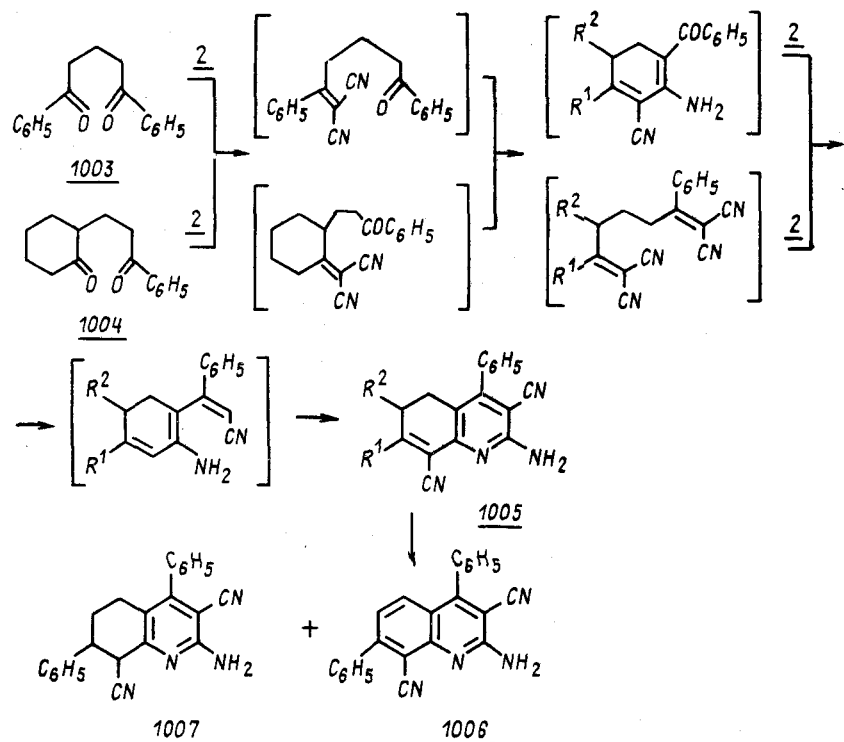


Соединения (1001) являются промежуточными и выделить их не удалось. Однако их N-ацильные производные, получаемые ацилированием оксепинов 1002, вполне стабильные вещества.

**8-Гидрокси-1-нафтилиденмалононитрил 1000** ( $Y=O$ ) [934]. К суспензии 0,28 г азометина 999 ( $Y=4-CH_3OC_6H_4N$ ) в 2 мл этанола прибавляют 0,07 г малононитрила и выдерживают при комнатной температуре 2 ч, затем смесь разбавляют водой, подкисляют 5%-ной соляной кислотой. Выделившийся осадок отфильтровывают. Получают 0,2 г (91%) продукта с т. пл. 167—168° С (из хлороформа).

**2-Амино-4-дицианометил-3-циано-4Н-нафто[1,8-*bc*]оксепин 1002** ( $R=H$ ) [934]. К смеси 0,34 г 8-гидроксиафталяльдегида 999 ( $Y=O$ ), 0,26 г малононитрила в 1,5 мл безводного этанола прибавляют 1—2 капли пиперидина и реакционную массу выдерживают 30 мин при комнатной температуре. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой и затем охлажденным этанолом. Получают 0,45 г (92%) продукта с т. пл. 195° С (из смеси этанол—ацетонитрил, 1 : 1).

В работе [935] изучено взаимодействие 1,5-дикетонов (1003) и (1004) с малононитрилом. Предложена следующая схема взаимодействия:



Полученные 5,6-дигидрохинолины (1005) под действием электронного удара диспропорционируются в хинолин (1006) и 5,6,7,8-тетрагидрохинолин (1007).

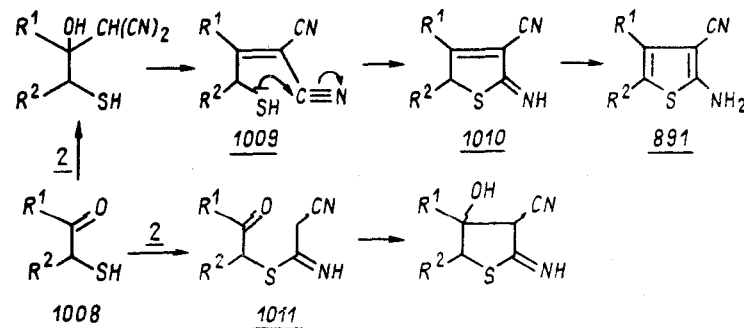
#### 4.4.4. Реакции Гевальда

Большое место в органическом синтезе занимают производные 2-аминотиофенов, получаемые различными способами. Однако наиболее перспективными следует назвать синтезы, основанные на реакции Гевальда. Первоначально Гевальдом было показано, что взаимодействие 1,2-меркаптокарбонильных соединений с метиленактивными нитрилами приводит к образованию замещенных 2-аминотиофенов [936]. Затем реакция была значительно расширена и усовершенствована благодаря трехкомпонентной конденсации карбонильных соединений, метиленактивных нитрилов и элементарной серы в присутствии органических оснований [937]. Поэтому к реакции Гевальда можно отнести взаимодействие карбонильных соединений и метиленактивных нитрилов с мелкоизмельченной элементарной серой в присутствии органических оснований и разновидности этого процесса: взаимодействие 1,2-меркаптокарбонильных соединений

с метиленактивными нитрилами и действие элементарной серы на илиденпроизводные метиленактивных нитрилов [23, 822, 823].

За тридцать лет со дня открытия реакция Гевальда широко использовалась различными школами химиков в синтезе замещенных 2-аминотиофенов, их гидрированных аналогов и конденсированных систем, труднодоступных или практически недоступных к настоящему времени другими методами [23, 820—823, 938].

Взаимодействие 1,2-меркаптокарбонильных соединений (1008) с малонитрилом можно представить следующей схемой:



Можно предположить, что в условиях реакции Кневенегеля образуется 1,4-меркаптонитрил (1009), циклизирующийся в имины (1010) и стабилизирующийся в виде аминонитрила 891. Нельзя исключить и альтернативный путь — через интермедиат (1011), предполагающий первоначальное взаимодействие нитрильной и меркаптогрупп. Оба пути ведут к одному и тому же 2-аминотиофену 891. Так, получены различные замещенные 2-амино-3-цианотиофены 891 [819, 839, 940]. Метод предложен для определения меркаптоацетона [939].

**2-Амино-3-цианотиофены 891** [819]. Общая методика. 0,1 Моль малонитрила растворяют в 20—40 мл этанола или диметилформамида и прибавляют 0,1 моль 1,2-меркаптокетона или альдегида 1008, затем при перемешивании прибавляют 0,5—2 мл пиперидина или 25 мл триэтиламина так, чтобы температура не поднималась выше 50°С. Через 0,5—2 ч реакция заканчивается. Смесь выдерживают в холодильнике для завершения кристаллизации. Выделившийся осадок отфильтровывают (в случае диметилформамида смесь разбавляют водой). После перекристаллизации получают 2-аминотиофены 891, приведенные в табл. 46.

Однако работать с 1,2-меркаптокарбонильными соединениями неудобно вследствие их высокой лабильности. Поэтому более предпочтительной является реакция карбонильных соединений, содержащих активную метиленовую группу, с малонитрилом и мелкоизмельченной элементарной серой также в присутствии органических оснований [23, 820—823, 939, 941—953]:

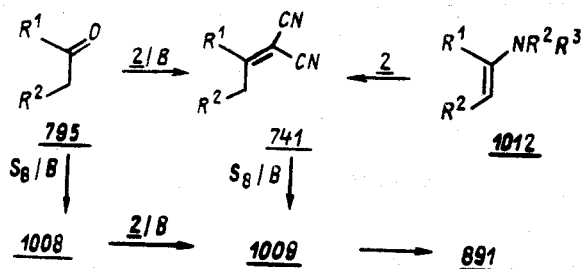


Таблица 46

## 2-Амино-3-цианотиофены (891)

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Выход, %, из соединений			Т. пл., °C
		1008	795	741	
CH <sub>3</sub>	H	73 [819]	—	—	119—120
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	70 [819]	42 [941]	41 [941]	141—142
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	51 [819]	—	—	Т. кип. 155—159° C
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	55 [942]	—	16 мм рт. ст.
CH <sub>3</sub>	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	65 [942]	—	165
H	Цикло-C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	—	—	21 [958]	209
(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	—	—	86 [952]	—	80
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	—	70 [819]	86 [941]	90 [941]	—
(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub>	—	—	45 [961]	—	147—148
					114

При этом нельзя исключить первоначальное образование меркаптокарбонильного соединения (1008) или енамина (1012), тем более, что взятые в отдельности соединения 1008 и 1012 с малонитрилом образуют указанные тиофены 891.

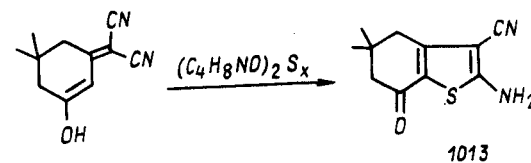
**2-Амино-3-цианотиофены 891 [941].** Общая методика получения из кетонов. К смеси 0,1 моль кетона 795, 0,1 моль малонитрила, 0,1—0,11 моль порошкообразной серы в 20—30 мл этанола прибавляют при перемешивании 10 мл диэтиламина или морфолина. При нагревании сера почти полностью растворяется, при этом температура смеси не должна быть выше 60° C. Затем реакционную массу нагревают 1—3 ч при 30—40° C. При остывании начинается кристаллизация продукта. Смесь оставляют на ночь в холодильнике и разбавляют водой в 2—3 раза. Выделившийся продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола (см. табл. 46).

Общая методика получения из алкилиденмалонитрилов. К смеси 0,1 моль серы, 5—10 мл диэтиламина или морфолина прибавляют при перемешивании 0,1 моль алкилиденмалонитрила. Далее реакционную массу обрабатывают аналогично вышеприведенной методике.

Выделенные в отдельности илиденмалонитрилы с серой в присутствии оснований также образуют 2-аминотиофены 891 [409, 954—959].

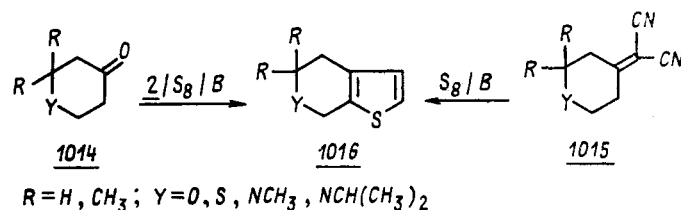
В ряде случаев в качестве тиолирующего агента и катализатора использован полисульфид аммония [946, 954].

В реакцию введены карбонильные соединения алифатического [936, 938—947, 953—957], карбоциклического рядов [937, 949—953, 960], в том числе макроциклов и циклов сложного строения [569—572, 960], стероидов [578, 961, 962], гетероциклического ряда [569, 595, 963—971], жирноароматического ряда [409, 942, 943, 948, 953, 955]. Так, получен 2-амино-5,5-диметил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-7-он (1013) [954]:



**2-Амино-5,5-диметил-3-циано-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофен-7-он 1013 [954].** Смесь полисульфида аммония, полученного из 3,8 г (0,12 моль) серы и 17 мл морфолина, 14,0 г (0,1 моль) 5,5-диметил-3-дицианометиленилциклогексана и 25 мл этанола перемешивают 10 ч при 70° C и оставляют при комнатной температуре на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом и перекристаллизовывают из этанола. Получают 7,9 г (36%) продукта с т. пл. 251—253° C.

Аналогично получены 2-амино-3-цианотиофены, конденсированные с другими гетероциклами. Так, взаимодействием 2,2-диметилтетрагидропиран-, 2,2-диметилтетрагидротриопиран- и 2,2-диметилтетрагидропиридин-4-онов (1014) с малонитрилом и серой или соответствующих илиденпроизводных указанных гетероциклов (1015) с серой в присутствии оснований синтезированы 2-амино-5,5-диметил-3-цианопирано(тиопирано) [3,4-*b*]тиофены (1016) (Y=O, S) и 2-амино-3-циано-4,5,6,7-тетрагидротieno[2,3-*c*]пиридины 1016 (Y=Nalk) [968—971]:



**2-Амино-5,5-диметил-3-цианотетрагидропирано(тиопирано)-[3,4-*b*]тиофены 1016 (Y=O, S) [970].**

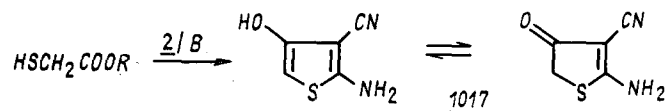
Метод А. Смесь 0,1 моль илиденмалонитрила 1015 (Y=O, S) и 0,1 моль порошкообразной серы в 100 мл 96%-ного этанола нагревают при перемешивании до 50° C и прибавляют 10 мл диэтиламина в течение 30 мин. Затем температуру поднимают до 60° C и перемешивают до полного растворения серы. После охлаждения смесь выливают в 200 мл холодной воды и подкисляют 18%-ной соляной кислотой до кислой реакции. Осадок отделяют, промывают водой, затем гептаном, перекристаллизовывают из этанола.

Метод Б. Нагревают суспензию 0,1 моль кетона 1014 (Y=O, S), 0,1 моль малонитрила, 0,1 моль серы в 80 мл 90%-ного этанола до 50° C и при перемешивании прибавляют по каплям в течение 30 мин 5 мл ди-

этиламина в 10 мл этанола. Температуру поднимают до 60° С. Далее поступают аналогично методу А.

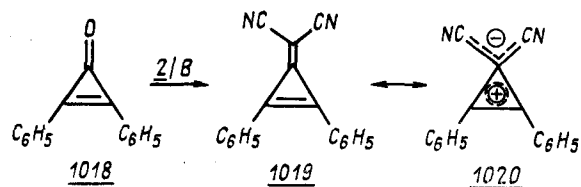
Интересно, что с ацетоном в этих условиях образуется бис-(5-амино-3-метил-4-цианотиенил)сульфид [972].

Реакция распространена на кетимины [973], тиокетоны [534], 1,4-роданонитрилы [974]. Оказалось, что ацилирование малонитрила эфирами тиогликолевой кислоты — удобный метод получения 2-амино-3-циано-4-окситиофенов (1017) [975—977]:

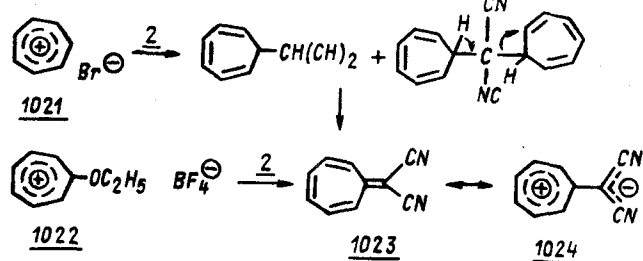


#### 4.5. Фульвены, хинодиметаны и родственные системы

Дифенилциклопропенон (1018) образует с малонитрилом трифульвален (1019):



Аналогично получают гептафульвен (1023). Он синтезирован взаимодействием бромистого тропилия (1021) или борфторида этокситропилия (1022) с малонитрилом [3, 4]:



Учитывая дипольные моменты соединений 1019 и 1023 и илиденпроизводных малонитрила 86, 531 и 582, можно сделать вывод о существенном вкладе структур с разделенными зарядами (1020) и (1024) (табл. 47).

Выше было отмечено, что трифульвены 329 получены реакцией борфторида триалкилтрипропенилия 328 с малонитрилом в присутствии органических оснований.

2,3-Бис(трет-бутилтио)-2-циклопропен-1-илиденмалонитрил 329 ( $R = (CH_3)_3C$ ) [298]. К раствору 2,5 ммоль борфторида 1,2,3-трис(трет-бултио)циклопропенилия 328 в хлороформе при  $-10^\circ\text{C}$  добавляют 5 ммоль

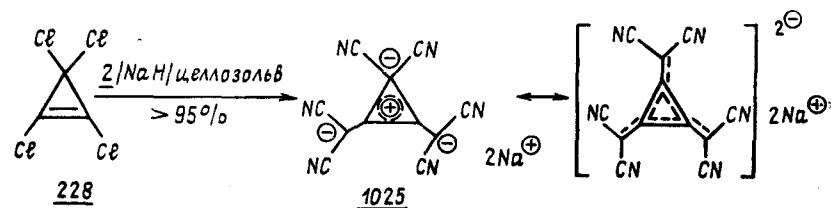
Таблица 47

Дипольные моменты фульвенов и циклоалкилиденмалонитрилов [3]

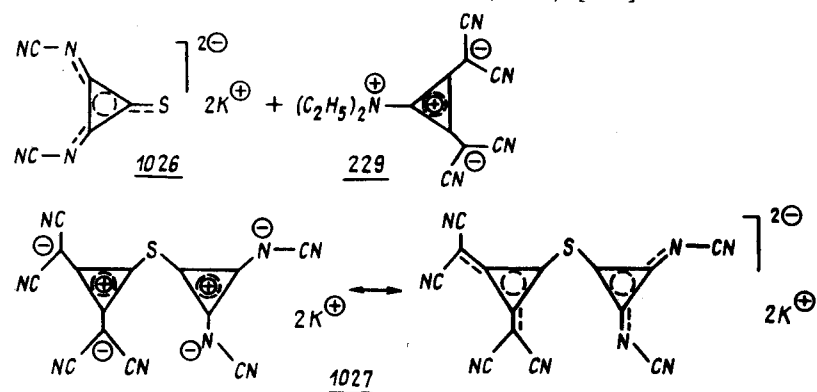
Соединение	Дипольный момент, дебай
(1019)	$7,9 \pm 0,1$
(1023)	$7,49 \pm 0,05$
(582)	$5,53 \pm 0,07$
(531)	$5,85 \pm 0,05$
(86)	$5,45 \pm 0,02$

коллидина и затем 6 ммоль малонитрила. Через 1 ч реакционную массу упаривают и остаток хроматографируют на силикагеле. Получают продукт с т. п.  $182,9^\circ\text{C}$ .

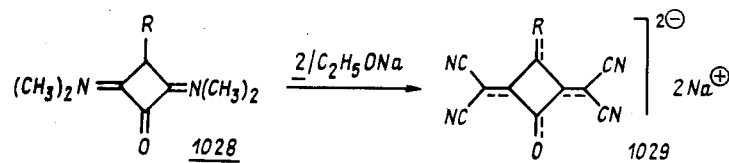
Тетрахлорциклопропен 228 реагирует с тремя эквивалентами малонитрила в присутствии гидроксида натрия с почти количественным выходом гексацианотриметиленциклопропендида натрия (1025) [211]:



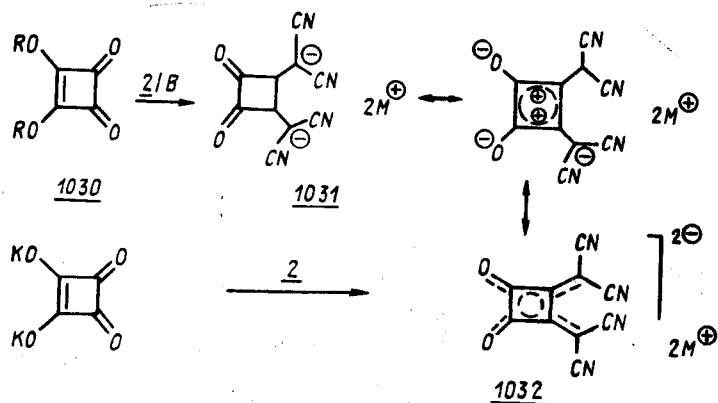
Представляет интерес синтез соединения (1027), основанный на реакции трифульвенов 229 и (1026) [978]:



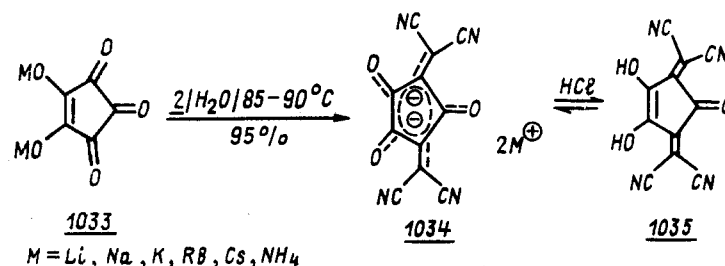
Аналогично получены бис(трифульвенил)селениды [979]. Известны также тетрафульвены, тетратио- и тетраселенафульвалены [4, 16, 980]. Так, из диаммонийпроизводного (1028) получена соль (1029) [980]:



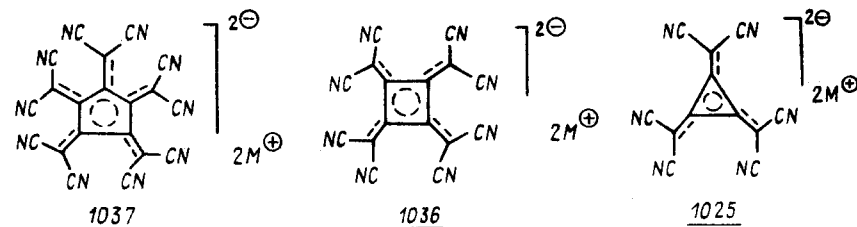
Найдено, что реакция дибутилового эфира квадратной кислоты (1030) с малонитрилом с последующим гидролизом образующейся соли (1031) ведет к образованию натриевой или калиевой соли 1,2-дицианометилен-1-циклобутен-3,4-диона (1032) [4]:



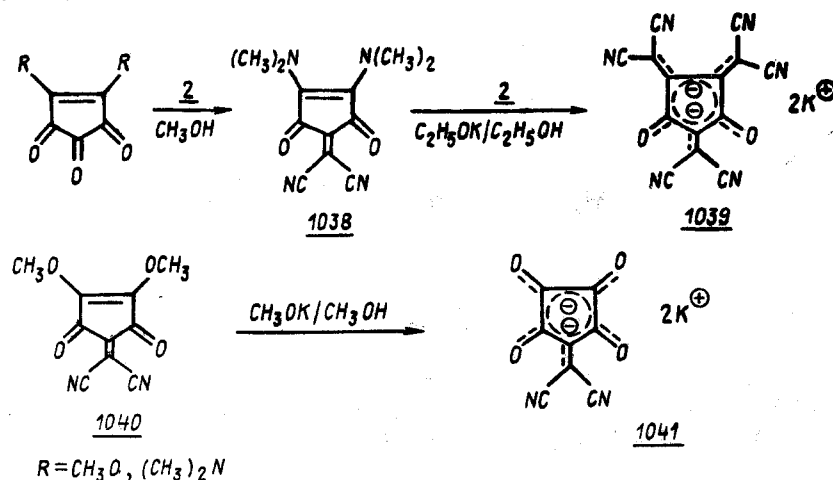
Аналогично получены соли 1,3-дицианометилен-2-оксо-4-циклопентен-4,5-диола (1034) из солей щелочных металлов нафральной кислоты (1033) и малонитрила [4]:



Подкислением солей 1034 соляной кислотой получена оксацианокрбионовая кислота (1035) [4]. Целесообразно было бы изучить свойства солей (1036) и сравнить их с соединениями 1025 и (1037), описанными ранее. Однако соединение 1036 неизвестно [981]:



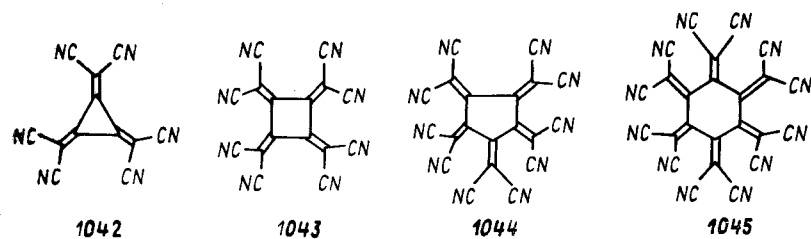
Интерес к химии дицианометиленпроизводных рассматриваемого типа не ослабевает. Так, получен продукт этого класса — 1,3-диоксо[2,4,5-три(дицианометилен)-4-циклопентендиид] калия (1039) [981]:





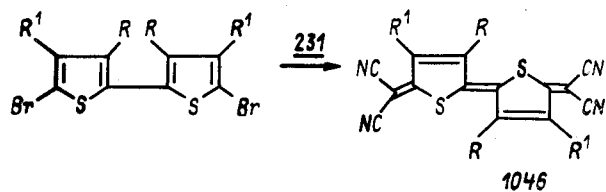
Соединения (1038) и (1040) выделены и превращены в соли (1039) и (1041) [4, 981].

Синтезированные соединения 1025, 1036 и 1041 представляют интерес в качестве предшественников уникальных трифульвена (1042 — гексацианотриметиленциклопропана), тетрафульвена (1043 — октацианотетраметиленциклобутана) и пентафульвена (1044 — декацианопентаметиленциклопропана) с целью изучения свойств гексафульвена (1045 — додекацианогексаметиленциклогексана):

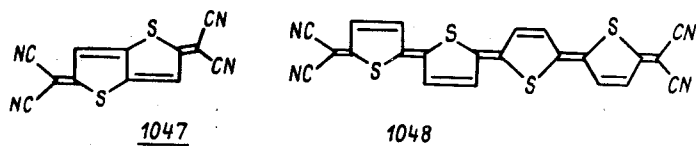


В результате полярографического окисления соли 1025 образуется трифульвен 1042 [4].

К рассматриваемым классам соединений можно отнести илиденмалонитрилы — производные гетероциклических соединений. Так, реакцией 5,5'-дибромди(2-тиенила) с окисью тетрацианоэтилена 231 синтезирован дитиофен (1046) [982]:

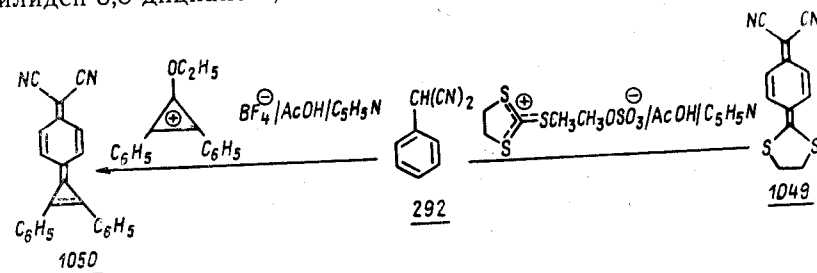


Аналогично получены тиено[3,2-*b*]тиофены (1047) [983], тертиофен (1048) [982] и другие подобные системы [983], являющиеся компонентами органических электропроводников с электроноакцепторными свойствами:



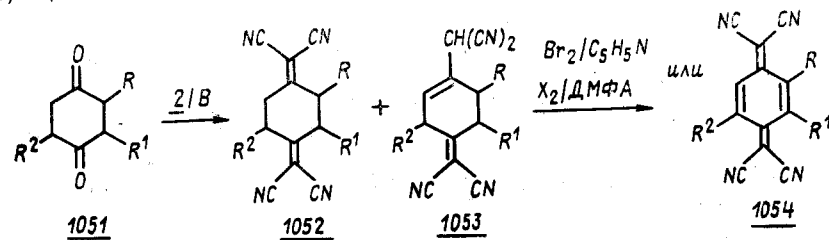
Показано, что взаимодействие фенилмалонитрила 292 с соединениями, являющимися поставщиками карбениевых ионов, приводит к образованию хинодиметанов. Так, реакцией его с метилсульфатом 2-метилтио-1,3-дителиола и тетрафторборатом этоксициклопропенила получены 7,7'-этилиденди-

меркапто-8,8'-дициано-1,4-бензохинон (1049) и 7,7'-дифенилэтилиден-8,8'-дициано-1,4-бензохинон (1050) [5, 984]:



Особое место среди хинодиметанов занимают 7,7',8,8'-тетрациано-1,4-хинодиметан (1054) и родственные системы в качестве компонентов органических полупроводников. Следствием наличия в этих соединениях четырех сильных электроноакцепторных цианогрупп являются реакции нуклеофильного притопа соединения и реакции через стадию одноэлектронного переноса. В совокупности это приводит к тому, что тетрацианохинониметан образует устойчивый ион-радикал и стабильные ион-радикальные соли со многими донорами [5, 15—17, 985]. В частности, известны многочисленные комплексы тетрацианохинониметана с пиридиновыми [986—988], пирилевыми [989], изохинолиновыми катионами [990], катионами металлов [15], органическими основаниями [15, 991], тетратио- и тетраселенафульваленами [5] и другими соединениями [5, 15—18]. Подробная классификация, способы получения и свойства таких комплексов обобщены в обзоре [15].

Можно предположить, что 1,4-бензохинон будет вступать в реакцию Кневенегеля с образованием тетрацианохинониметана 1054. Однако реакция зависит от многих факторов и приводит в основном к продуктам присоединения и присоединения—циклизации. Тем не менее в ряде случаев выделены продукты реакции Кневенегеля и, прежде всего, продукты конденсации по одной из карбонильных групп [437, 992, 993]. Поэтому первый синтез тетрацианохинониметана 1054 осуществлен на основе 1,4-циклогександиона (1051) ( $R=R^1=R^2=H$ ) [994]:



$R, R^1, R^2 = H, CH_3, C_6H_5CH_2$  и др.

В случае катализа ацетатом аммония по реакции Кневенагеля образуются продукты (1052) ( $R=R^1=R^2=H$ ) и (1053) ( $R=R^1=R^2=H$ ). В случае  $\beta$ -аланина получается только соединение 1052 ( $R=R^1=R^2=H$ ). Дальнейшая обработка соединения 1052 или смеси 1052 и 1053 приводит к образованию тетрацианохинодиметана 1054. Отмечено, что катализ  $\beta$ -аланином более предпочтителен, так как выход конечного продукта по этому методу выше. Лучшие результаты по второй стадии дает использование брома и пиридина [994, 995]. Рассматриваемый метод нашел достаточно широкое распространение [994—997] (табл. 48).

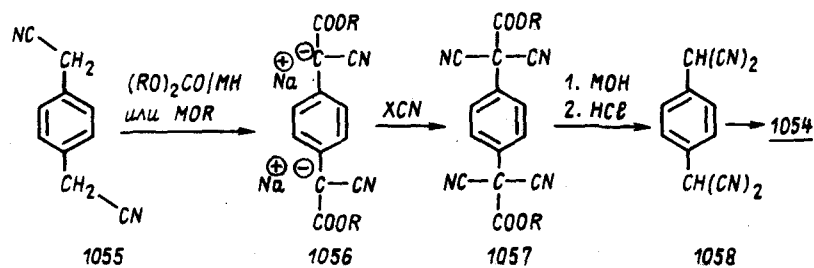
Таблица 48

2,5-Дибензил-1,4-дицианометилениклогексаны (1054)  
( $R^1=H$ ) [997]

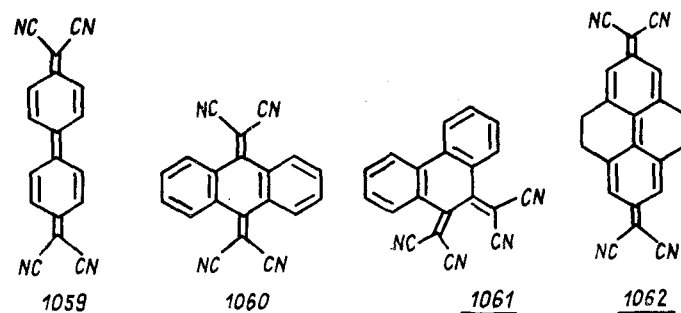
$R=R^2$	Выход, %	Т. пл., °С
$C_6H_5$	72	260
$4-O_2NC_6H_4$	77	284—285
$4-H_2NC_6H_4$	51	244—245
$4-CH_3OC_6H_4$	56	262
2-Нафтил	72	277—278

Дегидрирование соединений 1052 осуществляют действием различных реагентов — галогенов (в т. ч. бромом, N-хлор- и N-бромсукцинимидом, двуокисью селена), а также электрохимическим окислением [15, 994, 998, 999].

Относительно простой метод получения тетрацианохинодиметинов и их аналогов основан на карбометокси(этокс)лировании 1,4-дицианометилпроизводных (1055) при действии на них эфиров угольной кислоты в присутствии алкоголятов или гидридов щелочных металлов, введении цианогруппы реакцией соединений (1056) с хлорцианом, последующим омылением и декарбонилированием соединения (1057). В результате образуются продукты (1058), которые окисляют обычным образом:

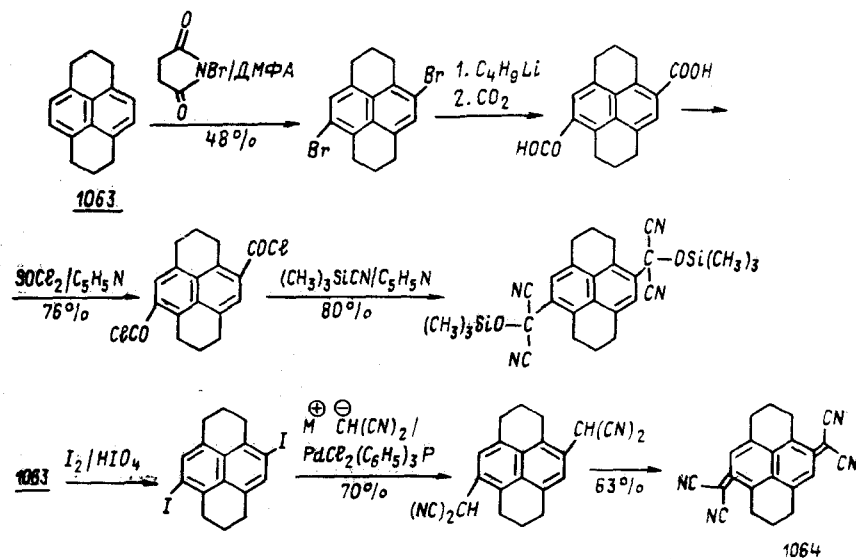


Этим методом получены 7,7,8,8-тетрациано-1,4-хинодиметан 1054, 13,13,14,14-тетрацианодифено-1,12-хинодиметан (1059), 15,15,16,16-тетрацианоантра-9,10-хинодиметан (1060) и фенантро-9,10-хинодиметан (1061), 17,17,18,18-тетрацианобензантро-2,7-хинодиметан (1062) и др. [15, 1000]:

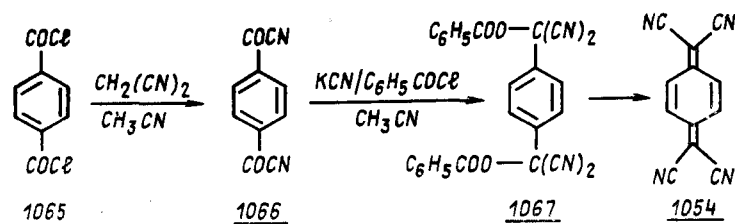


Бромпроизводные использованы в синтезе хинодиметанов. Так, бромирование 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен превращен в 1,4,5,8-тетрабром-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроантрацен. Далее заменой атомов брома на четыре остатка малонитрила получен 1,4,5,8-тетракис(дицианометил)антрацен, окисляемый до 1,4,5,8-тетракис(дицианометил)антрацена [1001].

На основе 1,2,3,6,7,8-гексагидробензантрона (1063) по следующей схеме синтезирован 1,2,3,6,7,8-гексагидро-17,17,18,18-тетрацианобензантро-4,9-хинодиметан (1064) [1002]. Для синтеза этого же хинодиметана предложен альтернативный путь [1002]:



Интересный способ синтеза 7,7,8,8-тетрацианохинодимера **1054** рассматривается в работе [1003]. Обработкой хлорангидрида терефталевой кислоты (**1065**) цианидом меди (I) получают терефталойлдигенид (**1066**). Ацилированием его превращают в бис(бензоилоксицианометил)бензол (**1067**). Соединение **1067** переходит в тетрацианохинодимер **1054** при электролизе в присутствии тозилата тетраэтиламмония и концентрированной серной кислоты в метиленхлориде, обработке цинком в уксусной кислоте, трифенилфосфордибромидом в хлорбензоле или пиролизом при 750° С/0,3 мм рт. ст.:

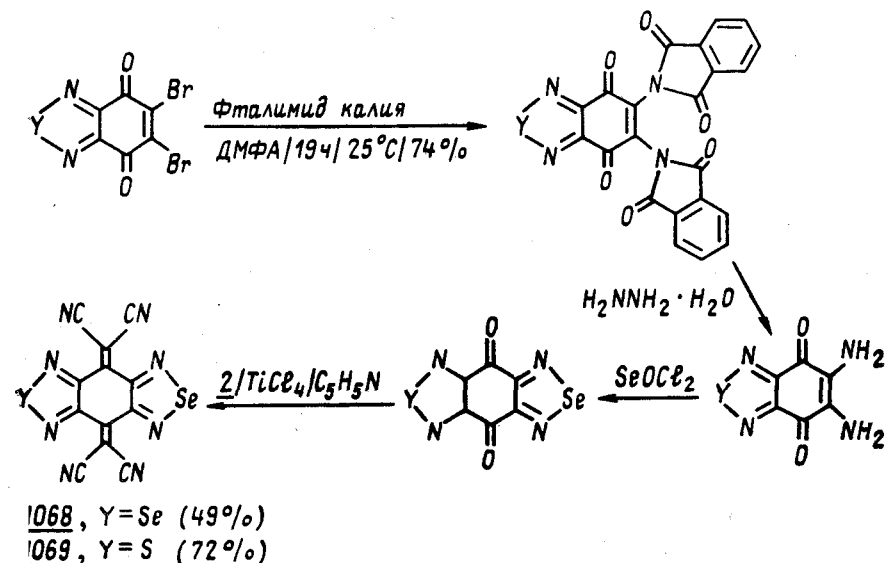


Указывается, что превращение соединения **1066** в продукт **1067** можно осуществлять ультразвуковой обработкой реакционной смеси в присутствии 18-краун-6 [1003].

В работе [1004] описаны свойства и методы синтеза 7,7,8,8-тетрациано-1,4-хинодимера, применяемые компанией Дюпон.

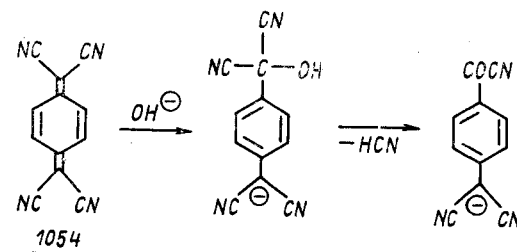
Однако наиболее перспективным методом синтеза тетрацианохинодимеров является взаимодействие соответствующих хинонов с малонитрилом в органическом растворителе, например сухом хлороформе, в присутствии хлорида титана (IV) и пиридина [1005—1014]. Отмечается, что в реакцию вступают пространственно затрудненные хиноны, такие как 2,3,5,6-тетраметил-1,4-бензохинон [1005, 1008], бензо[*a*]антрахинон [1013]. При этом в отдельных случаях получают побочные продукты трициановинилирования [1008] или продукты конденсации по одной из карбонильных групп [1013].

В аналогичных условиях с малонитрилом реагируют 1,4-бензохиноны, конденсированные с тиофеном [1015], 1,2,5-тиадиазолом [1016—1018], 1,2,5-селенадиазолом [1018], пиридазином [1019]. В качестве примера можно привести синтез бис-1,2,5-тиадиселеназолотетрацианохинодимера (**1068**) и его аналога (**1069**) [1018]:



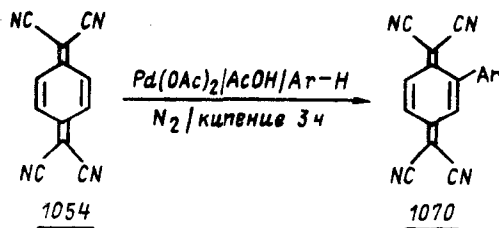
В ряде случаев дицианометиленхиноны могут представлять самостоятельный интерес [1020].

Многочисленные свойства тетрацианохинодимеров. В частности, в отличие от 1,4-хинонов для них характерны реакции 1,6-присоединения. Это реакции гидрирования, присоединения кислот, галогенов, фенолов, анилинов, пирролинов, индолов, азуленов и других соединений. Им свойственны реакции замещения. Так, одна или две цианогруппы могут быть замещены на остатки аминов. При этом можно предположить, что процесс начинается с 1,6-присоединения и последующего отщепления циановодорода. Известны реакции замещения с фенолами, аминами, оксидами азота, нитритом натрия, малонитрилом. Схема взаимодействия тетрацианохинодимера с ионами гидроксидов такова [1021]:

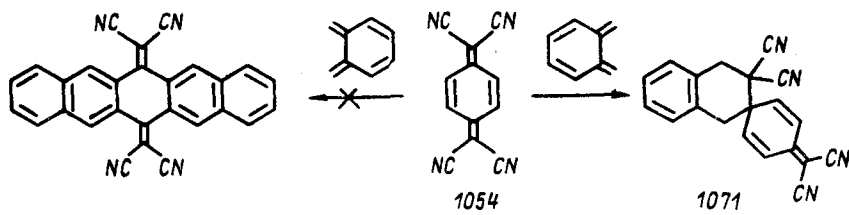


Вызывает интерес реакция арилирования тетрацианохинодимера **1054** ароматическими углеводородами, протекающая в присутствии ацетата палладия (II). При этом получены арил-

замещенные тетрацианодиметаны (1070), предложенные также для получения комплексов с переносом заряда [1022]:



Реакция Дильса—Альдера тетрацианохинодиметана (1054) с 5,6-диметилен-1,3-циклогексадиеном протекает по механизму [2,3]-циклоприсоединения, а за счет связи  $C^1=C^7$  хинодиметана — с образованием аддукта (1071) [1023]:



Выше отмечалось, что тетрацианохинодиметаны образуют комплексы с аминами. Интересно совмещение в одной молекуле фрагментов тетрацианохинодиметана и 1,4-диаминa. Так, взаимодействием 1,4-бис(2-меркаптоэтил)бензола с диметилowym эфиром 2,5-бис(бромметил)терефталевой кислоты получен 16,19-бис(метоксикарбонил)-2,13-дитиа[4,4]парациклофан, окислением которого выделен дисульфон. Пиролиз последнего приводит к образованию продукта, хлорметилированием которого получен дихлорид, превращаемый в дицианид. Его модификация в несколько стадий (омыление до кислоты, превращение в азид, перегруппировка Курциуса, гидрирование и метилирование) приводит к диамину. Далее обычным образом (конденсация с диметилкарбонатом в присутствии трет-бутилата калия, обработка хлорцианом и окисление оксидом серебра) получают электронодонорно-акцепторный парациклофан [1024].

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Lonza, Inc., Technical Brochure — Malononitrile, 1973.— 28 p.
2. Lonza, Inc., Technical Brochure // Pyrimidines, Pteridines and Purines.— Lonza LTD, Organic Chemicals, P. O. Box CH-4002 Basl, 1986.— 96 p.
3. Freeman F. // Chem. Rev.— 1969.— 69, № 5.— P. 591—624.
4. Fatiadi A. J. // Synthesis.— 1978.— № 3.— P. 165—204.
5. Fatiadi A. J. // Ibid.— № 4.— P. 241—282.
6. Ried B. Y., Negm A. M., Abdou S. E., Daboun H. A. // Heterocycles.— 1987.— 26, № 1.— P. 205—238.
7. Abdel-Galil F. M., Sherif S. M., Elnagdi M. H. // Ibid.— 1986.— 24, № 7.— P. 2023—2048.
8. Jones G. R. N. // Z. Naturforsch.— 1972.— 235, № 2.— P. 257—262.
9. Campaigne E., Sohnelner S. W. // Synthesis.— 1976.— № 11.— P. 705—716.
10. Freeman F. // Chem. Rev.— 1980.— 80, № 4.— P. 329—350.
11. Fatiadi A. J. // Synthesis.— 1986.— № 4.— P. 249—284.
12. Nowak K., Poradowska H. // Wiad. Chem.— 1987.— 41, № 1—2.— P. 21—53.
13. Fatiadi A. J. // Synthesis.— 1987.— № 9.— P. 749—789.
14. Fatiadi A. J. // Ibid.— № 11.— P. 959—978.
15. Беспалов Б. П., Тузов В. В. // Успехи химии.— 1975.— 44, № 12.— С. 2249.
16. Narita M., Pittman C. U. // Synthesis.— 1976.— № 8.— P. 489—514.
17. Perlstein J. H. // Angew. Chem.— 1977.— 89, № 8.— P. 534—549.
18. Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А. Арилазомалононитрилы в синтезе азотсодержащих гетероциклических соединений. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия.— 1989.— 17.— С. 231—252.
19. Freeman F. // Synthesis.— 1981.— № 12.— P. 925—954.
20. Taylor E. C., McKillop A. The chemistry of cyclic Enaminonitriles and o-Aminonitriles.— 7 in Ser. Advances in organic Chemistry: methods and results.— N.-Y.: Interscience, 1970.— 1044 p.
21. Rappoport Z. The chemistry of the cyano group.— N.-Y.: Interscience, 1970.— 1044 p.
22. Katritzky A. R., Rees Ch. W. Comprehensive heterocyclic chemistry.— V. 2.— N.-Y.: Pergamon Press, 1984.— 2A, 690 p.
23. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П. и др. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и C—H, O—H и S—H-групп.— Киев: Наукова думка, 1985.— 200 с.
24. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. и др. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп.— Киев: Наукова думка.— 1985.— 200 с.
25. Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. органическая химия.— 1989.— 17.— 354 с.
26. Зильберман Е. Н. Реакции нитрилов.— М.: Химия, 1972.— С. 148.
27. Мехтиев С. Д. Нитрилы.— Баку: Аз. ГИ, 1966.— 186 с.
28. Von Bracher H., Bahr U. Houben-Weyl Methoden der organischen chemie / Ed. E. Muller.— Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.— 519 p.

29. Jones G. Organic Reactions / Ed. A. C. Cope.— N.-Y.: Interscience, 1967.— 15.— P. 204—604.
30. Liebscher J., Hartmann H. // Synthesis.— 1979.— № 4.— P. 241—264.
31. Elnagdi M. H., Elfahham H. A., Elgemeie G. E. H. // Heterocycles.— 1983.— 20, № 3.— P. 519—550.
32. Elnagdi M. H., Sherif Sh. M., Mohareb R. M. // Ibid.— 1987.— 26, № 2.— P. 497—536.
33. Корсон Б., Скотт Р., Вoze К. Нитрил малоновой кислоты / Синтезы органических препаратов.— М.: ИЛ, 1979.— 2, С. 355—358.
34. Hashimoto N., Matsumura K., Saraie T. et al. // J. Org. Chem.— 1970.— 35.— № 2.— P. 675—678.
35. Jens K., Kopf J., Lorenzen N. P., Weiss E. // Chem. Ber.— 1988.— 121, № 6.— P. 12001—1202.
36. Sieveking H. U., Luttke W. // Angew. Chem.— 1969.— 81, № 11.— P. 432—433.
37. Elnagdi M. H., Abdel-Galil F. M., Riad B. Y. et al. // Heterocycles.— 1983.— 20, № 12.— P. 2437—2470.
38. Elnagdi M. H., Elgemeie G. E. H., Abd-Elsal F. A.-E. // Ibid.— 1985.— 23, № 12.— P. 3121—3153.
39. Hafez E. A. A., Abed N. M., Elmoghayer M. R. H., El-Agamey A. G. A. // Ibid.— 1984.— 22, № 8.— P. 1821—1877.
40. Taylor E. S., Hartke K. S. // J. Amer. Chem. Soc.— 1959.— 81, № 10.— P. 2455—2464.
41. Elnagdi M. H. // Tetrahedron.— 1974.— 30, № 16.— P. 2791—2796.
42. Gray E. J., Stevens H. N. E., Stevens M. F. G. // J. Chem. Soc. Perkin I.— 1978.— № 8.— P. 885—888.
43. Jewtch J., Mayer R. // J. prakt. Chem.— 1962.— 18, № 3—4.— P. 211—214.
44. Morgenstern J., Mayer R. // Ibid.— 1966.— 34.— P. 116—138.
45. Mertz R., Van Assche D., Fleury J.-P., Regitz M. // Bull. Soc. Chem. France.— 1973.— Part 2, № 12.— P. 3442—3446.
46. Stadler D., Anschutz W., Regitz M. et al. // J. Liebigs. Ann. Chem.— 1975.— № 12.— P. 2159—2168.
47. Sutherland D. R., Tennant G. // Chem. Commun.— 1969.— № 8.— P. 423—424.
48. Da Settimo A., Livi O., Ferrarini P. L., Biagi G. // Farmaco. Ed. Sci.— 1980.— 35, № 4.— P. 308—324.
49. Westerlund C. // J. Heterocycl. Chem.— 1980.— 17, № 8.— P. 1765—1769.
50. Jabbe G., Godts F., Toppet S. // Bull. Soc. Chim. Belg.— 1985.— 94, № 7.— P. 441—447.
51. L'abbe G., Beenaerts L. // Ibid.— 1989.— 98, № 6.— P. 421—422.
52. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. Нитрилы в синтезе енаминитрилов азинового ряда. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия.— 1989.— 17.— С. 158—230.
53. Kikugawa K., Suehiro H., Aoki A. // Chem. and Pharm. Bull. 1977.— 25, № 7.— P. 1811—1821.
54. Корсаков М. В., Белогородский В. В., Корсакова Л. Н. и др. // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 3.— С. 635—640.
55. Taylor E. C., Morrison R. W. // J. Org. Chem.— 1969.— 32, № 8.— P. 2379—2382.
56. Menichi G., Naciri J., Takagi K., Hubert-Habart M. // Heterocycles.— 1984.— 21, № 2.— P. 658.
57. Заявка ФРГ 2651794, МКИ С 07 D 239/50 / Rose D.— № 2651794; Заявл. 12.11.76; Оpubл. 18.05.79.
58. Пат. Швейцария 667089, МКИ С 07 D 239/50 / Colm M.— № 239/50; Заявл. 06.12.85; Оpubл. 15.09.88.
59. Taylor E. C., Vogl O., Cheng C. C. // J. Amer. Chem. Soc.— 1959.— 81, № 10.— P. 2442—2448.

60. Werbel L. M., Elslager E. F., Johnson J. L. // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 22, № 5.— P. 1369—1372.
61. Пат. США 43236681, МКИ С 07 D 239/46 / Wolf M., Fenichel R. L.— № 192120; Заявл. 29.09.80; Оpubл. 06.04.82.
62. Alkorta I., Aran V. J., Bielsa A. G., Stud M. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I.— 1988.— № 5.— P. 1271—1275.
63. Kristiansson H. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1974.— № 9.— P. 350.
64. Perez M. A., Soto J. L. // Heterocycles.— 1983.— 20, № 3.— P. 463—468.
65. Krechl J., Perez M. A., Cuadrado F. J., Soto J. L. // Synthesis.— 1988.— № 2.— P. 122—124.
66. Yokoyama M. // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1971.— 44, № 11.— P. 3195—3196.
67. Bohme H. // Sulfur Reports.— 1986.— 6, № 4.— P. 257—377.
68. Takeshima T., Yokoyama M., Fukuda N., Akano M. // J. Ogr. Chem.— 1970.— 35, № 7.— P. 2438—2440.
69. Пат. Швейцария 593954, МКИ С 07 D 263/25; С 07 D 277/60 / Loew P., Schwander H., Kristinsson H.— № 9503/75; Заявл. 21.07.75; Оpubл. 30.12.77.
70. El Shafei A. K., El-Sayed A. M., Soliman A. M. // Gazz. Chim. Ital.— 1987.— 117, № 7.— P. 385—389.
71. Fathy N. M., Abdel Motti F. M., Elgemeie G. E. H. // Arch. Pharm.— 1988.— 321, № 9.— P. 509—512.
72. Abdelhamid A. O., Abdel-Galil F. M. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 8.— P. 1861—1866.
73. Barili P. L., Biagi G., Livi O. et al. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 4.— P. 997—1001.
74. Abed N. M., Ibrahim N. S., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41b, № 7.— P. 925—928.
75. Elgemeie G. E. H., Gohar A. E.-K. M., Regaila H. A., Elfahham H. A. // Arch. Pharm.— 1988.— 321, № 3.— P. 131—133.
76. Taylor E. C., Wachsen E. // J. Org. Chem.— 1978.— 43, № 21.— P. 4154—4158.
77. Sherif S. M., Mohareb R. M., Elgemeie G. E. H., Singh R. R. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 7.— P. 1579—1588.
78. Brana M. F., Castellano J. M., Yunta M. J. R. // Ibid.— 1984.— 22, № 1.— P. 113—115.
79. Boldt P., Schulz I., Stzemuller J. // Chem. Ber.— 1967.— 100, № 5.— P. 1281—1288.
80. Findeisen K., Wagner K. // Synthesis.— 1978.— № 1.— P. 40—42.
81. Яновская Л. А., Домбровский В. А., Хусид А. Х. Циклопропаны с функциональными группами.— М.: Наука, 1980.— 223 с.
82. Zimmerman H. E., Binkley R. W. // Tetrahedron Lett.— 1985.— 26, № 48.— P. 5859—5862.
83. Strub H., Strehler C., Streith J. // Chem. Ber.— 1987.— 120, № 3.— P. 355—363.
84. Boldt., Schulz L., Etzemuller J. // Ibid.— 1967.— 100, № 4.— P. 1281—1288.
85. Noerenberg H., Kratzen H., Boldt P., Shldrick W. S. // Ibid.— 1977.— 110, № 4.— P. 1284—1293.
86. Treder M. H., Kratzen H., Lubbeck H. et al. // J. Chem. Res. (S).— 1977.— № 1.— P. 165.
87. Швехгеймер М.-Г. А., Кобраков К. И., Павлов А. Г., Сычев С. С. // Докл. АН СССР.— 1989.— 308, № 2.— С. 389—393.
88. Sing A., Uppal A. S. // Austral. J. Chem.— 1975.— 28, № 5.— P. 1049—1052.
89. Кальвин М. Химическая эволюция.— М.: Мир, 1971.— С. 125—148.
90. Aiharh J. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1988.— 61, № 7.— P. 2309—2312.
91. Ferris J. P., Hagan W. J. // Tetrahedron.— 1984.— 40, № 7.— P. 1093—1120.

92. Мухин Л. М. // Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.— 1980.— 25, № 4.— С. 412—418.
93. Wakamatsu H., Yamada Y., Saito T. et al. // J. Org. Chem.— 1966.— 31, № 6.— P. 2035—2036.
94. Ferris J. P., Orgei L. E. // J. Amer. Chem. Soc.— 1966.— 88, № 16.— P. 3829—3831.
95. Taylor E. C., Sun J.-H. // Synthesis.— 1980.— № 10. P. 801—802.
96. Mackenzie G., Wilson H. A., Shaw G., Ewing D. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I.— 1988.— № 9.— P. 2541—2546.
97. Hosmane R. S., Lim B. B., Burnett F. N. // J. Org. Chem.— 1988.— 53, № 2.— P. 382—386.
98. Watson A. A. // Ibid.— 1977.— 42, № 9.— P. 1610—1612.
99. Igolen J., Dinh T. H. // J. Chem. Commun.— 1971.— № 20.— P. 1267.
100. Rayner B., Tapiero C., Imbach J.-L. // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— № 3.— P. 593—596.
101. Dinh T. H., Kolb A., Gouyette C., Igolen J. // J. Heterocycl. Chem.— 1975.— 12, № 1.— P. 111—115.
102. Пат. Япония 49—9478, МКИ 16 Е 611.2, (С 07 о 51/54) / Фудзимото Ясую.— № 49—9478; Заявл. 24.12.63; Оpubл. 05.03.74.
103. Balicki A., Hosmane R. S., Leonard N. J. // J. Org. Chem.— 1983.— 48, № 1.— P. 3—7.
104. Oakes F. T., Leonard N. J. // Ibid.— 1985.— 50, № 24.— P. 4986—4989.
105. Freeman F., Kim D. S. H. L. // Tetrahedron Lett.— 1989.— 30, № 20.— P. 2631—2632.
106. Hennen W. J., Hinshaw B. C., Riley T. A. et al. // J. Org. Chem.— 1985.— 50, № 10.— P. 1746—1746.
107. Taylor E. C., Lenard K. // J. Amer. Chem. Soc.— 1968.— 90, № 9.— P. 2424—2425.
108. Taylor E., Perlman K. L., Kim Y.-H. et al. // Ibid.— 1973.— 95, № 19.— P. 6413—6418.
109. Taylor E. C., Jacobi P. A. // J. Org. Chem.— 1975.— 40, № 16.— P. 2332—2336.
110. Taylor E. C., Berrier A. V., Cocuzza A. J. et al. // J. Med. Chem.— 1977.— 20, № 9.— P. 1215—1218.
111. Junek H., Mittelbach M. // Z. Naturforsch.— 1979.— B34, № 2.— P. 280—282.
112. Taylor E. C., Dumas D. J. // J. Org. Chem.— 1980.— 45, № 12.— P. 2485—2489.
113. Neilsen J. B., Broadbent H. S., Hennen W. J. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 6.— P. 1621—1628.
114. Pastor S. D., Nelson A. L. // Ibid.— 1984.— 21, № 3.— P. 657—660.
115. Armarego W. L. F., Schou H. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.— 1977.— Part 1, № 23.— P. 2529—2536.
116. Taylor E. C., Portnoy R. C. // J. Org. Chem.— 1973.— 38.— № 4.— P. 806—808.
117. Taylor E. C., Kobayashi T. // Ibid.— 1976.— 41, № 8.— P. 1299—1303.
118. Taylor E. C., Portnoy R. C., Hochstetler D. C. // Ibid.— 1975.— 40, № 16.— P. 2347—2351.
119. Taylor E. C., Berrier J. V. // Heterocycles.— 1977.— 6, № 4.— P. 449—457.
120. Taylor E. C., Dumas D. J. // J. Org. Chem.— 1982.— 47, № 1.— P. 116—119.
121. Taylor E. C., Jacobi P. A. // J. Amer. Chem. Soc.— 1976.— 98, № 8.— P. 2301—2307.
122. Taylor E. C., Vogl O., Cheng C. C. // Ibid.— 1969.— 91, № 11.— P. 2442—2447.
123. Weibel L. M., Elslager E. F., Johnson J. L. // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 22, № 5.— P. 1369—1372.

124. Biehler J. M., Perchais J., Fleury J. P. // Bull. Soc. Chim. France.— 1971.— № 7.— P. 2711—2716.
125. Fleury J. P., Desbois J., See J. // Ibid.— 1978.— № 1.— P. 147.
126. Dormagen W., Rotscheidt K., Breitmaier E. // Synthesis.— 1988.— № 8.— P. 636—640.
127. Mittelbach M., Junek H. // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— 19, № 5.— P. 1021—1024.
128. Fleury J. P. // Heterocycles.— 1980.— 14, № 4.— P. 1581—1586.
129. Lang M., Schoeni J.-P., Pont Ch., Fleury J.-P. // Helv. Chim. Acta.— 1986.— 69, № 4.— P. 793—802.
130. Lang M., Lacroix A., Pont Ch., Fleury J.-P. // Ibid.— № 5.— P. 1025—1033.
131. Mayer J.-P., Fleury J.-P. // Tetrahedron Lett.— 1980.— 21, № 39.— P. 3759—3762.
132. Lang M., Fleury J.-P. // Ibid.— 1974.— № 45.— P. 3967—3970.
133. Perchais J., Fleury J.-P. // Tetrahedron.— 1974.— 30, № 8.— P. 999—1009.
134. D'Souza J. V. // Indian Chem. Soc.— 1984.— 61, № 10.— P. 885—887.
135. Khalifa M. A. E., Zayed E. M., Mohamed M. H., Elnagdi M. H. // J. Heterocycl. Chem.— 1983.— 20, № 6.— P. 1571—1573.
136. Mohamed M. H., Ibrahim N. S., Hussien M. M., Elnagdi M. H. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 6.— P. 1301—1304.
137. Taylor E. C., Skotnicki J. S., Dumas D. J. // Ibid.— 1985.— 23, № 7.— P. 1703—1705.
138. Gewald K., Bellmann P., Jansch H.-J. // Liebigs Ann. Chem.— 1980.— № 10.— P. 1623—1629.
139. Gewald K., Bellmann P. // Ibid.— 1979.— № 10.— P. 1534—1546.
140. Пат. США 3780085, МКИ 260—465.4 (С 07 С 121/30) / Engelhart J. E.— № 3780085; Заявл. 15.06.72; Оpubл. 18.12.73.
141. Hall H. K., Ramezani M., Saeva F. D. // Tetrahedron Lett.— 1988.— 29, № 11.— P. 1235—1238.
142. Ciganek E. // J. Org. Chem.— 1965.— 30, № 12.— P. 4198—4204.
143. Fleury J.-P., Keller G., Libis B. // Tetrahedron Lett.— 1974.— № 9.— P. 751—754.
144. Венгерс К. К., Микстайс У. Я., Пенгероте А. Э., Кумеров Г. Ф. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.— 1990.— № 1.— С. 100—102.
145. Кришмане А. З., Карклиня В. А., Венгерс К. К. и др. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. хим.— 1986.— № 3.— P. 333—336.
146. Berk H. C., Franz J. E. // Synth. Commun.— 1980.— 10, № 3.— P. 189—193.
147. Slouka J., Kubata J., Bekarek V. // Acta Univ. Palack. Olomuc. Fac. rerum natur. Chem.— 1976.— 49.— P. 219—226.
148. Slouka J., Buczkowska D., Bekarek V. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1976.— 41, № 10.— P. 3090—3093.
149. Novinson T., Okabe T., Robins R. K., Matthews T. R. // J. Med. Chem.— 1976.— 19, № 4.— P. 517—520.
150. El-Agamey A. A., Elmoghayar M. R. H. // Publ. Real. soc. esp. quim.— 1985.— 81, № 1.— P. 14—17.
151. А. с. 1175936 СССР, МКИ С 07 D 487/04 / Чупахин О. Н., Русинов В. Л., Петров А. Ю.— № 3671634/23—04; Заявл. 08.12.83; Бюлл. изобр. № 32, 1985.
152. Slouka J. // Acta Univ. Palack. Olomuc. fac. rerum natur. Chem.— 1988.— 94, № 28.— P. 175—181.
153. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Промоненков В. К. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 9.— С. 2012—2020.
154. А. с. 229972 ЧССР, МКИ С 07 С 121/82 / Marko V., Gemeiner P.— № 89—82; Заявл. 05.01.82; Оpubл. 01.02.86.
155. Vradel V., Sturdik K., Funej-Jurco M. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1984.— 49, № 10.— P. 2363—2368.
156. Slouka J., Bekarek V.— // Ibid.— 1988.— 53, № 3.— P. 626—632.

157. Кулаева Л. Н., Грабенко А. Д., Пелькис П. С. // Химия гетероцикл. соедин.— 1987.— № 7.— С. 909—914.
158. Anialik M., Sturdir E., Pytela O. et al. // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1984.— 49, № 12.— P. 2807—2814.
159. Kandeel E. M., Sadek K. U., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1080.— 35b, № 1.— P. 91—94.
160. Elnagdi M. N., Sallam M. M. M., Ilias M. A. M. // Helv. chim. acta.— 1975.— 58, № 7.— P. 1944—1949.
161. Fahmy S. M., El-Hosami M., El-Gamal S., Elnagdi M. H. // J. Chem. Technol. and Biotechnol.— 1982.— 32, № 12.— P. 1042—1048.
162. Zayed E. M., Ghozlan S. A. S., Ibrahim A.-A. H. // Monatsh. Chem.— 1984.— 115, № 4.— P. 431—436.
163. Sadek K. U., Selim M. A., El-Maghraby M. A. // J. Chem. and Eng. Data.— 1985.— 30, № 4.— P. 514—515.
164. Kurasawa Y., Okamoto Y., Takada A. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 6.— P. 1799—1801.
165. Kurasawa Y., Kanoh M., Kamigaki Y. et al. // Ibid.— 1988.— 25, № 3.— P. 1015—1018.
166. Ramiz M. M. M., Tlghandour A. H. H., Ibrahim M. K. A., Mansour O. A. E.-R. // Arch. Pharm.— 1989.— 322, № 9.— P. 557—560.
167. Zayed E. M., Ghozlan S. A. S. // Z. Naturforsch.— 1985.— 40B, № 12.— S. 1727—1730.
168. Wruber J., Mayer R. // Z. Chem.— 1984.— 24, № 7.— P. 256—257.
169. Abdelhamid A. O., Afifi M. A. M. // Sulfur Lett.— 1987.— 6, № 4.— P. 125—134.
170. Gray E. J., Stevens M. F. G., Tennant G., Vevers R. J. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.— 1976.— № 14.— P. 1496—1504.
171. Русинов В. Л., Драгунова Т. В., Зырянова В. А. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1984.— № 4.— С. 557—561.
172. Gewald K., Hain V. // J. Prakt. Chem.— 1975.— 317, № 3.— S. 329—335.
173. Elnagdi M. H., Elmoghayar M. R. H., Hamman A. E.-F. C., Ehal-laa S. A. // J. Heterocycl. Chem.— 1979.— 16, № 8.— P. 1541—1545.
174. Ohtsuka Y. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1970.— 43, № 1.— P. 187—191.
175. Schafer H., Gewald K., Gruner M. // J. Prakt. Chem.— 1989.— 331, № 5.— P. 878—883.
176. Lenaga K., Hasegawa T., Brown D. J., Pfeleiderer W. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.— 1988.— № 3.— P. 593—595.
177. Hafez E. A. A., Khalifa M. A. E., Guda S. K. A., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1980.— B35, № 4.— P. 485—489.
178. Winternitz P. // Helv. Chim. Acta.— 1978.— 61, № 113.— P. 1175—1185.
179. Hafez E. A. A., Khalifa M. A. E., Guda S. K. A., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1980.— B35, № 4.— P. 485—489.
180. George B., Papadopoulos E. P. // J. Heterocycl. Chem. 1983.— 20, № 5.— P. 1127—1142.
181. Пат. 113359 ГДР, МКИ 12 р 8/01, (с 07 о 49/20) / Gewald K., Jansch H.-J., Calderon O.— № 180037; Заявл. 22.07.74; Оpubл. 05.06.75.
182. Gewald K., Calderon O. // Monatsh. Chem.— 1977.— 108, № 3.— P. 611—616.
183. Пат. 123525 ГДР, МКИ С 07 D 231/28 / Gewald K., Schafer H., Calderon O.— № 19117; Заявл. 10.02.76; Оpubл. 05.01.77.
184. Gewald K., Calderon O., Schafer H., Hain U. // Liebigs Ann. Chem.— 1984.— № 7.— P. 1390—1394.
185. Промоненков В. К., Шаранин Ю. А. Серия ХСЗР. НИИТЭХИМ, 1979.— 27 с.
186. Sekiya M., Suzuki J. // Chem. and Pharm. Bull.— 1972.— 20, № 1.— P. 209—210.
187. Пат. 51—23516 Япония, МКИ 16 E 611.2 (С 07 D 473/34) Сэкия М.— № 46—62028; Заявл. 17.08.71; Оpubл. 17.07.76.
188. Заявка 56—131584 Япония, МКИ С 07 D 237/14 / Судзуки Д., Код-зин К.— № 55—34723; Заявл. 21.03.80; Оpubл. 15.10.81.
189. Пат. 448223 Ирландия, МКИ С 07 D 239/50, 473/34 / Sekiya M.— № 768/77; Заявл. 15.04.77; Оpubл. 07.04.82.
190. Пат. 7481376 Япония, МКИ С 1 16 E 416 / Suzuki J., Sekiya M., Tera-со Y.— № 72125150; Заявл. 15.12.72; Оpubл. 06.08.74.
191. Sekiya M., Suzuki J., Terao Y. // Chem. and Pharm. Bull.— 1976.— 24, № 6.— P. 13331—1335.
192. Заявка 2388800 Франция, МКИ С 07 D 239/50, 473/34.— № 7713018; Заявл. 29.04.77; Оpubл. 24.11.78.
193. Пат. 4092314 США, МКИ 544/277 (С 07 D 473/34) / Vander Z. M. C., Reinhold D. F.— № 733489; Заявл. 18.10.76; Оpubл. 30.05.78.
194. Пат. 1518784 Англия, МКИ С 2 С, (С 07 D 239/50; 473/34) / Van-der Z. M. C., Reinhold D. E.— № 17153/77; Заявл. 25.04.77; Оpubл. 26.07.78.
195. Пат. 55—18703 Япония, МКИ С 07 D 239/50 / Судзуки Д., Сэкия М., Тэрао Иосия.— № 55—18703; Заявл. 15.12.72; Оpubл. 21.05.80.
196. Пат. 630617 Швейцария, МКИ С 07 D 473/34 / Vander Z. M. C., Floyd R. D.— № 5304177; Заявл. 28.04.77; Оpubл. 30.06.82.
197. Пат. 4423219 США, МКИ С 07 D 239/50, НКИ 544/326 / Imai K., Mano M.— № 318277; Заявл. 04.11.81; Оpubл. 27.12.83.
198. Mano M., Seo T., Imai K. // Chem. Pharm. Bull.— 1983.— 31, № 10.— P. 3454—3459.
199. Заявка 58—32867 Япония, МКИ С 07 D 239/50, С 07 D 473/34 / Иман К., Mano M.— № 56—129518; Заявл. 18.08.81; Оpubл. 25.02.83.
200. Пат. 4473571 США, МКИ А 61 К 31/52; С 07 D 473/34, НКИ 424/253 / Leshner G. Y., Singh B.— № 612523; Заявл. 21.05.84; Оpubл. 05.03.85.
201. Пат. 4503228 США, МКИ С 07 D 401/04, НКИ 544/328 / Leshner G., Singh B.— № 612523; Заявл. 21.05.84; Оpubл. 05.03.85.
202. Пат. 651026 Швейцария, МКИ С 07 D 239/50 / O'Murchu C.— № 6408/82; Заявл. 04.11.82; Оpubл. 30.08.85.
203. Пат. 119583 ГДР, МКИ С 07 С 155/02, С 07 С 121/42 / Carter P. L.— № 184636; Заявл. 10.05.74; Оpubл. 05.05.76.
204. Пат. 604508 Швейцария, МКИ А 01 N 9120 / Drabek J.— № 533/75; Заявл. 16.01.75; Оpubл. 15.09.78.
205. Пат. 55—33406 Япония, МКИ А 01 N 37/34 / Исуда М., Такахи Ю., Накагами К.— № 47—19902; Заявл. 26.02.72; Оpubл. 30.08.80.
206. Blackmore P. F., Hughes B. P., Xaton E. A. // J. Biol. Chem.— 1982.— 257, № 1.— P. 190.
207. Rieser J., Friedrich K. // Liebigs Ann. Chem.— 1976.— № 4.— P. 666—669.
208. Friedrich K., Rieser J. // Ibid.— P. 641—647.
209. Rieser J., Friedrich K. // Ibid.— P. 648—655.
210. Arnold Z. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1961.— 26, № 4.— P. 1113—1117.
211. Fukunaga T. // J. Amer. Chem. Soc.— 1976.— 98, № 2.— P. 610—611.
212. Linn W. J., Ciganeck E. // J. Org. Chem.— 1969.— 36, № 7.— P. 2146—2152.
213. Linn W. J., Webster O. W., Benson R. E. // J. Amer. Chem. Soc.— 1967.— 85, № 13.— P. 2032—2033.
214. Rieche A., Dictrich P. // Chem. Ber.— 1963.— 96, № 11.— S. 3044—3049.
215. Hoz A., Paz J. L., Diez-Barra E. et al. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 12.— P. 3473—3476.
216. Matsumoto K., Uchida T., Ikemi Y. et al. // Ibid.— № 2.— P. 339—343.
217. Matsumoto K., Ikemi Y., Konishi H. et al. // J. Heterocycl. Chem.— 1988.— 25, № 2.— P. 689—692.
218. Tsuge O., Kanemasa Sh., Sakamoto K., Takenaka Sh. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1988.— 61, № 7.— P. 2513—2524.

219. *Carp E., Dorneanu M., Zugravescu I.* // Rev. Roum. Chim.— 1974.— 19, N 9.— P. 1507—1512.
220. *Leonte C., Zugravescu I.* // Tetrahedron Lett.— 1972.— № 20.— P. 2027—2028.
221. *Шестопалов А. М., Литвинов В. П., Шаранин Ю. А., Промоненков В. К.* Иллы пиридиния в синтезе пиридинов. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орг. химия.— 1989.— 17.— С. 253—295.
222. 1,3-Dipolar cycloaddition chemistry / *Padwa A., Wiley J.*— N.Y., Intersci publ.— 1984.— 1.— 817 p.
223. Comprehensive Heterocyclic Chemistry / Ed. *Katritzky A. R., Rees C. W. V.* 3, part 2A.— N.Y.: Pergamon Press, 1984.— 1210 p.
224. *Surpateanu G.* // Heterocycles.— 1984.— 22, № 9.— P. 2079—2128.
225. *Matsumoto K., Uchida T., Ikemi Y. et al.* // Bull. Chem. Soc.— 1987.— 60, № 10.— P. 3645—3653.
226. *Matsumoto K., Ikemi Y., Konishi H. et al.* // Heterocycles.— 1988.— 27, № 11.— P. 2557—2562.
227. *Ushida T., Aoyama K., Nishikawa M., Kuroda T.* // J. Heterocycl. Chem.— 1988.— 25, № 6.— P. 1793—1801.
228. *Ollis W. D., Stanforth S. P.* // Tetrahedron.— 1985.— 41, № 12.— P. 2239—2329.
229. *Diez-Barra E., Pardo C., Elguero J., Arriau J.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans.— 1983.— part 2, № 9.— P. 1317—1320.
230. *Matsumoto K., Kono Y., Uchida T.* // J. Chem. Soc. Commun.— 1976.— № 24.— P. 1045—1046.
231. *Strub H., Strehler C., Streith J.* // J. Chem. Ber.— 1987.— 120, № 3.— P. 355—363.
232. *Kurita J., Takayama K., Tsuchiya T.* // Chem. Pharm. Bull.— 1985.— 33, № 8.— P. 3540—3544.
233. *Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Нефедов О. М.* // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 5.— P. 1111—1112.
234. *Литвинов В. П., Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А., Мортиков В. Ю.* // Докл. АН СССР.— 1989.— 309, № 1.— С. 115—119.
235. *Зефилов Н. С., Махонков Д. И.* // Ж. орган. химии.— 1973.— 9, № 4.— P. 851.
236. *Wallenfels K., Friedrich K., Rieser J.* // Liebigs Ann. Chem.— 1976.— № 4.— P. 656—665.
237. *Ferguson G., Fyfe C. A., Marsh W. C.* // Can. J. Chem.— 1973.— 51, № 16.— P. 2794—2798.
238. *Арбузов Б. А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1971.— № 12.— С. 2762—2767.
239. *Middleton W. J., Buhle E. L., McNally I. G., Zanger Jr. M.* // J. Org. Chem.— 1965.— 30, № 7.— P. 2384—2384.
240. *Araki S., Butsugan Y.* // Chem. Lett.— 1985.— № 11.— P. 1639—1642.
241. *Elnagdi M. H., Ohta M.* // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1973.— 46, № 6.— P. 1830—1833.
242. Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis. / *Paulmier C.*— N.Y.: Pergamon Press, 1986.— 464 p.
243. *Магдесиева Н. Н.* // Успехи химии.— 1988.— 57, № 2.— С. 281—306.
244. *Tanagaki S., Akatsuka R., Kozuka S.* // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1977.— 50, № 6.— P. 1641—1642.
245. *Chikashita H., Miyazaki M., Itoh K.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.— 1987.— № 4.— P. 699—706.
246. *Fuentes L., Lorente A., Soto J. I.* // J. Heterocycl. Chem. 1979.— 16, № 2.— P. 273—276.
247. *Vaguero J. J., Fuentes L., Del J. C. et al.* // Synthesis.— 1987.— № 1.— P. 33—35.
248. *Diez-Barra E., de la Noz A., Moreno A., Sanchez-Verda P.* // Ibid.— 1989.— № 5.— P. 391—393.
249. *Sakamoto T., Katoh E., Kondo Y., Yamanaka H.* // Chem. Pharm. Bull.— 1988.— 36, № 5.— P. 1664—1668.
250. *Suzuki H., Koide H., Ogawa T.* // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1988.— 61, № 2.— P. 501—504.
251. *Шаранин Ю. А., Баскаков Ю. А., Абраменко Ю. Т.* // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1508—1517.
252. *Ames D. E., Byrne C. J. A.* // J. Chem. Soc. Perkin I.— 1976.— № 6.— P. 592—594.
253. *Pilarski B., Foks H., Osmialowski K., Kaliszán R.* // Monatsh. Chem.— 1984.— 115, № 2.— P. 179—185.
254. *Hamamichi N., Miyasaka T.* // Tetrahedron Lett.— 1985.— 26, № 39.— P. 4743—4746.
255. *Ланачев В. В., Петренко О. П., Мамаев В. П.* // Успехи химии.— 1990.— 59, № 3.— С. 457—482.
256. *Matsuda T., Yamagata K., Tomioka Y., Yamazaki M.* // Chem. Pharm. Bull.— 1985.— 33, № 3.— P. 937—943.
257. *Westoo G.* // Acta Chem. Scand.— 1959.— 13, № 4.— P. 692—694.
258. *Темникова Т. И., Шаранин Ю. А.* // Ж. орган. химии.— 1966.— 2, № 11.— С. 2018—2020.
259. *Темникова Т. И., Шаранин Ю. А., Караван В. С.* // Там же.— 1867.— 3, № 3.— С. 596—597.
260. *Караван В. С., Семенова С. Н., Шуринова А. К.* // Там же.— 1868.— 5, № 12.— С. 2161—2164.
261. *Темникова Т. И., Семенова С. Н., Бондарь Н. Ф.* // Там же.— 1973.— 9, № 9.— С. 1809—1814.
262. *Abdelhamid A. O., Negm A. M., Abbas I. M.* // Egypt. J. Pharm. Sci.— 1989.— 30, В 1—4.— P. 103—110.
263. *Селиванов С. И., Шаранин Ю. А., Богаткин Р. А., Ершов Б. А.* // Ж. орган. химии.— 1981.— 17, № 3.— С. 666.
264. *Kato T., Kimura H., Tanji K.* // Chem. Pharm. Bull.— 1978.— 26, № 12.— P. 3880—3883.
265. *Hilmy K. M. H., Pedersen E. B.* // Liebigs. Ann. Chem.— 1989.— № 11.— P. 1145—1146.
266. *Nozoe T.* // Pure and Appl. Chem.— 1971.— 28, № 2—3.— P. 239—280.
267. *Мочалин В. Б., Поршнев Ю. Н.* // Успехи химии.— 1977.— 45, № 6.— С. 1002—1040.
268. *Моисеева И. В., Лукин П. М., Насакин О. Е. и др.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 7.— С. 991.
269. *Моисеева И. В., Насакин О. В., Лукин П. М. и др.* // Там же.— С. 990.
270. *Aziz S. I., Abd-Allah S. O., Ibrahim N. S.* // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 22, № 11.— P. 2523—2527.
271. *Abdelhamid A. O., Riad B. Y.* // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 10.— P. 1010—1014.
272. *Горелик М. В., Мишина Е. В.* // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 10.— P. 2185—2190.
273. *Abdelrazek M. F., Erian A. W., Torgoman A. M.* // Chem. and Ind.— 1988.— № 1.— P. 30—32.
274. *Schafer H., Gewald K.* // Monatsh. Chem.— 1989.— 120, № 4.— P. 315—322.
275. *Pauls H., Krohnke F.* // Chem. Ber.— 1977.— 110, № 4.— P. 1294—1303.
276. *Hirota O., Shigaru O., Toshie S. et al.* // Chem. and Pharm. Bull.— 1970.— 18, № 10.— P. 2065—2069.
277. *Козыничко А. П., Бабичев Ф. С., Промоненков В. К. и др.* // Укр. хим. ж.— 1987.— 53, № 4.— С. 401—404.
278. *Abdelrazek F. M., Erian A. W., Hilmy K. M. H.* // Synthesis.— 1986.— № 1.— P. 74—75.
279. *Abdelhamid A. O., Negm A. M., Abbas I. M.* // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 1.— P. 31—36.
280. Пат. 424—272 США, МКИ А 01 н 9/12, А 01 н 9/20 / *Howarth G. A., Houle W.*— № 3686408; Заявл. 19.05.70; Оpubл. 22.08.72.



281. Пат. 361175 Швеция, МКИ С 07 D 85/22 / *Lemieux P. U., Mice-tich R. G.*— № 361175; Заявл. 31.03.70; Оpubл. 22.10.73.
282. *Micetich R. G., Raap R., Chin C. G.* // J. Med. Chem.— 1971.— 14, № 9.— P. 856—860.
283. Пат. 260—310 США, МКИ С 07 d 49/36 / *Howarth G. A., Hoyle W.*— № 3682956; Заявл. 04.06.70; Оpubл. 08.08.72.
284. Пат. 1290913 Великобритания, МКИ С 2 С С 07 d 99/04, F 61 k 27/00) *Hoale W., Howart G. A.*— Заявл. 02.03.70; Оpubл. 27.09.72.
285. Пат. 58787 СРР, МКИ 12q 24, (с 07d 5/30) / *Howarth G. A., Hoyle W.*— № 71214; Заявл. 12.01.71; Оpubл. 12.12.75.
286. Пат. 59368 СРР, МКИ 12 q 24, (с 07 d 5/30) / *Howarth G. A., Hoyle W.*— № 74213; Заявл. 12.01.71; Оpubл. 30.10.75.
287. Пат. 2431775 ФРГ, МКИ С 1 С 07 D / *John P., Nevill M. C., Fried-man H.*— № 385136; Заявл. 02.03.73; Оpubл. 20.02.75.
288. *Elmoghayar M. R. H., Elnagdi M. H., Ibrahim M. K. A., Sal-lam M. M. M.* // Helv. chim. acta.— 1977.— 60, № 7.— P. 2171—2176.
289. Пат. 61976 СРР, МКИ 12q 24 (С 07 D 307/70) / *Howarth G. A., Hoy-le W.*— № 65566; Заявл. 12.01.71; Оpubл. 15.04.77.
290. Заявка 3706993 ФРГ, МКИ А 01 N 43/56, С 07 D 231/14 / *Ooms P., Becker B.*— № 37069934; Заявл. 05.03.87; Оpubл. 15.09.88.
291. *Hassaneen H. M., Algharib M. S., Farad A. M.* // J. prakt. Chem.— 1988.— 330, № 4.— P. 558—562.
292. *Abdelhamid A. O., Abbas I. M., Abdallah M. A. et. al.* // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 22, № 3.— P. 813—815.
293. *Горелик М. В., Тигова С. П., Трдалян В. А., Кондаурова Т. В.* // Ж. орган. химии.— 1979.— 15, № 5.— P. 1033—1037.
294. *Немазаный А. Г., Воловенко Ю. М., Силаева Т. А., Бабичев Ф. С.* // Докл. АН УССР.— 1989.— № 12.— С. 36—39.
295. *Zvilichovsky G., David M.* // J. Org. Chem.— 1983.— 48, № 4.— P. 575—579.
296. *Zvilichovsky G., David M.* // Synthesis.— 1986.— № 3.— P. 299—240.
297. *Seela F., Bubmann W.* // Chem. Ber.— 1981.— 114, № 6.— P. 2056—2063.
298. Пат. 55—46391 Япония, МКИ С 07 С 149/26, С 07 С 148/00 / *Иоси-да Д.*— № 50—25808; Заявл. 03.03.75; Оpubл. 04.05.77.
299. *Takahata H., Suzuki T., Yamazaki T.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 24, № 5.— P. 1247—1250.
300. *Gewald K., Hain U., Hartung P.* // Monatsh. Chem.— 1981.— 112, № 12.— P. 1393—1404.
301. *Molina P., Alajarin M., Vilaplana M. J.* // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 23, № 3.— P. 642—647.
302. *Molina P., Fresneda P. M., Lajara M. C.* // Ibid.— 22, № 1. P. 113—119.
303. *Argues A., Hernandez H., Molina P., Vilaplana M. J.* // Synthesis.— 1981.— № 11.— P. 910—912.
304. *Asaad F. M., Becher J., Moller J., Varma K. S.* // Ibid.— 1987.— № 3.— P. 301—304.
305. *Becher J., Hansen P.* // J. Heterocycl. Chem.— 1988.— 25, № 4.— P. 1129—1134.
306. *Александров В. В., Дорминдонтов М. Ю., Шкляев В. С., Шкляев Ю. В.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 7. С. 995—996.
307. *Schroth W., Richter M., Dobner B. et. al.* // Monatsh. Chem.— 1988.— 119, № 4.— P. 463—476.
308. *Dorow A., Pietsch H.* // Chem. Ber.— 1967.— 100, № 8.— P. 2585—2592.
309. *Hori M., Kataoka T., Shimizu H. et. al.* // Synthesis.— 1987.— № 3.— P. 277—281.
310. *Molina P., Argues A., Garcia Ma. L., Vinader Ma. V.* // Ibid.— 1987.— № 12.— P. 1449—1453.
311. *Ibrahim N. S., Mohamed M. H., Elnagdi M. H.* // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 6.— P. 487—491.
312. *Ibrahim N. S., Mohamed M. H., Elnagdi M. H.* // Ibid.— 1988.— 321, № 9.— P. 569—570.
313. *Frissen A. E., Marcels A. T. M., Melger W. C., Van der Plas H. C.* // Tetrahedron.— 1989.— 45, № 21.— P. 6891—6900.
314. *de Bie D. A., Ostrowiecz A., Geurtsen G., Van der Plas H. C.* // Ibid.— 1988.— 44, № 10.— P. 2977—2983.
315. *Bischofberger N.* // Ibid.— 1987.— 28, № 25.— P. 2821—2824.
316. *Шейнкман А. К., Федат Е. В., Чмиленко Т. С., Орлов С. И.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 4.— С. 502—506.
317. *Чарушин В. Н., Чупахин О. Н., Петрова Г. М.* // Там же.— 1981.— № 2.— С. 255—260.
318. *Fink J., Regitz M.* // Bull. Soc. chim. France.— 1986.— № 2.— P. 239—244.
319. *El-Bannany A. A., El-Assar A. A., El-Nagdy M. H.* // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 5.— P. 726—730.
320. *Hamouda H. A., El-Reedy A. M., Hussain S. M.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 23, № 4.— P. 1203—1206.
321. *Zayed E. M., Elbannany A. A., Ghazian S. A. S.* // Org. Prep. and Proced. Intern.— 1985.— 17, № 1.— P. 70—74.
322. *Lorente A., Soto J. A.* // Afinidad.— 1978.— 35, № 354.— P. 138—140.
323. *Fahmi A. F., Mohamed M. M., Arij A. A. et al.* // Rev. roum. Chim.— 1980.— 25, № 1.— P. 125—133.
324. *Mohareb M. M., El-Hashash M. A., El-Kady M. Y., Hassan M. A.* // Ibid.— № 2.— P. 237—244.
325. *Otto H.-H., Rinus O., Sohmeiz H.* // Synthesis. 1978.— № 9.— P. 681—682.
326. *Victory P., Nomen R., Colomina O. et. al.* // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 23, № 5.— P. 1135—1141.
327. *Elnagdi M. H., Elmoghayar M. R. H., Elghandour A. H. H. et. al.* // Col-lect. Czech. Chem. Commun.— 1990.— 55, № 3.— P. 745—751.
328. *Elgemeie G. E. H., Aal F. A. E. M. A. E.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 24, № 2.— P. 349—353.
329. *Saito K., Kambe S., Nakano Yu.* // Synthesis.— 1983.— № 3.— P. 210—212.
330. *Hammad M. A., Nawwar G. A. M., Elgemeie G. E. H., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 23, № 9.— P. 2177—2181.
331. *Sowellum S. Z. A., Khodeir M. N. M., El-Amin S. M., Elagamey A. A.* // Pharmazie.— 1988.— 43, № 8.— P. 533—534.
332. *Fathy N. M., Elgemeie G. E. H.* // Sulfur. Lett.— 1988.— 7, № 5.— P. 189—196.
333. *Kamal M., Ibrahim A.* // J. Indian. Chem. Soc.— 1989.— 66, № 6.— P. 395—397.
334. *Шаранин Ю. А., Промоненков В. К.* Конденсированные пиридины. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия.— 1990.— 16.— С. 232—282.
335. *Chacon M., Pardo M. C., Soto J. L.* // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— 19, № 2.— P. 421—423.
336. *Fuentes L., Lorente A., Soto J. L.* // An. Quim.— 1977.— 73, № 11.— P. 1359—1362.
337. *Fuentes L., Vaguero J. J., Soto J. L.* // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— 19, № 5.— P. 1109—1111.
338. *Ap Simon J. W., Hooper J. W., Laishes B. A.* // Can. J. Chem.— 1970.— 48, № 19.— P. 3064—3075.
339. *Otto H. H.* // Arch. Pharm.— 1974.— 307, № 5.— P. 367—372.
340. *Martin N., Quinteiro M., Seoane C., Soto J. L.* // Rev. Real. acad. cienc. exact., fis. y natur. Madrid.— 1987.— 81, № 2.— P. 281—298.
341. *Otto H.-H., Rinus O., Schmelz H.* // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 1.— P. 115—119.
342. *Otto H.-H., Rinus O.* // Arch. Pharm.— 1979.— 312, № 6.— P. 548—550.
343. *Nawwar G. A. M., Osman S. A., El-Bayouki K. A. M. et. al.* // J. Hetero-cycl. Chem.— 1985.— 23, № 12.— P. 2983—2988.

344. *Heinisch G., Holzer W., Nawwar G. A. M.* // Monatsh. Chem.— 1986.— 117, № 2.— P. 247—253.
345. *Marchalin S., Ilavsky D., Kovac J., Bruncko M.* // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1990.— 55, № 3.— P. 718—727.
346. *Ciller Por J. A., Martin N., Quinteiro M. et al.* // Rev. Real. acad. cienc. exact., fis y natur. Madrid.— 1986.— 80, № 1—2.— P. 173—175.
347. *Martin N., Seoane C., Soto J. L.* // Tetrahedron.— 1983.— 44, № 18.— P. 5861—5868.
348. *Quinteiro M., Seoane C., Soto J. L.* // Rev. roum. Chim.— 1979.— 24, № 6.— P. 859—864.
349. *Ibrahim N. S.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 24, № 4.— P. 935—938.
350. *Каминский В. А., Шевчук Г. Я., Тиличенко М. Н.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1985.— № 8.— С. 1060—1064.
351. *Шаранин Ю. А., Клокол Г. В.* // Химия природ. соедин.— 1988.— № 1.— С. 138—139.
352. *Шаранин Ю. А., Клокол Г. В.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1988.— № 7.— С. 943—946.
353. *Клокол Г. В., Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. и др.* // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 8.— С. 1788—1798.
354. *El-Hashash M., Mohamed M. M.* // Pakistan J. Sci. and Ind. Res.— 1977.— 20, № 6.— P. 325—329.
355. *Tyndall D. V., Al Nakib T., Meegan M. J.* // Tetrahedron Lett.— 1988.— 29, № 22.— P. 2703—2706.
356. *Kohler E. P.* // J. Amer. Chem. Soc.— 1922.— 44, № 10.— P. 2903—2914.
357. *Soto J. L., Seoane C., Ciller J. A.* // Ann. Quim. Publ. Read. Soc. esp. quim.— 1980.— 76, № 3.— P. 281—285.
358. *Краузе А. А., Бомика Э. А., Шестопалов А. М. и др.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1981.— № 3.— С. 377—382.
359. *Mirek J.* // Chem. scr.— 1988.— 28, № 3.— P. 295—298.
360. *Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Шестопалов Ю. М.* / Пестициды.— М.: НИИТЭХИМ, 1979.— С. 31—33.
361. *Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М.* // Ж. орган. химии.— 1982.— № 3.— С. 630—640.
362. *Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шаранина Л. Г.* // Там же.— С. 625—629.
363. *Bodeker J., Fieblinger D., Koppel H., Radechia R.* // Z. Chem. 1983.— 28, № 5.— P. 183—184.
364. *Hamouda H. A., Hussain S. M.* // Indian J. Chem.— 1985.— 24b, № 6.— P. 632—635.
365. *Abdel R. A. R. H., Kandeel E. M.* // Pol. J. Chem.— 1981.— 55, № 11.— P. 2327—2331.
366. *Verma S. S., Taneja P., Mital R. L., Prakash I.* // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 4.— P. 1169—1171.
367. *Jahine H., Zaher H. A., Sherif O., Faway M. M.* // Indian J. Chem.— 1978.— 16, № 10.— P. 889—891.
368. *Latif N., Mishriky N., Basyouni W.* // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 21, № 2.— P. 459.
369. *Verma S. S., Taneja P., Prakash L., Mital R. L.* // J. Indian Chem. Soc.— 1988.— 65, № 11.— P. 798—799.
370. *Prakash S. L., Malik S., Mital R. L.* // Curr. Sci. (India).— 1989.— 58, № 17.— P. 967—970.
371. *Zoorob H. H., Michael J. M.* // Z. Naturforsch.— 1977.— 32, № 3.— P. 289—292.
372. *Attia A., Michael M.* // Pharmazie.— 1982.— 37, № 8.— P. 551—553.
373. *Sammour A., Akhnookh Y., Jahine H.* // J. Chem. UAR.— 1970.— 13, № 4.— P. 421—237.
374. *Essawy A., Abdalla M., Deeb A.* // Pak. J. Sci. Ind. Res.— 1979.— 22, № 1—2.— P. 1—10.
375. *Prakash L., Shaihla, Malik S., Mital R. L.* // Parmazie.— 1989.— 44, № 7.— P. 490.
376. *Sakurai A., Midorikawa H.* // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1968.— 41, № 2.— P. 430—432.
377. *Prakash L., Verma S. S., Shaihla T. E., Mital R. L.* // J. Fluor. Chem.— 1988.— 41, № 3.— P. 303—310.
378. *Latif N., Asaad F. M., Girgis N. S.* // Indian. J. Chem.— 1981.— 20, № 6.— P. 463—466.
379. *Attia A., Michael M.* // Acta Chim. Hung.— 1983.— 112, № 1.— P. 89—98.
380. *Latif N., Mishriky N., Girgis N. S.* // Indian J. Chem.— 1981.— 20, № 2.— P. 147—149.
381. *Mishriky N., Girgis N. S., Arnos S., Nawwar G. A. M.* // Egypt. J. Chem.— 1980 (1981).— 23, № 6.— P. 433—438.
382. *Badran M. M., El-Meligie S., El-Ansari A. K.* // Rev. roum. chim.— 1989.— 34, № 11—12.— P. 2093—2099.
383. *Abbasi M. M., Akelan A., Hafez Y.* // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 3.— P. 525—528.
384. *Elkady M., Elhashash M. A., Sayed G. H., Mohamed M. M.* // Rev. roum. chim.— 1980.— 25, № 9—10.— P. 1361—1365.
385. *Seoane C., Soto J. L., Quinteiro M.* // J. Heterocycl. Chem.— 1980.— 17, № 2.— P. 337—340.
386. *Quinteiro M., Seoane C., Soto J. L.* // Ibid.— 1978.— 15, № 1.— P. 57—61.
387. *Soto J. L., Seoane C., Martin N., Blanco L. A.* // Ibid.— 1983.— 20, № 5.— P. 803—812.
388. *Soto J. L., Seoane C., Martin N., Quinteiro M.* // Ibid.— 1984.— 21, № 1.— P. 1—6.
389. *Quinteiro M., Seoane C., Soto J. L.* // Tetrahedron Lett.— 1977.— № 21.— P. 1835—1836.
390. *Quinteiro M., Seoane C., Soto J. L.* // An. Quim.— 1978.— 74, № 4.— P. 678—679.
391. *Khalifa M. A. E., Tammam G. H., Zayed E. M.* // Curr. Sci.— 1981.— 50, № 14.— P. 615—617.
392. *Khalifa M. A. E., Tammam G. H., Zayed E. M.* // Ibid.— 1981.— 50, № 10.— P. 441—442.
393. *Zayed F. M., Khalifa M. A. E., Ghazlan S. A., Elnagdi M. H.* // Rev. port. quim.— 1982.— 24, № 1—4.— P. 133—136.
394. *Marchalin S., Kuthan J.* // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1983.— 48, № 11.— P. 3123—3130.
395. *Kandeel Z. E.-S., Hassan K. M., Ismail N. A., Elnagdi M. H.* // J. prakt. Chem.— 1984.— 326, № 2.— P. 248—252.
396. *Augustin M., Jeschke P.* // Ibid.— 1987.— 329, № 4.— P. 637—648.
397. *Вележаева В. С., Невский К. В., Суворов Н. Н.* // Химия гетероцикл. соедин.— 1985.— № 2.— С. 230—235.
398. *Вележаева В. С., Невский К. В., Суворов Н. Н.* // Там же.— 1985.— № 2.— С. 276—277.
399. *Abdelrazek F. M., Kandeel Z. E.-S., Himly K. M. H., Elnagdi M. H.* // Synthesis.— 1985.— № 4.— P. 432—434.
400. *Шаранин Ю. А., Шаранина Л. Г., Пузанова В. В.* // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 12.— С. 2609—2615.
401. *Abdou S., Fahmi S. M., Sadek K. U., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1981.— 16, № 2.— P. 2177—2180.
402. *Girgis N. S., Elgemeie G. E. H., Nawwar G. A. M., Elnagdi M. H.* // Lieb. Ann. Chem.— 1983.— № 9.— P. 1468—1475.
403. *El-Shafat K. Z., Hilmy K. M. H., Razek F. M. A., Elnagdi M. H.* // Chem. and Ind.— 1984.— № 1.— P. 33—34.
404. *Tacconi G., Gatti G., Desimoni G., Messori V.* // J. prakt. Chem.— 1980.— 322, № 5.— P. 831—834.
405. *Aziz S. I., Riad B. Y., Elfahham H. A., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— 19, № 12.— P. 2251—2254.

406. Abdel-Rahman A. R., Khodeir M. N. H., Sarhan A. A. et al. // Egypt. J. Pharm. Sci.— 1988.— 29, № 1—4.— P. 427—437.
407. Zayed E. M., Albannany A. A. A., Ghazlam S. A. S. // Pharmazie.— 1985.— 40, № 3.— P. 194—196.
408. Шаранин Ю. А., Клокол Г. В. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 11.— С. 2448—2452.
409. Abdel G. F. M., Abdel M. R. M., Elnagdi M. H. // An. Quim. Real. sol. esp. quim.— 1988.— 84, № 1.— P. 19—21.
410. Fujitaki T., Nagase H., Yamaguchi R. et al. // Chem. Pharm. Bull.— 1985.— 33, № 7.— P. 2663—2670.
411. Daboun H. A. F., Abdou S. E., Hussein M. M., Elnagdi M. H. // Synthesis.— 1982.— № 6.— P. 502—504.
412. Abd Allah S. O., Ead Hamed A., Kassab Nazmi A., Metwali Nadia H. // J. Heterocycl. Chem.— 1983.— 20, № 4.— P. 637—639.
413. Allah S. O. A., Hammouda H. A., Ali F. A. // Ibid.— 1985.— 22, № 2.— P. 497—500.
414. Allah S. O. A., Hammouda H. A., Fatma A. A. // Egypt. J. Chem.— 1985.— 28, № 6.— P. 521—527.
415. Allah S. O. A., Hammouda H. A., Ali F. A. // Pharmazie.— 1986.— 41, № 2.— P. 101—103.
416. Пароникян Е. Г., Сиракян С. Н., Григорян Г. Х., Норавян А. С. // Арм. хим. ж.— 1989.— № 8.— P. 505—507.
417. Пароникян Е. Г., Норавян А. С., Вартамян С. А. // Там же.— 1987.— 40, № 9.— С. 587—593.
418. Родиновская Л. А., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А. и др. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Органическая химия.— 1989.— 17.— С. 1—17.
419. Alberola A., Andres C., Gorzalez Ortega A. et al. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 3.— P. 709—714.
420. Родиновская Л. А., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П. и др. // Ж. орган. химии.— 1985.— 21, № 11.— С. 2439—2444.
421. Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Там же.— 1983.— 19, № 8.— С. 1781—1782.
422. Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А. // Там же.— 1984.— 20, № 11.— С. 2431—2441.
423. Green B., Khaideh I. S., Crane R. I., Nawaz S. S. // Tetrahedron.— 1986.— 32, № 24.— P. 2997—3001.
424. Augustyn E., Bogdanowicz-Szwed K. // Monatsh. Chem.— 1983.— 114, № 11.— P. 1189—1196.
425. Bogdanowicz-Szwed K., Feret H., Lipowska M. // Z. Naturforsch.— 1987.— 42, № 5.— P. 621—627.
426. Bogdanowicz-Szwed K. // Monatsh. Chem.— 1982.— 113, № 5.— P. 583—592.
427. Bogdanowicz-Szwed K., Policht A. // J. prakt. Chem.— 1984.— 326, № 5.— P. 721—728.
428. Bogdanowicz-Szwed K., Rys B. // Liebigs. Ann. Chem.— 1989.— № 11.— P. 1131—1134.
429. Rappoport Z. // Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.— 1985.— 104, № 12.— P. 309—349.
430. Gonter C. E., Petty J. J. // Anal. Chem.— 1963.— 35, № 6.— P. 663—665.
431. Kallmayer H. J. // Arch. Pharm.— 1973.— 306, № 4.— P. 257—267.
432. Wood J. H., Colburn C. S., Cox L., Garland H. C. // J. Amer. Chem. Soc.— 1944.— 66, № 9.— P. 1540—1542.
433. Jeffreys J. A. D. // J. Chem. Soc.— 1959.— № 6.— P. 2153—2157.
434. Junek H. // Monatsh. Chem.— 1960.— 91, № 3.— P. 479—483.
435. Junek H., Sterk H., Hornischer B. // Ibid.— 1986.— 99, № 6.— P. 2359—2364.
436. Маковецкий В. П., Воловенко Ю. М., Свищук А. А. // Укр. хим. ж.— 1984.— 51, № 5.— P. 528—531.
437. Rieker A. // Chem. Ber.— 1970.— 103, № 2.— P. 656—658.
438. Becker J. Y., Bernstein J., Bettner S. et al. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2.— 1989.— № 8.— P. 1157—1160.
439. Kubo Y., Mori F., Yoshida K. // Chem. Lett.— 1987.— № 9.— P. 1761—1762.
440. Kubo Y., Mori F., Komatsu K., Yoshida K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.— 1988.— № 8.— P. 2439—2442.
441. Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А. и др. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1517—1538.
442. Stein M. L., Manna F., Lombardi C. C. // J. Heterocycl. Chem.— 1979.— 15, № 8.— P. 1411—1414.
443. Flitsch W., Jones G. Adv. Heterocycl. Chem.— V. 37.— N.-Y.: Acad. Press, 1984.— P. 1—66.
444. Gadreau C., Foucaud A. // Tetrahedron.— 1977.— 33, № 11.— P. 1273—1278.
445. Svilarich-Soenen M., Foucaud A. // Ibid.— 1972.— 28, № 20.— P. 5149—5155.
446. Вартамян Р. С., Шагинян Р. С., Казарян Ж. В. и др. // Хим.-фарм. ж.— 1988.— 22, № 4.— С. 416—420.
447. Шаранин Л. Г., Маршутца В. П., Шаранин Ю. А. // Химия гетероцикл. соедин.— 1980.— № 10.— С. 1420.
448. Шаранин Л. Г., Промоненков В. К., Маршутца В. П. и др. // Там же.— 1982.— № 6.— С. 801—806.
449. Шаранин Ю. А., Щербина Л. Н., Шаранин Л. Г., Пузанова В. В. // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 1.— С. 164—173.
450. Вартамян Р. С., Карамян С. А., Аветян Л. О., Акопян Р. А. // Арм. хим. ж.— 1986.— 39, № 10.— С. 608—612.
451. Allah S. O. A., Ead H. A., Kassab N. A., Metwali N. H. // J. Heterocycl. Chem.— 1983.— 20, № 4.— P. 637—639.
452. Краузе А. А., Калме З. А., Пелчер Ю. Э. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1983.— № 11.— P. 1515—1520.
453. Soto J. L., Seoane C., Rubio M. J., Botija J. M. // Org. Prep. Proced. Int.— 1984.— 16, № 1.— P. 11—24.
454. Becher J., Stidsen C. E. // Sulfur Reports.— 1988.— 8, № 3.— P. 105—152.
455. Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А. и др. // Ж. орган. химии.— 1985.— 21, № 9.— С. 1963—1968.
456. Литвинов В. П., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орг. химия.— 1989.— 17.— С. 72—157.
457. Краузе А. А., Бомика З. А., Шестопалов А. М. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1981.— № 3.— С. 377—382.
458. Клокол Г. В., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орг. химия.— 1989.— 17.— С. 296—351.
459. Abdelhamid A. O., Abed N. M. // Rev. port. quim.— 1985.— 27, № 3—4.— P. 500—504.
460. Brown T. B., Stevens M. F. G. // J. Chem. Soc. Perkin.— 1975.— Part 1, № 11.— P. 1023—1028.
461. Dornow A., Grabhofer H. // Chem. Ber.— 1958.— 91, № 8.— P. 1824—1829.
462. Gewald K., Bellmann P., Jansch H.-J. // Liebigs. Ann. Chem.— 1984.— № 10.— P. 1702—1710.
463. Kato T., Chiba T., Okada T. // Chem. and Pharm. Bull.— 1979.— 27, № 5.— P. 1186—1189.
464. Hartke K., Golz G. // Liebigs Ann. Chem.— 1973.— № 10.— P. 1644—1651.
465. Fallert M., Hartke K. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 1.— P. 43—50.
466. Semonsky M., Kucharczyk Z., Zikan V., Jelinek V. // Coll. Czech. Chem. Comm.— 1969.— 34, № 11.— P. 3533—3539.

467. *Krajewski J. J., Moyer J. W.* // *Can. J. Chem.*— 1974.— 52, № 21.— P. 3626—3630.
468. *Prout F. S.* // *J. Org. Chem.*— 1973.— 38, № 8.— P. 1512—1518.
469. *Петров К. А., Тихонова Н. А., Лапишина З. Я. и др.* // *Ж. орган. химии.*— 1979.— 15, № 2.— С. 265—268.
470. *Патай С., Рампорт Ц.* // *Химия алколенов.* / *А. А. Петров.*— Л.: Химия, 1969.— С. 318—331.
471. *Rapport Z., Ladkai D.* // *Chem. Scripta.*— 1974.— 5, № 3.— P. 124—133.
472. *Борисов В. Н.* Современные проблемы органической химии.— Л.: Ленинг. ун-т, 1975.— С. 89—106.
473. *Bernasconi C. F.* // *Tetrahedron.*— 1989.— 45, № 13.— P. 4017—4090.
474. *Jones G.* *Organic Reactions.*— N.-Y., London, Sydney: John Wiley and Sons, 1967.— Vol. 15.— P. 204—604.
475. Заявка 263192 ЕПВ, МКИ С 07 С 121/34 / *Virnig M. J., Clark J. P.*— № 861137297; Заявл. 03.10.86; Оpubл. 13.04.88.
476. *Chalais S., Laszlo P., Mathy A.* // *Tetrahedron. Lett.*— 1985.— 26, № 37.— P. 4453—4454.
477. *Франке Э.* Химия отравляющих веществ.— М.: Химия, 1973.— 438 с.
478. Заявка 135945 Дания, МКИ С 07 D 239/48 / *Alhede B., Gellin N.*— № 4958/73; Заявл. 10.09.73; Оpubл. 18.07.77.
479. Пат. 500541 Австралия, С 07 С 121/75, А 61 К 31/235 / *Birchall G. R., Harney D. W., Forsyth B. A.*— № 17337/76; Заявл. 29.09.75; Оpubл. 24.05.79.
480. Пат. 484603 Швейцария, МКИ А 01 п. 9/06 / *Janar S., Siegle H.*— № 484603; Заявл. 21.03.66; Оpubл. 13.03.70.
481. Пат. 222321 ГДР, МКИ С 09 В 23/16 / *Modrow H. W., Nidel H., Mayer R.*— № 2575013; Заявл. 05.12.83; Оpubл. 15.05.85.
482. *Daboun H. A., El-Reedy A. M.* // *Z. Naturforsch.*— 1983.— 38, № 12.— P. 1686—1689.
483. *Seitz U., Bauer W., Bindt J., Daub J.* // *Chem. Ber.*— 1987.— 120, № 12.— P. 2023—2029.
484. *Kada R., Kropova V., Kovac J.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.*— 1975.— 40, № 5.— P. 1563—1570.
485. *Povazanec F., Kovac J., Heseck D.* // *Ibid.*— 1980.— 45, № 3.— P. 752—754.
486. А. с. 223437 СССР, МКИ С 07 D 487/08 / *Vegh D., Kovac J.*— № 5088043; Заявл. 02.02.82; Оpubл. 30.11.82.
487. А. с. 223434 СССР, МКИ С 07 D 213/04, С 07 D 307/66 / *Kriz M., Kovac J., Vegh D.*— № PV 482—82; Заявл. 25.01.82; Оpubл. 15.03.86.
488. А. с. 221043 СССР, МКИ С 07 D 405/04 / *Kriz M., Kovac J., Vegh D.*— № 5088043; Заявл. 19.03.82; Оpubл. 15.09.82.
489. А. с. 239415 СССР, МКИ С 07 D 307/38 / *Povazanec F., Kovac J.*— № PV 1160—84; Заявл. 20.02.84; Оpubл. 16.14.87.
490. *Moison H., Texier-Boullet F., Foucaud A.* // *Tetrahedron.*— 1987.— 43, № 3.— P. 537—542.
491. *Gazif A., Yalish P., Gilon C., Levitzki A.* // *J. Med. Chem.*— 1989.— 32, № 10.— P. 2344—2352.
492. *Paine J. B., Woodward R. B., Dolphin D.* // *J. Org. Chem.*— 1976.— 41, № 17.— P. 2826—2835.
493. *Мезенцева М. В., Николаева И. С., Фомина А. Н., Акимова М. И.* // *Хим.-фарм. ж.*— 1987.— 21, № 10.— P. 1206—1210.
494. *Zayed S. M. A. D., Attia A.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1983.— 20, № 1.— P. 129—131.
495. *Heinisch G., Holzer W.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1988.— 27, № 10.— P. 2443—2457.
496. Заявка 61—189272 Япония, МКИ С 07 D 233/84, А 61 К 31/415 / *Ина-яма С., Мори Т., Танами Т. и др.*— № 60—26576; Заявл. 15.02.85; Оpubл. 22.08.86.

497. Заявка 3638756 ФРГ, МКИ В 41 М 5/26, D 06 P 5/13 / *Eitzbach K.-H., Sens R.*— № 36337568, Заявл. 13.11.86; Оpubл. 26.05.88.
498. *Fathy N. M., Elgemele G. H.* // *J. Chem. and Eng. Data.*— 1988.— 33, № 2.— P. 218—219.
499. Заявка 3643456 ФРГ, МКИ С 07 D 471/04, С 07 D 239/30 / *Gunter B.*— № 36434566; Заявл. 19.12.86; Оpubл. 23.06.88.
500. *Albert A., Mizuno H.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*— 1973.— № 15.— P. 1615—1619.
501. *Matsuoka M., Kitaom T., Nakatsu K.* *Nonlinear Opt. Org. and Semi-cond.*— *Proc. Int. Symp., Tokyo, July 25—26 S 1988.*— Berlin etc., 1989.— P. 228—231.
502. Пат. 4788121 США, МКИ 03 q 9/08, q 03 q 9/10, НКИ 430/106 / *Moore W. H.*— № 920334; Заявл. 17.10.86; Оpubл. 29.11.88.
503. *Hoffmann R., Greif D., Pulst M. et al.* // *Z. Chem.*— 1990.— 30, № 7.— P. 247—248.
504. *Kral V., Jelinek L., Saman D.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.*— 1989.— 54, № 10.— P. 2721—2730.
505. *Чередищенко П. В., Кремлев М. М., Ягупольский Л. М.* / *Ж. орган. химии.*— 1989.— 25, № 7.— P. 1451—1456.
506. *Dvorak D., Saman D., Hodasova J. et al.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.*— 1987.— 52, № 11.— P. 2687—2698.
507. *Allemand P. M., Delnaes P., Soos Z. Y. et al.* // *Synth. Met.*— 1988.— 27, № 3.— P. b243—b247.
508. *Prout F. S.* // *J. Org. Chem.*— 1953.— 18, № 4.— P. 928—933.
509. *Weir M. R. S., Hyne J. B.* // *Can. J. Chem.*— 1963.— 41, № 11.— P. 2905—2908.
510. *Weir M. R. S., Hyne J. B.* // *Ibid.*— 1964.— 42, № 6.— P. 1440—1445.
511. *Weir M. R. S., Hyne J. B.* // *Ibid.*— 1965.— 43, № 3.— P. 772—782.
512. *Свищук А. А., Сухаренко Н. В.* // *Укр. хим. ж.*— 1975.— 41, № 7.— С. 762—764.
513. *Bellamy A. J., Kerr J. K.* // *Acta Chem. Scand.*— 1979.— 33, № 5.— P. 370—374.
514. *Nanjo K., Suzuki K., Sekiya M.* // *Chem. and Pharm. Bull.*— 1977.— 25, № 9.— P. 2396—2400.
515. *Mirek J., Adamczyk M., Mokrosz M.* // *Synthesis.*— 1980.— № 4.— P. 296—299.
516. *Robert A., Jaguelin S., Guinamant J. L.* // *Tetrahedron.*— 1986.— 42, № 8.— P. 2275—2281.
517. *Elagamey A.-G.* // *Indian J. Chem. Bull.*— 1988.— 27, № 8.— P. 766—768.
518. *Nijhuis W. H. N., Verboom W., El-Fadl A. A. et al.* // *J. Org. Chem.*— 1989.— 54, № 1.— P. 199—209.
519. *Nijhuis W. H. N., Verboom W., El-fadl A. A. et al.* // *Ibid.*— P. 209—216.
520. *Yakobson G. G., Akhmetova N. E.* // *Synthesis.*— 1983.— № 3.— P. 169—184.
521. *Peters J. A.* // *Ibid.*— 1979.— № 5.— P. 321—326.
522. *Sepiol J., Mirek J., Soulen R. L.* // *Pol. J. Chem.*— 1978.— 52, № 7—8.— P. 1389—1394.
523. *Lemke R.* // *Synthesis.*— 1974.— № 5.— P. 359—361.
524. *Elgemele G. E. H., Elfahham H. A., Elgamal S., Elnagdi M. H.*— // *J. Heterocycl. Chem.*— 1985.— 23, № 8.— P. 1999—2003.
525. *Elgemele G. H., Elfahham H. A., Ibrahim Y. R., Elnagdi M. H.* // *Arch. Pharm.*— 1980.— 322, № 9.— P. 535—539.
526. *Abdelrazek F. M., Ibrahim N. S., Kandeel El-Sh. Z., Elnagdi M. H.* // *Synthesis.*— 1984.— № 11.— P. 970—972.
527. *Abdelrazek F. M.* // *Z. Naturforsch.*— 1989.— 44, № 4.— P. 488—492.
528. *Campaigne E., Bulbenko G. F., Kreighbaum W. E., Maulding D. K.* // *J. Org. Chem.*— 1962.— 27, № 12.— P. 4428—4432.

529. Пат. 143483 Япония, НКИ 553/384 / *Akasaki Y., Sato K., Tanaka H. et. al.*— № 62—4105; Заявл. 13.01.88; Оpubл. 23.05.89.
530. *Schenone P.* // *Atti Acad. Ligure Sci. Lettere* (Геноа).— 1964.— 21.— P. 202—207.
531. *Linn W. J., Giganek E.* // *J. Org. Chem.*— 1969.— 34.— P. 2146.
532. *Couturier R., Paguer D., Vibet A.* // *Bull. Soc. Chim. Fran.*— 1975.— Part 2, № 7—8.— P. 1670—1674.
533. *Шаранин Ю. А., Лопатинская Х. Я., Шаранина Л. Г.* // Взаимодействие циклоалкантионов с нуклеофильными реагентами.— М.: ВИНТИ, 1975.— 12 с.
534. *Шаранин Ю. А., Шаранина Л. Г.* // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1974.— № 10.— С. 1432.
535. *Hennig L., Hofmann J., Alva-Astudillo M., Mann G.* // *J. prakt. Chem.* 1990.— 332, № 3.— P. 351—353.
536. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1981.— № 5.— С. 1060—1064.
537. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С.* // Там же.— 1983.— № 4.— С. 855—862.
538. *Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Авдеева В. И., Шагалова Д. Я.* // Там же.— 1989.— № 1.— С. 92—98.
539. *Zacharias G., Wolfbeis O. S., Junek H.* // *Monats. Chem.*— 1974.— 105, № 6.— P. 1283—1291.
540. *Moriya T., Hagio K., Yoneda N.* // *Chem. and Pharm. Bull.*— 1980.— 28, № 6.— P. 1711—1721.
541. Пат. 263760 ГДР, МКИ С 07 D 213/57 / *Hagen V., Niedrich H., Jansch H.-J. et. al.*— № 2835782; Заявл. 01.04.86; Оpubл. 11.01.89.
542. *Gracza T., Arnold Z., Kovac J.* // *Coll. Czech. Chem. Commun.*— 1986.— 51, № 3.— P. 573—580.
543. *Campaigne E., Mais Dale, Yokley E. M.* // *Synth. Commun.*— 1974.— 4, № 6.— P. 379—388.
544. *Saczewski F., Gdaniec M., Osmiatowski K.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*— 1987.— № 5.— P. 1033—1037.
545. Заявка 3506436 ФРГ, МКИ С 09 В 23/10 С 03 С 5/09 / *Bender A., Gunther D., Lingnau J.*— № P. 3506336, 6; Заявл. 23.02.85; Оpubл. 28.08.86.
546. Заявка 63—165405 Япония, МКИ С 08 Г 2/50, 03 с 1/68 / *Кавамура К., Коикэ М.*— № 61—315194; Заявл. 26.12.86; Оpubл. 08.07.88.
547. *Слабко О. Ю., Меженная Л. В., Каминский В. А., Тиличенко М. Н.* // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1990.— № 6.— С. 779—785.
548. *Высоков В. И., Афанасьева Г. Б., Чупахин О. Н.* / Там же— 1988.— № 4.— С. 538—541.
549. *Konwar D., Boruah R. C.* // *Indian J. Chem. Ber.*— 1989.— 28, № 4.— P. 344—345.
550. *Drobnio-Kosorok M., Jernejc-Pfundner K., Peternel J. et. al.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1976.— 13, № 6.— P. 1279—1282.
551. *Calo N., Desideri N., Manna F., Stein M. L.* // *Gazz. Chim. Ital.*— 1984. 114, № 5—6.— P. 211—215.
552. *Yamabe K., Yamazaki T., Takahata H.* // *Synthesis.*— 1986.— № 12.— P. 1063—1065.
553. А. с. 1456428 СССР, МКИ С 07 Д 309/34, С 09 В 23/14 / *Луговский А. П., Алексеев Н. Н., Эрдман М. В., Воронай Е. С.*— № 4277885/23—04; Заявл. 04.05.87, Оpubл. 07.02.89.
554. Заявка 6431868 Япония, МКИ С 09 В 23/14, В 41 М 5/26 / *Сумитомо К.*— № 62—188326; Заявл. 28.07.87; Оpubл. 02.02.89.
555. *Артамонова Т. В., Захс Э. Р., Хромыков О. В., Шабуров В. В.* / *Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. техн.*— 1989.— 32, № 2.— С. 3—17.
556. Заявка 64—38053 Япония, МКИ С 07 С 121/64, В 41 М 5/26 / *Хиро-*

- ки Т., Кодзима К., Томиока А.*— № 63—11078; Заявл. 21.01.88; Оpubл. 08.02.89.
557. *Полосян С. Г., Дабеева В. В., Енокян Б. Д. и др.* / *Арм. хим. ж.*— 1988.— 41, № 11.— С. 687—692.
558. *Schilling M. L., Katz H. E., Cox D. I.* // *J. Org. Chem.*— 1988.— 53, № 23.— P. 5538—5540.
559. *Berkes D., Kovac J.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.*— 1986.— 51, № 7.— P. 1450—1454.
560. *Dewar M. J. S., Jie C.* // *J. Chem. Soc. Commun.*— 1989.— № 2.— P. 98—100.
561. *Касаткин А. Н., Буктимиров Р. Х., Толстиков Г. А., Халилов Л. М.* // *Ж. орган. химии.*— 1990.— 26, № 6.— P. 1191—1200.
562. *Nakatsuji S., Nakashima K., Iyoda M., Akiyama S.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.*— 1983.— 61, № 5.— P. 2253—2255.
563. *Tomisawa H., Nakano H., Hongo H.* // *Chem. Pharm. Bull.*— 1988.— 36, № 5.— P. 1692—1697.
564. *Tomisawa H., Nakano H., Hongo H.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1989.— 28, № 1.— P. 51—54.
565. *Gierisch S., Bauer W., Burgemeister T., Daub J.* // *Chem. Ber.*— 1989.— 122, № 12.— P. 2341—2349.
566. *Kumagai T., Honda H., Mukai T.* // *Tetrahedron Lett.*— 1985.— 26, № 47.— P. 5772—5774.
567. *Ertel M., Friedrich K.* // *Chem. Ber.*— 1977.— 110, № 1.— P. 86—95.
568. *Hartke K., Radau S.* // *Liebigs Ann. Chem.*— 1974.— № 12.— P. 2110—2123.
569. *Elslader E., Jakob P., Werbel L. M.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1972.— 9, № 4.— P. 775—782.
670. *Arya V. P.* // *Indian J. Chem.*— 1972.— 10, № 12.— P. 1141—1150.
671. *Otto H.-H., Triepel J., Schmelz H., Meyer-Schaar J.* // *Arch. Pharm.*— 1976.— 309, № 10.— P. 786—794.
672. *Arya V. P.* // *Indian J. Pharm.*— 1976.— 38, № 4.— P. 107—108.
673. *Ojima J., Ishizaka S., Shiraita Y. et. al.* // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.*— 1987.— № 7.— P. 1505—1509.
674. *Taylor J. M., Sloan C. P., Holden D. A. et. al.* // *Can. J. Chem.*— 1989.— 69, № 12.— P. 2136—2141.
675. Заявка 60—175054 Япония, МКИ G 03 G 5/06, G 03 G 5/04 / *Хиросэ Х., Сасаки О., Такудзава И.*— № 59—32236; Заявл. 21.02.84; Оpubл. 09.09.85.
676. Заявка 60—191266 Япония, МКИ G 03 G 5/06, G 03 G 5/04 / *Хиросэ Х., Такисава И., Сасаки О.*— № 59—47784; Заявл. 12.03.84; Оpubл. 28.09.85.
677. Пат. 4546059 США, МКИ G 03 G 5/06, G 03 G 5/14, НКИ 450/59 / *Ong B. S., Murti D. K.*— № 669499; Заявл. 08.11.84; Оpubл. 08.10.85.
678. *Шаранин Ю. А., Промоненков В. К.* // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1980.— № 11.— С. 1564—1565.
579. *Sugimura Y., Lino K., Kuwano H. et. al.* // *Chem. and Pharm. Bull.*— 1972.— 20, № 12.— P. 2515—2521.
580. *Le Guillanton Georgs.* // *C. r. Acad.*— 1972.— 274, № 9.— P. 895—897.
581. *Wolfbeis O. S., Zacharias G., Junek H.* // *Monatsh. Chem.*— 1975.— 106, № 5.— P. 1207—1212.
582. *Bogdanowicz-Szwed K.* // *Pol. J. Chem.*— 1978.— 52, № 2.— P. 295—306.
583. *Mirek J., Milart P.* // *Z. Naturforsch.*— 1986.— 41, № 11.— P. 1471—1478.
584. *Shenoy V. U., Patel V. P., Seshadri S.* // *Dyes and Pigm.*— 1989.— 11, № 11.— P. 37—46.
585. Заявка 60—156760 Япония, МКИ С 09 В 57/00, С 08 К 5/34 / *Ака-хори К., Нисикури М., Никамацу Т.*— № 59—13086; Заявл. 26.01.84; Оpubл. 16.08.85.

586. Вележава В. С., Севодин В. П., Ерофеев Ю. В. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1977.— № 3.— С. 360—368.
587. Krijnen B., Beverloo H. B., Verhoeven J. W. // Rec. trav. chim. Pays-Bas.— 1987.— 106, № 4.— Р. 135—136.
588. Gupta K. A., Saxena A. K., Jain P. C., Anand N. // Indian J. Chem.— 1987.— 26, № 4.— Р. 344—347.
589. Kira M., Takeuchi K., Kabuto Ch., Sakurat H. // Chem. Lett.— 1988.— № 2.— Р. 353—356.
590. Chen C. H., Reynolds G. A., Luss H. R., Perlstein J. H. // J. Org. Chem.— 1986.— 51, № 17.— Р. 3282—3289.
591. Delly M. R., Murray B. J. // Ibid.— 1987.— 52, № 11.— Р. 2123—2130.
592. Заявка 60—113246 Япония, МКИ G 03 G 5/06, C 09 B 35/34 / Витанаба Е., Сасаки С., Хироэз Н., Ватанабэ Х.— № 58—220998; Заявл. 24.11.83; Оpubл. 19.05.85.
593. Gohar A.-K. M. N., Abdel-Sadek G. G. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 9.— Р. 823—829.
594. Fujimaki T., Otomasu H. // Chem. Pharm. Bull.— 1982.— 30, № 4.— Р. 1215—1220.
595. Arya V. P., Ghate S. P. // Indian J. Chem.— 1971.— 9, № 9.— Р. 904—909.
596. Заявка 649968 Япония, МКИ С 07 С 121/64, В 41 М 5/26 / Ниоки Т.— № 62—16404; Заявл. 30.06.87; Оpubл. 13.01.89.
597. June K., Hermetter A., Braun A. // Monatsh. Chem.— 1975.— 106, № 3.— Р. 715—721.
598. А. с. 400577 СССР, МКИ С 07 С 121/48, С 07 с 49/27 / Гудринице Э. Ю., Пасторс П. В. Заявл. 07.12.71; Оpubл. 08.05.74.
599. Joshi K. C., Jain R., Arora S. // J. Indian Chem. Soc.— 1988.— 65, № 4.— Р. 277—279.
600. Joshi K. C., Dandia A., Baweja S., Joshi A. // J. Heterocycl. Chem.— 1989.— 26, № 4.— Р. 1097—1099.
601. Joshi K. C., Jain R., Nishith S. // Heterocycles.— 1990.— 31, № 1.— Р. 31—36.
602. June K., Dworczak R., Sterk H., Fabian W. // Liebigs. Ann. Chem.— 1989.— № 11.— Р. 1065—1069.
603. Sallam M. M. M., Ibraheim M. A., Elnagdi M. H. // J. prakt. Chem.— 1985.— 327, № 2.— Р. 333—336.
604. Metwally S. A. M., Naggar G. M., Yourkis M. I. et al. // Liebigs Ann. Chem.— 1989.— № 10.— Р. 1037—1400.
605. Zaleska R. // Pol. J. Chem.— 1988.— 62, № 7—12.— Р. 767—770.
606. Kikuchi K., Maki Y., Nomata E., Tada K. // Chem. Lett.— 1978.— № 7.— Р. 677—680.
607. Fiisch W., Kahner-Grone S. // Chem. Ber.— 1982.— 115, № 3.— Р. 871—877.
608. Daub J., Gierisch S., Klement U. et al. // Chem. Ber.— 1986.— 119, № 8.— Р. 2631—2646.
609. Daub J., Gierisch S., Knochel T. et al. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 9.— Р. 1151—1160.
610. Elnagdi M. H., Elmoghayar M. R. H., Elghardour A. H. H., Sadek K. U. // Sulfur Lett.— 1989.— 9, № 3.— Р. 109—122.
611. Lianis P. S., Rodios N. A., Alexandrou N. E. // J. Heterocycl. Chem.— 1988.— 25, № 4.— Р. 1099—1102.
612. Abdel-Latif F. F., Regaila H. A. A., Gohar A.— K. M. N., Mohamed Y. S. // Indian J. Chem.— 1985.— 24B, № 7.— Р. 775—777.
613. Foucaud A., Bakouetila M. // Synthesis.— 1987.— № 9.— Р. 854—856.
614. Guinamant J. L., Robert A. // Tetrahedron.— 1986.— 42, № 4.— Р. 1169—1177.
615. Mazzei M., Ermili A., Balbi A. et al. // Farmaco Ed. Sci.— 1986.— 48, № 8.— Р. 611—621.
616. Jahnisch K., Seeboth H. // Z. Chem.— 1984.— 24, № 3.— Р. 93—94.

617. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Промоненков В. К., Родиновская Л. А. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1539—1553.
618. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Промоненков В. К. // Там же.— № 9.— С. 2012—2020.
619. Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Шестопалов А. М. и др. // Изв. АН СССР.— 1985.— № 8.— С. 1768—1774.
620. Litvinov V. P., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M. // Sulfur Lett.— 1985.— 3, № 4.— Р. 99—105.
621. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Ж. орган. химии.— 1982.— 18, № 8.— С. 1782—1783.
622. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Там же.— № 9.— С. 2003—2006.
623. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Промоненков В. К. // Там же.— 1984.— 20, № 9.— С. 2002—2011.
624. Powell R. L., Hall C. D. // J. Chem. Soc. (C).— 1971.— № 11.— Р. 2336—2342.
625. Хаскин Б. А., Рымарева Т. Г., Голосов С. Н. // Ж. орган. химии.— 1987.— 57, № 9.— С. 2138—2139.
626. Hussong P., Heyeht H., Regitz M. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 7.— Р. 915—921.
627. Kazuhiko M., Kazuhisa N., Jun-ichi C. et al. // Tetrahedron Lett.— 1989.— 30, № 28.— Р. 3689—3692.
628. Заявка 60—38350 Япония, МКИ С 07 С 121/70, С 07 С 120/02 / Ниуа Т., Мурата Ю.— № 58—147713; Заявл. 12.08.83; Оpubл. 27.02.85.
629. Заявка 60—53564 Япония, МКИ С 09 И 23/14, В 41 М 5/26 / Ниуа Т., Мурата Ю., Мазда С.— № 58—161277; Заявл. 02.09.83; Оpubл. 27.03.85.
630. Ciller J. A., Martin N., Quinteiro M. et al. // J. Chem. Res. Synop.— 1987.— № 5.— Р. 166—176.
631. Bernasconi C. F., Killion R. B. // J. Org. Chem.— 1989.— 54, № 12.— Р. 2879—2885.
632. Grigg R., Mongkolanssavaratana Th. // J. Chem. Perkin Trans. 1.— 1988.— № 3.— Р. 541—544.
633. Robev S. K. // Докл. болг. АН.— 1989.— 42, № 10.— С. 47—50.
634. Пат. 152786 ГДР, МКТ С1. С 07 Д 261/44 / Willitzer H., Tonew M.— № 152786; Заявл. 03. 06. 80; Оpubл. 09.12.81.
635. Hassancen H. M., Shawali A. S. // Indian J. Chem. B.— 1989.— 28, № 2.— Р. 133—135.
636. Elbannany A. A. A., Ibrahiem L. I., Chozlan S. A. S. // Pharmazie.— 1988.— 43, № 2.— Р. 128—129.
637. El-Sharabsy S. A., Gawad S. M. A., Hussain S. H. // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 2.— Р. 207—211.
638. Ibrahim M. K. A. // Indian J. Chem.— 1988.— 27B, № 5.— Р. 478—481.
639. А. с. 30073 НРБ, МКИ С 07 Д 213/85 / Робев С. К.— № 46440; Заявл. 01.02.80; Оpubл. 27.04.81.
640. Робев С. // Докл. болг. АН.— 1977.— 30, № 5.— С. 719—722.
641. Robev S. // Tetrahedron Lett.— 1978.— № 13.— Р. 1163—1166.
642. Робев С. К. // Докл. болг. АН.— 1978.— 31, № 2.— С. 197—200.
643. Robev S. K. // Там же.— 1979.— 32, № 3.— С. 309—311.
644. А. с. 24466 НРБ, МКИ С 07 Д 239/42 / Робев С. К.— № 34538; Заявл. 31.03.76; Оpubл. 25.03.80.
645. Robev S. K. // Докл. болг. АН.— 1980.— 33, № 6.— С. 791—794.
646. Mincheva M. F. // Там же.— № 7.— С. 325—327.
647. Abd-Elfatah A. M., Hussain S. M., El-Reedy A. M., Yousif N. M. // Tetrahedron.— 1983.— 39, № 19.— Р. 3197—3199.
648. Hussain S. M., El-Reedy A. M., Ali A. S. // Sulfur Lett.— 1988.— 7, № 6.— Р. 203—209.
649. Робев С. // Докл. болг. АН.— 1977.— 30, № 7.— С. 1031—1034.
650. Robev S. K. // Там же.— 1981.— 34, № 12.— С. 1677—1680.

651. Hussain S. M., El-Reedy A. M., El-Sharabasy S. A. // Tetrahedron.— 1988.— 44, № 1.— P. 241—246.
652. А. с. 297776 НРБ, МКИ С 07 Д 211/84 / Робеу С. К.— № 45530; Заявл. 16.11.79; Опубл. 25.02.81.
653. Robev S. K. // Tetrahedron Lett.— 1980.— 21, № 21.— P. 2097—2100.
654. Mourad A.-F. E., Sadek K. U., Shehata N. // Arch. Pharm.— 1984.— 317, № 3.— P. 241—245.
655. El-Agamey A.-G. A., Abdalla S. O., Elmoghayar M. R. H. // Monatsh. Chem.— 1984.— 115, № 12.— P. 1413—1419.
656. Elgamey A. G. A., El-Taweel F. M. A., Amer F. A. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1986.— 51, № 10.— P. 2193—2198.
657. Ibrahim N. S., Sadek K. U., Abdel-Al F. A. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 3.— P. 241—246.
658. Abdelrazek F. M. // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 3.— P. 475—478.
659. Elnagdi M. H., Taha N. H., Abd El All F. A. M. et al. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1989.— 54, № 4.— P. 1082—1091.
660. Ibrahim M. K. A., Elmoghayar M. R. H. // Indian J. Chem.— 1987.— 26, № 9.— P. 832—835.
661. Abdelhamid A. O., Riad B. Y., Aziz S. I. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 7.— P. 642—646.
662. Hussain S. M., Ali A. S., El-Reedy A. M. // Indian J. Chem. // 1983.— 27, № 5.— P. 421—423.
663. Комаров К. В., Чкаников Н. Д., Середа С. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1988.— № 8.— С. 1920—1922.
664. Riad W., Jakobi M. A. // Chem. Ber.— 1987.— 120, № 8.— P. 1455—1459.
665. Holton R. A., Williams A. D., Kennedy R. M. // J. Org. Chem.— 1986.— 51, № 26.— P. 5480—5482.
666. Martin-Leon N., Quinteiro M., Seoane C., Soto J. // Liebigs Ann. Chem.— 1990.— № 1.— P. 101—104.
667. Elgamey A. G. A., El-Taweel F. A. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 3.— P. 247—252.
668. Afzal J., Vairamani M., Hazra B. C., Das K. S. // Synt. Commun.— 1980.— 10, № 11.— P. 843—850.
669. Aben R. W. M., Scheeren J. W. // Tetrahedron. Lett.— 1988.— 29, № 29.— P. 3597—3598.
670. Junek H., Klade M. // Dyes and Pigm.— 1988.— 9, № 5.— P. 393—399.
671. Elkasaby M. A. // Indian J. Chem.— 1976.— 14, № 10.— P. 739—741.
672. Абраменко Ю. Т., Борщев Н. А., Всеволожская Н. Г. и др. // Новые химические средства защиты растений.— М.: НИИТЭХИМ, 1979.— С. 7—11.
673. Комаров К. В., Чкаников Н. Д., Середа С. В. и др. / Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1988.— № 8.— С. 1917—1929.
674. Яхонтов Л. Н., Краснокутская Д. М. / Успехи химии.— 1981.— 50, № 6.— С. 1072—1104.
675. Fuentes L., Soto J. L. // An. Quim.— 1977.— 73, № 11.— P. 1349—1351.
676. Fuentes L., Vaguero J. J., Castiños J. C. et. al. // Heterocycles.— 1985.— 23, № 1.— P. 93—98.
677. Fuentes L., Vaguero J. J. // An. quim. Publ. Real soc. esp. fis. y quim.— 1980.— 76, № 1.— P. 63—69.
678. Fuentes L., Vaguero J. J., Soto J. L. // Synthesis.— 1982.— № 4.— P. 320—322.
679. Zaved E. M., Khalifa M. A. E., Ibrahim L. I., Elnagdi M. H. // Arch. Pharm.— 1983.— 316, № 2.— P. 105—110.
680. Abd-Elal F. A.-E., Hussein M. M., Elnagdi M. H., Elgemeie G. E. H. // Monatsh. Chem.— 1984.— 115, № 5.— P. 573—579.
681. Elghadour A. H. H., Elmoghayar M. R. H., Ratiz M. M. M. // J. prakt. Chem.— 1983.— 330, № 4.— P. 657—660.
682. Elmoghayar M. R. H., Ibrahim M. K. O., Elghadour A. H. H., Elnagdi M. H. // Synthesis.— 1981.— № 8.— P. 635—637.
683. Sadek K. U., Hafez E. A. A., Mourad A.-E. E., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1984.— 39, № 6.— P. 824—828.
684. Osman S. A. M., Elgemeie G. E. T., Nawwar G. A. M., Elgemeie M. H. // Monatsh. Chem.— 1986.— 117, № 1.— P. 105—110.
685. Elgemeie G. H. E., Eljham H. A., Hassan S. M. E., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1983.— 38, № 6.— P. 781—785.
686. Ibrahim M. K. A., Elmoghayar M. R. H., Sharaf M. A. F. // Indian J. Chem.— 1987.— 26, № 3.— P. 216—219.
687. Sadek K. U., Mourad A.-F. E., Abd-Elhafeez A. E. // Synthesis.— 1983.— № 9.— P. 739—741.
688. Ibrahim N. S., Mohareb R. M., Elnagdi M. H. // J. prakt. Chem.— 1988.— 330, № 1.— P. 65—70.
689. Gogoi M., Bhuyan P., Sandhu J. S., Baruah J. N. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1984.— № 23.— P. 1549—1550.
690. Bhuyan P., Boruah R. C., Sandhu J. S. // J. Org. Chem.— 1990.— 55, № 2.— P. 568—571.
691. Kambe S., Saito K., Sakurai A., Midorikawa H. // Synthesis.— 1981.— № 7.— P. 531—533.
692. Elgemeie G. E. H., Elees S. A., Elsakka I., Elnagdi M. H. // Z. Naturforsch.— 1983.— 33, № 5.— P. 639—642.
693. Abed N. M., Hafez E. A. A., Elsakka I., Elnagdi M. H. // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 21, № 5.— P. 1261—1264.
694. Zayed E. M., Hafez E. A. A., Ghazlan S. A. S., Ibrahim A. A. H. // Heterocycles.— 1984.— 22, № 11.— P. 2553—2558.
695. Martin N., Seoane C., Soto J. L. // Ibid.— 1985.— 23, № 8.— P. 2013—2017.
696. Soto J. L., Seoane C., Zamorano P., Javier F. // Synthesis.— 1981.— № 7.— P. 529—530.
697. Elmoghayar M. R. H., El-Agamey A.-C. A., Nasr M. Y. A.-S., Sal-lam M. M. M. // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 21, № 6.— P. 1885—1837.
698. Elmoghayar M. R. H., El-Agamey A.-G. A., Abed N. M., Ibrahim M. K. A. // An. quim. Publ. Real. Soc. esp. guim. 1985.— 81, № 3.— P. 236—238.
699. Sadek K. U., Ibrahim N. S., Elnagdi M. H. // Arch. Pharm.— 1988.— 321, № 3.— P. 141—143.
700. Ratiz M. M. M., Elgandour A. H. H., Elgamey A.-G. A. // J. prakt. Chem.— 1988.— 330, № 4.— P. 641—646.
701. Zayed E. M., Hafez E. A. A., Ghazlan S. A. S. // Pharmazie.— 1985.— 40, № 10.— P. 725—726.
702. Краузе А. А., Лиупиньш Э. Э., Калме С. А. и др. / Химия гетероциклич. соедин.— 1984.— № 11.— С. 1504—1508.
703. Fahmy S. M., Abed N. M., Mohareb R. M., Elnagdi M. H. // Synthesis.— 1982.— № 6.— P. 490—493.
704. Mohareb R. M., Fahmy S. M. // Z. Naturforsch.— 1985.— 40, № 5.— P. 664—668.
705. Mahmoud S., Mohareb R. M. // Synthesis.— 1985.— № 12.— P. 1135—1137.
706. Igarashi M., Nakano Y., Takezawa K. et. al. // Synthesis.— 1987.— № 1.— P. 68—70.
707. Daboun H. A., Abdou S. E. // Heterocycles.— 1988.— 20, № 8.— P. 1615—1640.
708. Martin N., Pascual C., Seoane C., Soto J. L. // Ibid.— 1987.— 26, № 11.— P. 2811—2816.
709. Шаранин Ю. А. / Ж. орган. химии.— 1980.— 16, № 10.— С. 2188—2192.
710. Marchalin S., Pavlikova F., Ilavsky D. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1989.— 54, № 5.— P. 1336—1345.



711. *Abed N. M., Hafez E. A., Elsakka I., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 21, № 5.— P. 1251—1254.
712. *Elnagdi M. H., Abed-Motaleb R. M., Mustafa M. et al.* // Ibid.— 1987.— 24, № 6.— P. 1677—1681.
713. Шаранин Л. Г., Нестеров В. Н., Клокол Г. Е. и др. / Ж. орган. химии.— 1986.— 22, № 6.— С. 1315—1322.
714. *Elnagdi M. H., Aal F. A. M. A., Yassin Y. M.* // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 6.— P. 971—976.
715. *Elgemeie C. E. H., Riad B. Y., Nawwar G. A., Elgamal Sh.* // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 3.— P. 223—228.
716. *Hishmat O. H., Abdel-Galil F. M., Farrag D. S.* // Ibid.— 1987.— 320, № 6.— P. 562—564.
717. *Elagamey A. G. A., Ghali E. A., Harb A. F. A., Elnagdi M. H.* // Ibid.— 1987.— 320, № 2.— P. 140—154.
718. *Elgemeie G. E. H., Riad B. Y., Nawwar G. A., Elgamal S.* // Ibid.— № 3.— P. 223—228.
719. *Khalifa M. A. E., Tammam G. H., Bakeer H. M.* // Ibid.— 1984.— 317, № 3.— P. 198—202.
720. *Elagamey A.-G. A., Ghali E. A., Harb A. F. A., Elnagdi M. H.* // Ibid.— 320, № 2.— P. 140—145.
721. *Eljahham H. A., Abdel-Galil F. M., Ibrahim Yu. R., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1983.— 20, № 3.— P. 667—670.
722. *Elbannany A. A. A., Ibrahim A. A.* // Pharmazie.— 1986.— 41, № 2.— P. 144—145.
723. *El-Taweel F. M. A., Sofan M. A., Mashaly M. A. et al.* // Ibid.— 1990.— 45, № 9.— P. 671—673.
724. Шаранин Ю. А., Клокол Г. В. // Химия гетероциклич. соедин.— 1983.— № 2.— С. 277.
725. *Henisch G., Holzer W., Nawwar G. A. M.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 23, № 1.— P. 93—96.
726. Шаранин Ю. А., Клокол Г. В. // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 8.— С. 1782—1784.
727. Клокол Г. В., Шаранин Л. Г., Нестеров В. Н. и др. // Там же.— 1987.— 23, № 2.— С. 412—421.
728. *Elagamey A. G. A., Sawllim S. Z., El-Taweel F. M. A., Elnagdi M. H.* // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1983.— 53, № 7.— P. 1534—1538.
729. Шаранин Ю. А., Клокол Г. В. // Ж. орган. химии.— 1982.— 18, № 9.— С. 2005—2006.
730. Ильченко А. Я., Ковальчук Р. Е., Крохляк В. И., Ягупольский Л. М. // Там же.— № 12.— P. 2630—2631.
731. *Dworczak R., Sterk H., Kratky C., Junek H.* // Chem. Ber.— 1989.— 122, № 7.— P. 1323—1328.
732. *Higashiyama K., Otomasu H.* // Chem. and Pharm. Bull.— 1980.— 28, № 2.— P. 648—651.
733. *Higashiyama K., Otomasu H.* // Ibid.— 1980.— 28, № 5.— P. 1540—1545.
734. *El-Latif F. F. A., Gohar A. E.-K. M. N., Fahmy A. M., Badr M. Z. A.* // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1986.— 59, № 4.— P. 1235—1238.
735. *Hafez E. A. A., Galil F. M. A., Sherif S. M., Elnagdi M. H.* // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 23, № 5.— P. 1375—1378.
736. *Acaca L. A., Uteley J. H. P.* // J. Org. Soc. Perkin Trans. 1.— 1975.— № 10.— P. 971—974.
737. *Lerflaten O., Parker V. D.* // Acta Chem. Scand.— 1982.— 36, № 4.— P. 225—234.
738. *Kompis I., Schonholzer P.* // Heter. Chem. Amer.— 1977.— 60, № 2.— P. 618—628.
739. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шаранин Л. Г. и др. Серия хим. средства защиты растений.— М.: НИИТЭХИМ.— 1976.— 28 с.
740. *Quincoses I., Peseke K.* // Cent. Rev. cient. Unly. Cent Las Villas.— 1978.— 6, № 1—2.— P. 95—102.
741. *Cornelis A., Failon A., Laszlo P.* // Bull. Soc. Chim. Belg.— 1976.— 85, № 3.— P. 141—145.
742. *Kasturi T. R., Sharma V. K., Srinivasan A., Subrahmanyam G.* // Tetrahedron.— 1973.— 29, № 24.— P. 4103—4109.
743. *Baldwin J. J., Raab A. W., Ponticello G. S.* // I. Org. Chem.— 1978.— 43, № 12.— P. 2529—2553.
744. *Adanozyk M., Mirek J., Mokrosz M.* // Synthesis.— 1980.— № 11.— P. 916—918.
745. *Adamozyk M., Mokrosz M.* // Chem. scr.— 1981.— 18, № 5.— P. 237—239.
746. Абраменко Ю. Т., Баскаков Ю. А., Шаранин Ю. А. и др. // Ж. Всес. хим. о-ва.— 1979.— 24, № 4.— С. 408—409.
747. Абраменко Ю. Т., Баскаков Ю. А., Шаранин Ю. А. и др. Там же.— С. 409—411.
748. *Gewald K., Schill W.* // J. prakt. Chem.— 1971.— 310, № 4.— P. 678—685.
749. Общая орг. химия. Т. 2. / Кочетков Н. К., Усов А. И.— М.: Химия, 1982.— С. 488—764.
750. Тэннант Д. Имины, нитроны, нитрилы. // Общая органическая химия. Т. 3. / Кочетков Н. Н., Бакиновский Л. В.— М.: Химия.— 1982.— С. 476—727.
751. Шкушкович Дж. Успехи органической химии. Т. 4. / И. Л. Кнулянец.— М.: Мир, 1966.— С. 5—123.
752. Шаранин Ю. А., Баскаков Ю. А., Абраменко Ю. Т. и др. // Ж. орган. химии.— 1980.— 16, № 10.— С. 2192—2204.
753. Тафеенко В. А., Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В. // Там же.— 1989.— 25, № 3.— P. 482—488.
754. Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В., Ногаева К. А. и др. // Там же.— 1986.— 22, № 2.— С. 264—269.
755. Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В., Ногаева К. А., Шаранин Ю. А. // Химия гетероциклич. соедин.— 1986.— № 5.— С. 621—625.
756. Шаранин Ю. А., Хорошилов Г. Е., Нефедов О. М. и др. // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 6.— С. 1315—1322.
757. *Penades S., Kisch H., Tortschanoff K. et al.* // Monatsh. Chem.— 1973.— 104, № 2.— P. 447—456.
758. *Andresen O. R., Pedersen E. B.* // Heterocycles.— 1982.— 19, № 8.— P. 1467—1471.
759. *Galil F. M. A., Elnagdi M. H.* // Liebigs. Anr. Chem.— 1987.— № 5.— P. 477—479.
760. *Elagamey A. G., Sofan M. A., Kandeel Z. E., Elnagdi M. H.* // Collect. Czechosl. Chem. Commun.— 1987.— 52, № 6.— P. 1561—1565.
761. *El-Magharaby M. A., Sadek K. U., Selim M. A., Elnagdi M. H.* // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1988.— 61, № 4.— P. 1375—1377.
762. *Sepiol J., Milart P.* // Tetrahedron.— 1985.— 41, № 22.— P. 5261—5265.
763. Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В., Ногаева К. А. и др. / Химия гетероциклич. соедин.— 1986.— № 9.— С. 1286—1287.
764. *Milart P., Sepiol J.* // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 2.— P. 371—376.
765. *Bogdanonowicz-Szwed K., Lipowska M.* // Chem. scr.— 1988.— 23, № 3.— P. 319—322.
766. Кост А. Н., Сагитуллин Р. С., Громов С. П. Явление изоляризационной рециклизации азотистых гетероароматических соединений. Научное открытие 205, 1978. Бюлл. изобр. 1979, № 10.
767. Джилкрист Т., Сторр Р. Органические реакции и орбитальная симметрия.— М.: Мир, 1976, 351 с.
768. Будворд Р., Хоффман Р. Сохранение орбитальной симметрии.— М.: Мир, 1971.— 47 с.
769. Дьюар М., Догерти Р. // Теория возмущений молекулярной орбитали в органической химии.— М.: Мир, 1977, 414—441.
770. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Шаранин Ю. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1989.— № 12.— С. 2776—2780.



771. Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т., Хорошилов Г. Е. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1989.— № 12.— С. 2771—2775.
772. Шаранин Ю. А., Лопатинская Х. Я. // Ж. орган. химии.— 1975.— 12, № 3.— С. 691.
773. Houben-Weyl. Methoden der organischen chemie // Herausgegeben von E. Muller.— Bd. XI / 1 Stickstoff-verbindingen 11, Georg Thieme Verlag, Stuttgart.— 1957.— S. 3—1178.
774. Bamfield P., Gordon P. F. // Chem. Soc. Rev.— 1984.— 13, № 4.— P. 441—488.
775. Floyd A. J., Dyke S. F., Ward S. E. // Chem. Rev.— 1975.— 76, № 5.— P. 509—562.
776. Larkin D. C., Griffin G. W., Bernal I. et al. // Tetrahedron.— 1984.— 40, № 15.— P. 2829—2836.
777. Sofan M. A., El-Taweel F. M., Elagamey A. G. A., Elnagdi M. H. // Liebigs Ann. Chem.— 1989.— № 9.— P. 935—936.
778. Elnagdi M. H., Ibrahim N. S., Sadek K. U., Mohamed M. H. // Ibid.— 1988.— № 10.— P. 1005—1006.
779. Abdel-Latif F. F. // Bull. Soc. Chim. Fr.— 1990.— 127, № 1.— P. 129—131.
780. Sepiol J., Mirek J., Soulen R. L. // Pol. J. Chem.— 1978.— 52, № 7—8.— P. 1389—1394.
781. Куроян Р. А., Маркосян А. И., Оганисян А. Ш., Оганисян М. Г. // Арм. хим. ж.— 1989.— 42, № 8.— С. 527—529.
782. Sepiol J., Kowalek B., Mirek J. // Synthesis.— 1977.— № 10.— P. 701—704.
783. Campaigne E., Maulding D. R., Roelofs W. I. // J. Org. Chem.— 1964.— 29, № 6.— P. 1543—1549.
784. Sepiol J. // Pol. J. Chem.— 1979.— 53, № 3.— P. 695—700.
785. Sepiol J. // Synthesis.— 1983.— № 6.— P. 504—507.
786. Sepiol J. // Ibid.— № 7.— P. 559—563.
787. Dufrasse C., Etienne A., Pradenne H. V. // Compt. Rend.— 1954.— 239, № 8.— P. 1744.
788. Пат. 4067889 США, МКИ 260/364, (С 09 В 3/02) Dengler S., Joew P., Zickendraht C., Schawander H.— № 669011; Заявл. 22.03.76; Оpubл. 10.01.78.
789. Gewald K., Schafer H., Sattler K. // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 5.— P. 1189—1196.
790. Schneller S. W., Clough F. W. // J. Heterocycl. Chem.— 1973.— 10, № 1.— P. 131.
791. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // Ibid.— 1972.— 9, № 3.— P. 669—673.
792. Пароникян Е. Г., Мирзоян Г. В., Норабян А. С., Вартанян С. А. // Химия гетероциклич. соедин.— 1987.— № 7.— С. 989—992.
793. Пат. 154539 ГДР, МКИ С 07 D 335/02 / Peseke H., Aguila M., Bohn I.— № 214129; Заявл. 05.07.79; Оpubл. 31.03.82.
794. Gewald K., Liebscher J., Keydel M. // J. prakt. Chem.— 1970.— 312, № 3.— P. 533—541.
795. Gewald K. // Ibid.— 1966.— 31, № 3—4.— P. 205—213.
796. Tisler M., Stanovnik B. // Advances in Heterocyclic chemistry. V. 24. W. Katritzky A. R.-N. Y.: Academ. Press. Inc., 1969.— P. 363—356.
797. Abdelhamid A. O., Abed N. M. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 1.— P. 101—107.
798. Gewald K., Hain U. // Synthesis.— 1984.— № 1.— P. 62—63.
799. Elnagdi M. H., Sadek K. U., Taha N. M., Yassin Y. M. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1990.— 55, № 3.— P. 734—744.
800. Mittelbach M., Wagner U., Kratky Ch. // Liebigs. Ann. Chem.— 1987.— № 10.— P. 889—892.
801. Abdelhamid A. O., Abed N. M., Forad A. M. // An. guim. Real soc. esp. guim.— 1988.— 84, № 1.— P. 22—25.

802. Hafez E. A. A., Kandel Z. E.-Sh.-Elnagdi M. H. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 1.— P. 227—229.
803. Ibrahim N. S., Galil F. M. A., Abdel-Motaleb R. M., Elnagdi M. H. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 5.— P. 1219—1222.
804. Sadek K. U., Magharaby A. S., Maawad A.-M. R. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1990.— 63, № 2.— P. 652—654.
805. Junek H., Klade M., Sterk H. // Monatsh. Chem.— 1989.— 120, № 8—9.— P. 781—788.
806. Junek H., Fischer-Colbrie H., Aigner H., Braun A. M. // Helv. Chim. Acta.— 1972.— 55, № 5.— P. 1459—1466.
807. Braun A. M., Loeliger H., Junek H. // Ibid.— P. 1467—1477.
808. Saunier Y. M., Danion-Bougot R., Darion D., Carrie R. // Bull. Soc. Chem. Fr.— 1976.— Part 2, № 11—12.— P. 1963—1966.
809. Rappoport Z., Ta-Shma R. // J. Chem. Soc. Bull.— 1971.— № 5.— P. 871—881.
810. Пат. 265143 ГДР, МКИ С 07 D 215/54 / Gewald K., Hain U., Schwarzer G.— № 3073677; Заявл. 29.06.74; Оpubл. 22.02.89.
811. Jahnisch K., Schwertner S. // J. prakt. Chem.— 1989.— 331, № 4.— P. 552—558.
812. Richter W. F., Hartke K., Massa W., Munninghoff G. // Chem. Ber.— 1989.— 122, № 6.— P. 1133—1137.
813. Пат. 273441 ГДР, МКИ С 07 D 495/04, С 07 D 333/00 / Gewald K., Hain U.— № 3171373; Заявл. 27.05.88; Оpubл. 15.11.89.
814. Пат. 146952 ГДР, МКИ С 07 D 333/33 / Gewald K., Hain U., Schindler E.— № 216793; Заявл. 09.11.79; Оpubл. 11.03.81.
815. Hartke K., Richter W., Kampohen T. // Chem. Ber.— 1989.— 122, № 2.— P. 669—675.
816. Nanjo K., Suzuki K., Sekiya M. // Chem. Lett.— 1977.— № 1.— P. 553—557.
817. Fujii M., Terao Y., Sekiya M. // Chem. Pharm. Bull.— 1974.— 22, № 11.— P. 2675—2679.
818. Susse M., John S. // J. prakt. Chem.— 1981.— 323, № 4.— P. 647—653.
819. Gewald K. // Chem. Ber.— 1965.— 98, № 11.— P. 3571—3577.
820. Гевальд К. / Химия гетероциклич. соедин.— 1976.— № 10.— С. 1299—1315.
821. Gewald K. // Chemie-Report.— 1980.— 34, № 3.— P. 101—110.
822. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. Синтез аминопиридинофенов / Сер. хим. средства защиты растений. М.: НИИТЭХИМ, 1981.— С. 1—24.
823. Litvinov V. P., Sharaniin Yu. A., Babichev F. S. // Sulfur reports.— 1986.— 6, № 2.— P. 137—135.
824. Gewald K., Hentschel M. // J. pharm. Chem.— 1976.— 318, № 4.— P. 663—670.
825. Пат. 126389 ГДР, МКИ С 07 D 207/36 / Matschiner H., Schilling H., Gallien P. et al.— № 192910; Заявл. 19.05.76; Оpubл. 13.07.77.
826. Dave Ch. G., Shah P. R., Upadhyaya S. P. // J. Indian. Chem. Soc.— 1987.— 64, № 11.— P. 713—715.
827. Storesund H. J., Kalsaka P. // Tetrahedron.— 1974.— 30, № 17.— P. 3153—3157.
828. Пат. 159339 ГДР, МКИ С 07 D 281/02 / Peseke K., Kelling H.— № 220071; Заявл. 31.03.80; Оpubл. 02.02.83.
829. Темникова Т. И., Шаранин Ю. А., Караван В. С. // Ж. орган. химии.— 1967.— 3, № 4.— P. 681—684.
830. Gewald K. // Chem. Ber.— 1966.— 99, № 3.— P. 1000—1007.
831. Hayashi T., Kagawa M. // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1970.— 43, № 10.— P. 3290.
832. Пат. 4931 ЕПВ, МКИ А 01 N 5/00 / Karffried D., Klaus L.— № 2817449; Заявл. 21.04.78; Оpubл. 31.10.79.
833. Pousek J., Jurasek A., Kovac J. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1980.— 45, № 5.— P. 1581—1588.
834. Prousek J. // Ibid.— 1983.— 48, № 11.— P. 3140—3143.

835. А. с. 211179 СССР, МКИ С 07 D 307/66 / Prousek J., Jurasek A.— № 23—78; Заявл. 02.01.78; Оpubл. 15.12.82.
836. А. с. 211179 СССР, МКИ С 07 D 307/66 / Prousek J.— № 3877—80; Заявл. 02.06.80; Оpubл. 15.02.84.
837. Prousek J. // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1984.— 49, № 8.— P. 1788—1798.
838. Шаранин Ю. А., Караван В. С., Темникова Т. И. // Ж. орган. химии.— 1967.— № 11.— С. 1987—1996.
839. Ducker J. W., Gunter M. J. // Austral. J. Chem.— 1974.— 27, № 10.— P. 2229—2241.
840. Anderson D. M. W., Bell F., Duncan J. L. // J. Chem. Soc.— 1961.— № 11.— P. 4705—4711.
841. Isidor J. L., Brookhart M. S., McKee R. L. // Ibid.— 1973.— 38, № 3.— P. 612—613.
842. Ruhlmann K., Kokkali A., Becker H. et al. // J. prakt. Chem.— 1959.— 311, № 5.— P. 844—850.
843. Ruhlmann K. // Synthesis.— 1971.— № 5.— P. 236—253.
844. Peltzmann R., Unterweger B., Junek H. // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 3.— P. 739—743.
845. Горелик М. В., Мишина Е. В. // Ж. орган. химии.— 1983.— 19, № 3.— P. 607—615.
846. Eger K., Storz T., Spatling S. // Liebigs Ann. Chem.— 1989.— № 10.— P. 1049.
847. Roeber H., Matasch R., Hartke K. // Chem. Ber.— 1975.— 108, № 10.— P. 3247—3255.
848. Junek H., Hornischer B., Hambock H. // Monatsh. Chem.— 1969.— 100, № 2.— P. 503—509.
849. Pichler H., Folkers G., Roth H., Eger K. // Liebigs Ann. Chem.— 1986.— № 9.— P. 1485—1505.
850. Gewald K. // Z. Chem.— 1961.— 1, № 1.— P. 349.
851. Traunor J. R., Wibberley D. G. // J. Chem. Soc. Perkin Trans.— 1974.— 1, № 15.— P. 1786—1788.
852. Wamhoff H., Wehling B. // Synthesis.— 1986.— № 1.— P. 51—53.
853. Johnson R. W., Mattson R. J., Sowell J. W. // J. Heterocycl. Chem.— 1977.— 14, № 3.— P. 383—385.
854. Abdalla Gh. M., Sowell J. W. // Ibid.— 1987.— 24, № 2.— P. 297—301.
855. Шведов В. И., Мезенцева М. В., Алтухова Л. В., Гринев А. Н. // Химия гетероциклич. соедин.— 1974.— № 3.— С. 380—382.
856. Шведов В. И., Мезенцева М. В., Гринев А. Н. // Там же.— 1975.— № 9.— С. 1217—1224.
857. Шведов В. И., Мезенцева М. В., Гринев А. Н., Ермаков А. И. // Там же.— 1976.— № 12.— С. 1677—1681.
858. Нораян А. С., Пароникян Е. Г., Вартанян С. А. // Там же.— 1983.— № 11.— P. 1464—1466.
859. Gewald K., Oelsner J. // J. prakt. Chem.— 1979.— 321, № 1.— P. 71—74.
860. Пат. 41358 Япония, МКИ 16 E 62 (С 07 о) / Сома Н., Ватанабэ Т.— Заявл. 15.03.68; Оpubл. 19.10.72.
861. Abdel Rahman A. H., Kandeel E. M. // J. Indian. Chem. Soc.— 1981.— 58, № 4.— P. 404—407.
862. Harry L. Y. // Pyridine and its derivatives / Klingsberg E.-N. Y.: J. Wiley and Sons, 1964.— 14.— Pt. 4.— P. 345—437.
863. Harry L. Y. // Pyridine its derivatives / Klingsberg E.-N. Y.: J. Wiley and Sons, 1975.— 14.— Pt. 4.— P. 189—443.
864. Kato T., Kubota Y., Tanaka M. et al. // Heterocycles.— 1978.— 9, № 7.— P. 841—844.
865. Kato T., Katagiri N., Sato R. // Chem. Pharm. Bull.— 1981.— 29, № 8.— P. 2361—2366.
866. Darbarwar M., Sundaramurthy V. // Synthesis.— 1982.— № 5.— P. 337—388.
867. Гудринице Э. Ю., Пахурова Т. Ф., Липиньш Э. Э. // Ж. орган. химии.— 1982.— 18, № 11.— С. 2361—2363.
868. Гудринице Э. Ю., Пахурова Т. Ф. // Хим. технол. биол. актив. соедин.— 1974—1988.— Рига: Зинатне, 1983.— С. 18—21.
869. Baker W., Hawes C. S. // J. Chem. Soc.— 1953.— № 1.— P. 119—124.
870. Schiemenz G. P. // Chem. Ber.— 1969.— 95, № 2.— P. 483—486.
871. Roudier J. F., Foucaud A. // Synthesis.— 1984.— № 2.— P. 159—160.
872. Пат. 616445 Швейцария, МКИ с 09 В, 57/00, с 08 К 5/29. Gerlisser B., Herzi B.— № 910374; Заявл. 03.07.74; Оpubл. 31.02.80.
873. Czerney P., Hartmann H. // Z. Chem.— 1981.— 21, № 11.— P. 408—409.
874. Metwally M. A., Fadda A. A., Hassan H. M., Afsah E. // Org. Prep. and Proced. Intern.— 1985.— 17, № 3.— P. 198—203.
875. Junek H., Frosch F. // Z. Naturforsch.— 1971.— 26, № 11.— P. 1124—1128.
876. Hishmat O. H., El-Ebrashi N. M. A., El-Naem Sh. E., Abd El Rahman A. H. // Synthesis.— 1982.— № 12.— P. 1075—1077.
877. Hishamat O. H., Khalil Kh. M., El-Naem Sh. I., Abd-Rahman A. H. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 2.— P. 252—258.
878. Шаранин Ю. А., Лопатинская Х. Я., Шаранина Л. Г., Баранов С. Н. // Химия гетероциклич. соедин.— 1974.— № 8.— С. 1293.
879. Ried W., Nyiondi-Bonguen E. // Ann.— 1973.— № 1.— P. 134—140.
880. Pecori V. L., Auzzi G., Papini P., Bruni F. // Farmaco. Ed. sci.— 1975.— № 9.— P. 754—760.
881. Hishmat O. H., Zohair M. M. Y., Miky J. A. A. // Z. Naturforsch.— 1983.— 38, № 12.— P. 1690—1694.
882. Webenfels M., Illing S. // Z. Chem.— 1973.— 13, № 1.— P. 130—135.
883. Duker W. J., Gunter M. J. // Austral. J. Chem.— 1975.— 28, № 3.— P. 581—590.
884. Zaleska B., Slusarska B. // Monatsh. Chem.— 1981.— 112, № 12.— P. 1187—1194.
885. Habashi A., Ibraheim N. S., Mohareb R. M., Fahmy S. M. // Liebigs Ann. Chem.— 1986.— № 9.— P. 1632—1638.
886. Чорбаджиев С., Иванов Х. Тр. Софийск. ун-т. Хим. фак.— 1977—1978 (1981).— 72, № 1.— С. 147—256.
887. Иванов Х., Чорбаджиев С. // Изв. хим. болг. АН.— 1982.— 15, № 2.— С. 242—246.
888. Chorbadjiev S., Ivanov Ch., Moskova B. // Synth. Commun.— 1987.— 17, № 11.— P. 1363—1371.
889. Chorbadjiev S., Ivanov Ch. // God. Sofi. Univ. Khim. Fak.— 1977.— 72, pt. 1.— P. 147—150.
890. Шведов В. И., Харизоменова И. А., Гринев А. Н. // Химия гетероциклич. соедин.— 1974.— № 1.— P. 58—60.
891. Yamanaka H., Sakamoto T. // Heterocycles.— 1977.— 7, № 1.— P. 51—55.
892. Заявка 54 44696 Япония, МКИ 16 E 611, (с 07 D 498/04) / Сиодзава А., Яманакэ Х., Адати К., Сакамото Х.— № 52—97059; Заявл. 15.08.77; Оpubл. 09.04.79.
893. Higashino T., Iwai Y., Hayashi E. // Chem. and Pharm. Bull.— 1977.— 25, № 4.— P. 535—542.
894. Petersen U., Heitzer H. // Liebigs. Ann. Chem.— 1976.— № 9.— P. 1659—1662.
895. Roma G., Di Braccio M., Ermili A. // Farmaco. Ed. sci.— 1979.— 34, № 7.— P. 646—656.
896. Piaz V. D., Ciciani G., Chimichi S. // Heterocycles.— 1985.— 23, № 10.— P. 2639—2643.
897. Paudler W. W., Sheets R. M. // Adv. Heterocycl. Chem. V. 33.— New York, London: Academic Press.— 1983.— P. 147—184.
898. Чуба В. / Химия гетероциклич. соедин.— 1979.— № 1.— С. 3—16.
899. Hawes E. M., Gorecki D. K. J. // J. Heterocycl. Chem.— 1972.— 9, № 1-3.— P. 703—706.

900. *Decormeille A., Queguiner G., Pastour P.* // *C. r. Acad. sci. Paris.*— 1975.— 280.— P. 381—383.
901. *Godard A., Queguiner G.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1982.— 19, № 6.— P. 1289—1296.
902. *Godard A., Brunet D., Queguiner G., Pastour P.* // *C. r. Acad. sci.*— 1977.— 284, № 12.— P. 459—462.
903. *Hawes E. M., Wibberley D. G.* // *J. Chem. Soc. (C).*— 1966.— № 3.— P. 315—321.
904. *Hawes E. M., Wibberley D. G.* // *Ibid.*— 1967.— № 15.— P. 1564—1568.
905. *Lorne D. H., Gedir R. G., Hawes E. N., Wibberley D. G.* // *J. Med. Chem.*— 1985.— 20, № 4.— P. 381—383.
906. *Gorecki D. K. J., Hawes E. M.* // *Ibid.*— 1977.— 20, № 1.— P. 124—128.
907. *Hawes E. M., Gorecki D. K. J., Gedir R. G.* // *Ibid.*— 1977.— 20, № 6.— P. 838—841.
908. *Turck A., Brument J.-F., Jueguiner G.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1983.— № 1.— P. 101—103.
909. *Черданцева Н. М., Нестеров В. М., Сафонова Т. С.* / *Химия гетероциклич. соедин.*— 1983.— № 6.— С. 834—837.
910. *Taylor E. C., Garcia E. E.* // *J. Org. Chem.*— 1964.— 29, № 11.— P. 2116.
911. *Hirota K., Kitade Y., Senda S.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1985.— 22, № 2.— P. 345—347.
912. *Bredereck H., Simchen G., Wahl R., Effenberger F.* // *Chem. Ber.*— 1968.— 101, № 2.— P. 512—521.
913. *Alvarez-Insua A. S., Lora-Tamayo M., Soto J. L.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1970.— 7, № 6.— P. 1305—1309.
914. *Angeles C. M., Soto J. L.* // *Ann. quim. Real. soc. esp. fis. quim.*— 1974.— 70, № 12.— P. 951—958.
915. Заявка 58—15914 Япония, МКИ А 61 К 31/44 с 07 D 213/85 / *Окусима Х., Наримацу А., Силюката Н.*— № 56—114229; Заявл. 21.07.81; Оpubл. 29.01.83.
916. *Sakurai A., Midorikawa H.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.*— 1968.— 41, № 2.— P. 430—432.
917. *Kambe S., Salto K., Sakurai A., Midorikawa H.* // *Synthesis.*— 1980.— № 5.— P. 366—368.
918. *Sakurai A., Motomura Y., Midorikawa H.* // *J. Org. Chem.*— 1972.— 37, № 7.— P. 1523—1526.
919. *Sakurai A., Motomura Y., Midorikawa H.* // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1973.— 46, № 3.— P. 973—977.
920. *Rangnekar D. W., Dhamnaskar S. V.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1988.— 25, № 6.— P. 1767—1768.
921. *Sverlik J., Turecek F., Hanus V.* // *J. Chem. Soc. Perkin, Trans. 1.*— 1987.— № 3.— P. 563—566.
922. *Юхневич А. Д., Гудринице Э. Ю.* // *Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим.*— 1973.— № 6.— С. 699—704.
923. *Юхневич А. Д., Гудринице Э. Ю.* // *Там же.*— С. 694—698.
924. *Ducker J. W., Quinter M. J.* // *Austral. J. Chem.*— 1975.— 28, № 3.— P. 581—590.
925. А. с. 521260 СССР, МКИ 07 с 87/52, с 09 В 62/50 / *Гудринице Э. Ю., Ршете Б. А.*— № 2028713; Заявл. 31.05.74; Оpubл. 23.11.76.
926. Заявка 3220117 ФРГ, МКИ с 07 с 121/78, с 07 с 147/12 / *Hamprrecht R.*— № Р 32201176; Заявл. 28.05.82; Оpubл. 01.12.83.
927. *Schmidt H.-W., Kores M.* // *Liebigs Ann. Chem.*— 1988.— № 10.— P. 1001—1003.
928. *Hishmat O. H., Miky J. A. A., Saleh N. M.* // *Pharmazie.*— 1989.— 44, № 12.— P. 823—825.
929. *El-Reedy A. M., Ibrahim M. K. A., Hussain S. M.* // *J. prakt. Chem.*— 1989.— 331, № 5.— P. 745—750.
930. *Junek H., Schaur R. J.* // *Monatsh. Chem.*— 1968.— 99, № 1.— P. 89—95.

931. *Hartke K., Matusch R.* // *Chem. Ber.*— 1972.— 105, № 8.— P. 2584—2593.
932. *Hartke K., Matusch R.* // *Angew. Chem.*— 1972.— 84, № 2.— P. 61—62.
933. *Hartke K., Matusch R., Fallert M.* // *Synthesis.*— 1986.— № 8.— P. 677—678.
934. *Ткаченко В. В., Трегуб Н. Г., Князев А. П., Межевицкий В. В.* // *Ж. орган. химии.*— 1990.— 26, № 3. С. 638—649.
935. *Усольцев А. А., Караулов Е. С., Тиличенко М. Н.* // *Там же.*— 1977.— 13, № 1.— P. 84—88.
936. *Gewald K.* // *Angew. Chem.*— 1961.— 73, № 3.— S. 114.
937. *Gewald K.* // *Z. Chem.*— 1962.— 2, № 10.— S. 305—306.
938. *Unverferth K.* // *Pharmazie.*— 1990.— 45, № 8.— P. 545—548.
939. *Funk K. F., Mayer R.* // *J. prakt. Chem.*— 1963.— 21, № 4.— P. 65—74.
940. Заявка 59—204186 Япония, МКИ с 07 D 333/38 / *Ито Н., Нисихара М., Сога Х.*— № 58—76291; Заявл. 02.05.83; Оpubл. 19.11.84.
941. *Gewald K., Schinke E., Bottcher H.* // *Chem. Ber.*— 1966.— 99, № 1.— P. 94—100.
942. *Wierzicki M., Cagniant D., Cagniant P.* // *Bull. Soc. Chem. Fr.*— 1975.— Part 2, № 7—8.— P. 1792—1792.
943. Заявка 2817449 ФРГ, МКИ А 01 5/00 / *Diskore K., Lurssen K.* Заявл. 21.04.78; Оpubл. 31.10.79.
944. *Сурикова Т. П., Захарова В. Д., Мочалов С. С., Шабаров Ю. С.* / *Химия гетероциклич. соедин.*— 1988.— № 8.— С. 1045—1049.
945. Пат. 2513337 ФРГ, МКИ с 07 D 333/38 / *Martinek J., Lamm G.*— Заявл. 26.03.75; Оpubл. 07.10.76.
946. *Гудринице Э. Ю., Палтус Э. Л., Баркан В. П.* / *Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим.*— 1983.— № 5.— P. 614—617.
947. *Шаранина Л. Г., Баранов С. Н.* // *Химия гетероциклич. соедин.*— 1974.— № 2.— С. 196—198.
948. Заявка 3344294 ФРГ, МКИ с 07 D 413/04, с 07 D 409/04 / *Furstenwerth H.*— № Р 3344294.0; Заявл. 07.12.83; Оpubл. 20.06.85.
949. Пат. США, МКИ 260—332.2с, (С 07 D 333/24) / *Karabinos J. V., Nichell L. G.*— № 589401; Заявл. 23.06.75; Оpubл. 22.03.77.
950. *Taylor E. C., Berger J. G.* // *J. Org. Chem.*— 1969.— 32, № 8.— P. 2376—2378.
951. *Manhas M. S., Rao V. V., Amin S. G.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1976.— 13, № 4.— P. 821—824.
952. *Rosowsky A., Chaykovsky M., Chen K. K. N. et al.* // *Monatsh. Chem.*— 1973.— 16, № 3.— S. 185—188.
953. *Rosowsky A., Chen K. K. N., Lin M.* / *Ibid.*— 1973.— 16, № 3.— S. 191—194.
954. *Палтус Э. Л., Гудринице Э. Ю., Буркан В. П.* / *Изв. АН Латв. ССР, Сер. хим.*— 1986.— № 5.— P. 633—634.
955. Пат. 159429 ГДР, МКИ с 07 D 333/38 / *Gewald K., Bellmann P., Jablonojff H.*— № 2305901; Заявл. 05.06.81; Оpubл. 09.03.83.
956. *Федорова Н. Н., Сябаев Р. Д., Шведов В. И. и др.* / *Хим.-фарм. ж.*— 1986.— 20, № 1.— С. 39—45.
957. Пат. США, МКИ 260—332.2 А (с 07 D 333/24) / *Kobrina J. W.*— № 453231; Заявл. 21.03.74; Оpubл. 11.05.75.
958. *Сурикова Т. П., Захарова В. Д., Мочалов С. С., Шабаров Ю. С.* // *Хим.-фарм. ж.*— 1989.— 23, № 7.— P. 840—843.
959. *Mittelbach M., Junek H.* // *Liebigs Ann. Chem.*— 1986.— № 3.— P. 533—544.
960. Пат. 3763184 США, МКИ 260—326.1, (С 07 о 27/48) / *Willings I.*— № 586485; Заявл. 07.09.71; Оpubл. 02.10.73.
961. *Manhas M. S., Rao V. V., Scetharaman P. A. et al.* // *J. Chem. Soc. (C).*— 1969.— № 14.— P. 1937—1939.

962. Roy S. K. // J. Org. Chem.— 1973.— 38, № 24.— P. 4211—4213.
963. Geyald K., Schael J. // J. prakt. Chem.— 1973.— 315, № 1.— P. 39—43.
964. Chaykovsky M., Lin M., Rosowsky A., Modest E. J. // J. Monatsk. Chem.— 1973.— 16, № 3.— P. 188—191.
965. Пат. США 4072 Япония, МКИ 16 Е 611 (С 07 о) / Наканиси М., Табара Т.— № 2131; Заявл. 11.06.69; Оpubл. 04.02.72.
966. Пат. 7217797 Япония, Nakanaishi M., Arimura K.— Заявл. 07.08.70; Оpubл. 09.09.72.
967. Пат. 3644379 США, МКИ 260—294.8 В (С 07 о 31/50) / Willings I.— Заявл. 23.10.69; Оpubл. 22.02.72.
968. Мкртчян А. П., Казарян С. Г., Норавян А. С., Вартанян С. А. / Химия гетероциклич. соедин.— 1987.— № 3.— С. 395—397.
969. Devani M. B., Shishoo C. J., Pathak U. S. et al. // Indian. J. Chem.— 1976.— 14, № 5.— P. 357—360.
970. Норавян А. С., Мкртчян А. П., Джагацпаян И. А. и др. // Хим.-фарм. ж.— 1977.— 11, № 9.— С. 38—42.
971. Норавян А. С., Мкртчян А. П., Акопян Р. А., Вартанян С. А. / Там же.— 1980.— 14, № 2.— P. 37—40.
972. Foye W. O., Mickles J., Boyce G. M. // J. Pharm. Sci.— 1970.— 59, № 9.— P. 1348—1350.
973. Пат. 599951 Швейцария, МКИ с 07 D 333/26, с 09 В 29/00 / Jotterand A.— № 18199/72; Заявл. 14.12.72; Оpubл. 15.06.78.
974. Abdelrazek F. M., Ead H. A. // J. prakt. Chem.— 1988.— 330, № 4.— P. 585—589.
975. Заявка 59—42376 Япония, МКИ С 07 D 333/38 / Тада С.— № 57—151694; Заявл. 02.09.82; Оpubл. 08.03.84.
976. Заявка 60—190776 Япония, МКИ с 07 D 333/38 / Ито Н., Сога Х., Нисихара М.— № 59—43850; Заявл. 09.03.84; Оpubл. 28.09.85.
977. Заявка 60—161978 Япония, МКИ С 07 D 333/38 / Наото И., Экими Н., Хироки С.— № 59—15034; Заявл. 01.02.84; Оpubл. 23.08.85.
978. Kaiser F.-J., Offermann G., Seitz G. // Chem. Ber.— 1986.— 119, № 7.— P. 2104—2113.
979. Allmann R., Kaiser F.-J., Krested M. // Angew. Chem.— 1986.— 98, № 2.— P. 191—193.
980. Seitz G., Kohler K. // Chem. Ztg.— 1985.— 109, № 9.— P. 309—311.
981. Auch J., Baum G., Massa W., Seitz G. // Chem. Ber.— 1987.— 120, № 10.— P. 1691—1694.
982. Yui K., Aso Y., Otsubo T., Ogura F. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1989.— 62, № 5.— P. 1539—1546.
983. Yui K., Isida H., Aso Y. et al. // Ibid.— P. 1547—1555.
984. Wagner H.-U., Gompper R. // Chemistry of Quinonoid Compounds. // Patai S.— John Wiley and Sons, Chichester, London, 1974.— P. 1145—1178.
985. Yasukasu O., Katsuya A. // Chem. Ind. (Jap.).— 1988.— 39, № 1.— P. 68—74.
986. Заявка 63—14768 Япония, МКИ С 07 D 213/20, Н 01 В 1/12 / Танака М., Урано Ф., Накахата М.— № 61—159494; Заявл. 07.07.89; Оpubл. 21.01.88.
987. Заявка 63—14769 Япония, МКИ с 07 D 213/20, Н 01 В 1/12 / Танака М., Урано Ф., Накахата М., Нагоя М.— № 61—159495; Заявл. 07.07.86; Оpubл. 21.01.88.
988. Заявка 63—44563 Япония, МКИ С 07 D 213/26, Н 01 В 1/12 / Танака М., Урано Ф., Накахата М., Нагоя М.— № 61—188184; Заявл. 11.08.86; Оpubл. 25.02.88.
989. Giorba V. T., Badilescu S., Meghea A. et al. // Rev. roum. chim.— 1984.— 29, № 11—12.— P. 817—822.
990. Заявка 63—44566 Япония, МКИ с 07 D 217/10, с 09 К 9/02 / Танака М., Урано Ф., Накахата М., Нагоя М.— № 61—188182; Заявл. 11.08.86 Оpubл. 25.02.88.
991. Заявка 3335589 ФРГ, МКИ С 07 D 217/10, С 07 Г 9/54 / Jowas F., Hocker J.— № Р 3335589.4; Заявл. 30.09.83; Оpubл. 18.04.85.
992. Володькин А. А., Ершов В. В. // Успехи химии.— 1988.— 57, № 4.— С. 595—624.
993. Hishmat O. H., Mabrouk S. S., Nasef A. M. M. et al. // Z. Naturforsch.— 1988.— 43b, № 3.— P. 343—346.
994. Acker D. S., Hertler W. R. // J. Amer. Chem. Soc.— 1962.— 84, № 15.— P. 3370—3376.
995. Roberts W. P., Elner C. L. // J. Org. Chem.— 1987.— 52, № 11.— P. 2297—2299.
996. Bryce M. R., Hammoud G. B., Weiler L. // Synt. Met.— 1985.— 11, № 4—5.— P. 305—306.
997. Becker J. Y., Bernstein J., Bittner S. et al. // J. Org. Chem.— 1988.— 53, № 8.— P. 1689—1694.
998. Заявка 63—139159 Япония, МКИ С 07 С 121/48 / Накахата Т., Накамура Т., Кикучи К., Сато Т.— № 61—284233; Заявл. 01.12.86; Оpubл. 10.06.88.
999. Пат. 4797184 США, МКИ С 25 В 3/02 / Nakamura T., Kikuchi K., Inagaki T.— № 140526; Заявл. 04.01.84; Оpubл. 10.01.89.
1000. Maxfield M.-R., Bloch A. N., Cowan D. O. // J. Org. Chem.— 1985.— 50, № 11.— P. 1789—1796.
1001. Mitsuhashi T., Goto M., Honda K. et al. // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1988.— 61, № 1.— P. 261—269.
1002. Yamaguchi S., Nagareda K., Hanafusa T. // Synt. Metals.— 1989.— 30, № 3.— P. 401—402.
1003. Yamaguchi S., Miyamoto K., Hanafusa T. // Ibid.— 1989.— 30, № 9.— P. 3036—3037.
1004. Funct. and Mater.— 1989.— 9, № 10.— P. 32—41.
1005. Rosenau B., Krieger C., Staab H. A. // Tetrahedron.— 1985.— 26, № 17.— P. 2081—2084.
1006. Yamaguchi S., Hanafusa T., Tanaka T. et al. // Ibid.— 1986.— 27, № 21.— P. 2411—2414.
1007. Aumuller A., Hunid S. // Liebigs Ann. Chem.— 1984.— № 3.— P. 618—621.
1008. Kini A., Mays M., Cowan D. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1985.— № 5.— P. 286—287.
1009. Miura Y., Torres E., Panetta C. A. // J. Org. Chem.— 1988.— 53, № 2.— P. 439—440.
1010. Заявка 63—104950 Япония, МКИ С 07 с 121/48, с 07 с 120/00 / Мукаи Т., Ямасита И., Судзуки Т.— № 61—249541; Заявл. 22.10.86; Оpubл. 10.05.88.
1011. Frank W., Gompper R. // Tetrahedron Lett.— 1987.— 28, № 27.— P. 3083—3086.
1012. Martin N., Behnisch R., Hanack M. // J. Org. Chem.— 1989.— 54, № 11.— P. 2563—2568.
1013. Maruama K., Imahori H., Nakagawa K., Tanaka N. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1989.— 62, № 5.— P. 1626—1634.
1014. Заявка 61—69870 Япония, МКИ С 09 в 6/00, с 43 к 9/02 / Ириэ М., Маэда С.— № 59—190965; Заявл. 12.09.84; Оpubл. 10.04.86.
1015. Kobayashi K. // Chem. Lett.— 1985.— № 10.— P. 1511—1512.
1016. Yanashita Y., Suzuki T., Mukai T., Saito G. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1985.— № 15.— P. 1044—1045.
1017. Yamashita A., Suzuki T., Saito G. // Chem. Lett.— 1985.— № 11.— P. 1759—1762.
1018. Заявка 64—68381 Япония, МКИ С 07 D 517/04, с 09 В 23/00 / Мукаи Т., Ямасита И., Судзуки Т.— № 62—223143; Заявл. 08.09.87; Оpubл. 14.03.89.
1019. Yamasita Y., Suzuki T., Saito G., Mukai T. // Techn. Rept ISSP.— 1986.— № 1657.— P. 9.

1020. Aumuller A., Hunig S. // Liebtgs Ann. Chem.— 1986.— № 1.— P. 165—176.  
 1021. Yamada M., Kamiyama S., Suzuki S. // Chem. Lett.— 1985.— № 10.— P. 1597—1600.  
 1022. Заявка 63—03656 Япония, МКИ с 07 С 121/70, с 07 с 121/75 / Ханабуса Ф., Ямагути Т., Миямото К.— № 62—34589; Заявл. 19.02.87; Оpubл. 23.08.88.  
 1023. Martin N., Hanack M. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1988.— № 23.— P. 1522—1524.  
 1024. Staab H. A., Hinz R. K. G., Kriegen C. // Chem. Ber.— 1983.— 116, № 8.— P. 2835—2847.

# ОПЕЧАТКИ

к ИНТ, сер. «Органическая химия», том 20(1)

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
22	6 снизу	аминамалононитрилы	аминамалононитрилы
47	8 сверху	(107) и пириндиндитион (256)	(109) и во втором — пириндиндитион (256)
76	6 снизу	на [431].	на (431) [422].

Зак. 5900

## СОДЕРЖАНИЕ

Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Литвинов В. П.  
Малононитрил. Часть I

1. Введение	3
2. Синтез, строение, свойства малононитрила	4
2.1. Физические и спектральные характеристики	4
2.2. Методы получения	6
2.3. Взаимодействие с простыми соединениями и функциональными производными	7
2.3.1. Галогенпроизводные	14
2.3.2. Аmino- и иминопредводные	19
2.3.3. Ариазомалононитрилы	32
2.3.4. Дицианометиллы	43
3. Алкил- и арил(гетарил) замещенные малононитрилы	52
3.1. Синтезы на основе галогенпредводных	52
3.1.1. Реакции с замыканием цикла	54
3.2. Другие реакции гетарилрования	58
3.3. Синтезы на основе реакции Михаэля	62
3.3.1. Синтезы на основе непередельных карбонильных соединений	65
3.4. Свойства алкил- и арилмалононитрилов	79
3.5. Ацилирование	86
4. Синтез и реакции илиденмалононитрилов	87
4.1. Взаимодействие с альдегидами	88
4.2. Реакции илиденмалононитрилов	110
4.2.1. Присоединение N-нуклеофилов	117
4.2.2. Присоединение C-нуклеофилов	122
4.3. Циклизация илиденмалононитрилов	156
4.3.1. Реакции илиденмалононитрилов с активной метиленовой группой	161
4.3.2. Галогенпредводные илиденмалононитрилов	164
4.4. Взаимодействие с функционально замещенными карбонильными соединениями	170
4.4.1. Взаимодействие с 1,2-окси-, аmino- и оксосоединениями	171
4.4.2. Взаимодействие с 1,3-предводными	176
4.4.3. Реакции 1,4- и 1,5-дикарбонильных соединений	187
4.4.4. Реакции Гевальда	190
4.5. Фульвены, хинодиметаны и родственные системы	194
Список использованных источников информации	205

УДК 547.461.3

Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Литвинов В. П.  
Малононитрил. Часть I. // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Органическая химия — 1991. — 20(1). — С. 1—239.

Обзор. Систематически изложены сведения по химии одного из самых эффективных синтонов — динитрила малоновой кислоты (малононитрила). Рассмотрены методы получения и свойства алкил-, арил-, гетарил-, илиденмалонитрила и других производных. Большое внимание уделено циклизации илиденмалононитрилов и взаимодействиям с функционально замещенными соединениями. Для основных типов веществ приведены методики синтеза и характерные физико-химические свойства. Табл. 48. Библ. 1024.

Технический редактор Г. И. Репкина

Корректор С. С. Тихонова

Сдано в набор 05.08.91

Подписано в печать 25.11.91

Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>

Бум. тип. № 2

Литературная гарнитура.

Высокая печать. Усл. печ. л. 15,0

Усл. кр.-отт. 15,19

Уч.-изд. л. 15,32

Тираж 760 экз.

Заказ 5900

Цена 4 р. 20 к.

Адрес редакции: 125219, Москва, А-219, ул. Усиевича, 20а. Тел. 152-59-81

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ

140010, Люберцы, 10, Московской обл., Октябрьский просп., 403