

4 р. 10 к.

Индекс 57059

ISSN 0137—0251 ИИТ. Органическая химия. Т. 20 (II). 1991. 1—124

РГАСНТИ 31.21.27

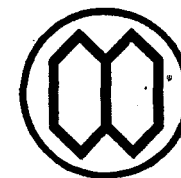
ISSN 0137—0251



# ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

ОРГАНИЧЕСКАЯ  
ХИМИЯ

Том 20 (II)



Москва 1991

ЕОЮЗНЫИ ИНСТИТУТ НАУЧНОИ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ  
(ВНИИТИ)

ИТОГИ НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Том 20

АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ  
И ПРИМЕНЕНИЯ  
ХИМИЧЕСКИХ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ РАСТЕНИЙ.  
МАЛОНОНИТРИЛ.  
ЧАСТЬ II

Серия издается с 1975 г.



МОСКВА 1991

1—6894

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. Брик, акад. М. Е. Вольпин, к. т. н. Г. И. Гладкова,  
к. х. н. Г. П. Гончарук (ученый секретарь редколлегии), акад. Н. С. Зефирин,  
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. Э. В. Семенова, к. х. н. Н. К. Соколкина,  
чл.-корр. АН СССР И. В. Торгов, к. х. н. И. Д. Цветкова,  
к. х. н. Л. М. Шулов

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

Рецензенты: проф., д. х. н. М. М. Краушкин, проф. д. х. н.  
Ю. И. Смушкевич

УДК 547.461.3

## МАЛОНОНИТРИЛ

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

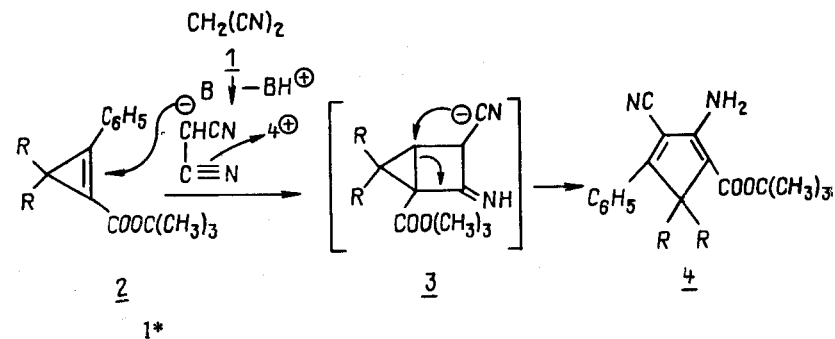
## 1. ВВЕДЕНИЕ

Многие простые производные малонитрила являются высоко реакционноспособными соединениями, значительно расширяющими его синтетические возможности. При этом основными направлениями их превращений являются синтезы карбо- и гетероциклических соединений. Учитывая обобщенные данные направления [1], ниже будут рассмотрены реакции рециклизации под действием малонитрила, а также химия его производных, таких как цианотио(селено)ацетамиды, алкокси-, алкилтио-, аминотиле́нмалонитрилы и некоторые их аналоги.

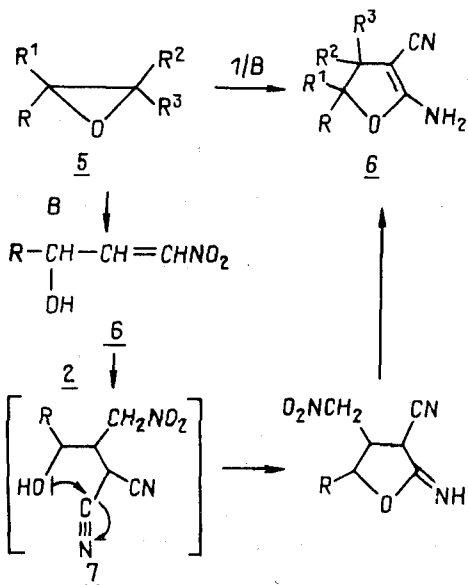
## 2. РЕЦИКЛИЗАЦИЯ КАРБО- И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Большое место в органической химии и, прежде всего, химии гетероциклических соединений принадлежит рециклизации циклов. В данном разделе рассматриваются лишь рециклизации с участием малонитрила и рециклизации соединений, содержащих фрагмент малонитрила или фрагменты, синтоном которых он является.

Установлена рециклизация циклопропенов (2) под действием аниона малонитрила (1) [2]. Предполагается, что реакция протекает через интермедиат (3) и приводит к получению аминитрилов циклопентадиенового ряда (4):



Достаточно широко изучена рециклизация оксиранов [3, 4], тиранов [3—5], азиридинов [5, 6]. Показано, что при рециклизации под действием малонитрила оксираны (5) образуют замещенные 2-амино-3-циано-4,5-дигидрофураны (6) [4, 7—13]:

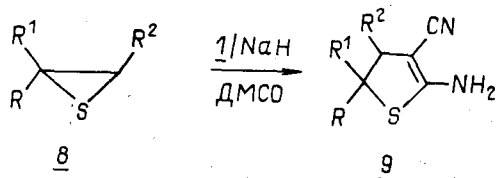


В случае нитропроизводных реакция протекает через нитроалкены (7), которые удалось изолировать и ввести в реакцию с малонитрилом.

Замещенные метоксиоксираны с малонитрилом образуют 2-амино-3-цианофураны [14].

Рециклизацией оксирана 5 ( $R=H$ ,  $R^1=CH_2Br$ ,  $R^2=R^3=CH_3$ ) и малонитрила получен иминоктон [15].

В аналогичную реакцию рециклизации вступают тираны (8) [4, 5, 13, 16—18]. При этом выделены 2-амино-3-циано-4,5-дигидротиофены 9:

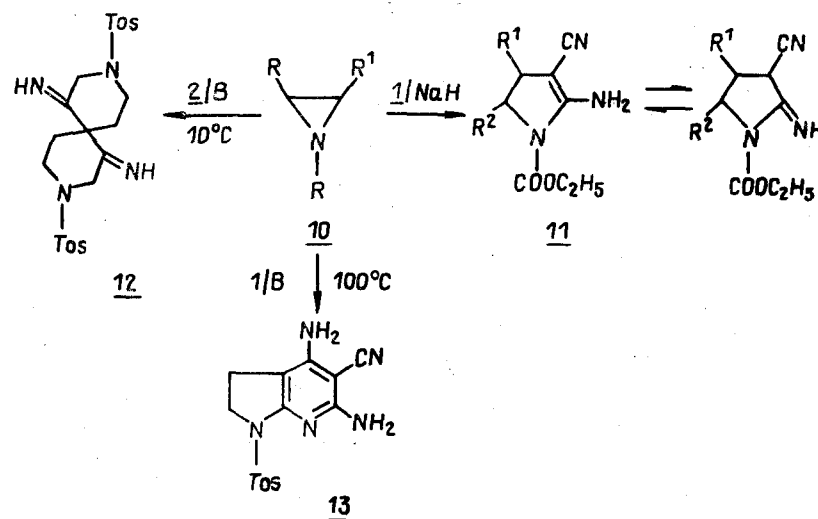


В случае тирана 8 ( $R=R^1=R^2=H$ ), а также его метил- ( $R=R^1=H$ ,  $R^2=CH_3$ ) и фенилзамещенных ( $R=R^1=H$ ,  $R^2=C_6H_5$ ) получены соответствующие дигидротиофены (9) с выходами 50—62%. При этом в первых двух случаях раскрытие цикла

происходит по правилу Красуского, а в последнем случае — против этого правила [5].

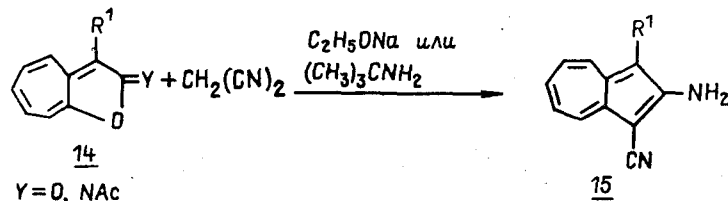
Реакция азиридинов (10) с малонитрилом под действием гидрида натрия приводит к 2-амино-3-циано-4,5-дигидропирролам (11) [4, 13, 19, 20]. На направление превращения оказывает существенное влияние соотношение реагентов. Так, при применении эквимольных количеств образуется ожидаемый дигидропиррол 11. В то же время двухкратный избыток азиридина направляет реакцию в сторону образования спиросоединения (12) [13].

Применение двухкратного избытка малонитрила и повышение температуры ведет к образованию 2,3-дигидропирроло-[2,3-*b*]пиридина (13) [13]:

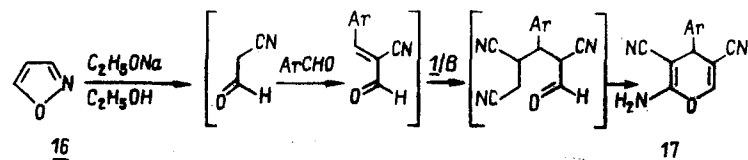


О рециклизации оксетанов — производных кетонов — говорилось выше [1, 21, 22].

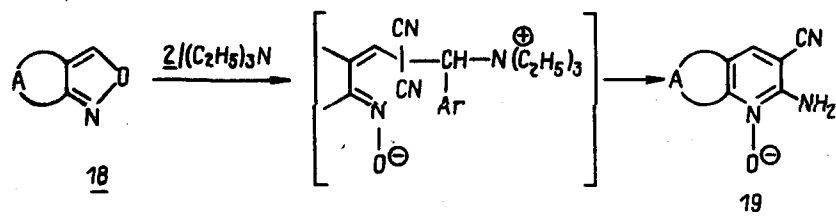
Некоторые лактоны или иминоктоны — производные 2Н-цикло[а]фуранов (14) — рециклизуются под действием метиленактивных нитрилов, в том числе малонитрила, в аминоазулены (15) [3, 23—26]:



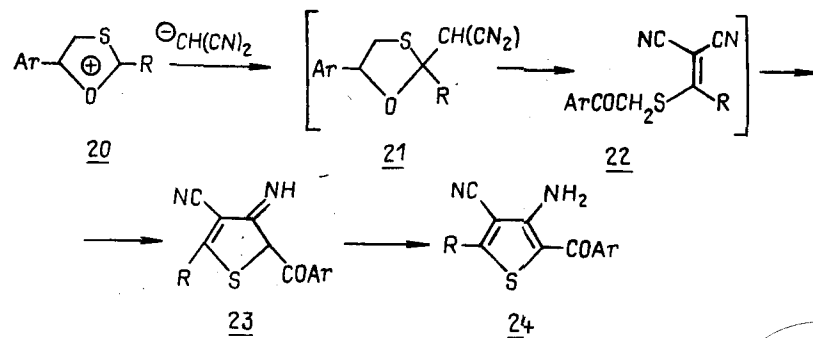
Изоксазолы (16) вступают во взаимодействие с малонитрилом и образуют замещенные 2-амино-3-цианопиридин-1-оксиды или 4Н-пиранов (17) [27—30]. Отмечается, что изоксазолы могут выступать в качестве скрытой формы 1,2-цианокарбонильных соединений. Так, незамещенный изоксазол 16 реагирует с альдегидами и малонитрилом [28]:



Конденсированные изоксазолы (18) дают 2-амино-3-цианопиридин-1-оксиды, аннелированные с другими ядрами (19) [27, 29]:

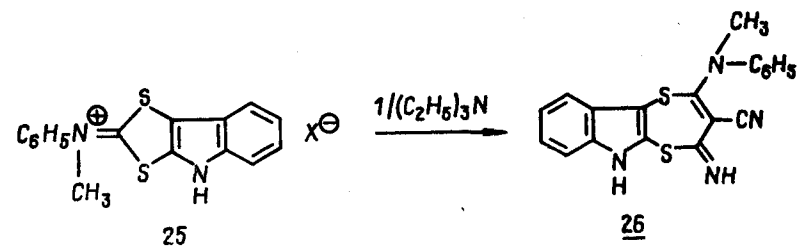


1,3-Оксатиолиевые соли (20) [3, 31—35], как и соли 1,3-оксатиолиден-2-иммония [36], рециклируются под действием аниона малонитрила по следующей схеме. Анион малонитрила атакует 2-положение 1,3-оксатиолия 20. Аддукт (21) раскрывает цикл по связи  $C^2-S^3$ . При этом возникает интермедиат со структурой (22), циклизующийся по реакции Торпа в имин (23), стабилизирующийся в виде 3-аминотиофена (24):



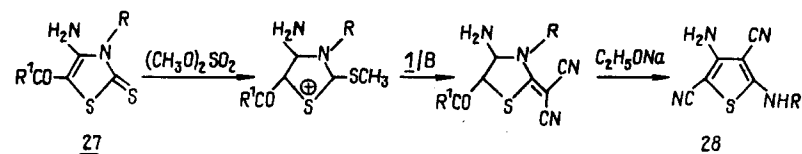
1,3-Дитиолиевые соли [37] и соли 1,3-дитиолиммония [38] раскрывают цикл в присутствии малонитрила в основной среде. Однако в случае соли 1,3-дитиоло[4,5-в]индол-2-аммония

(25) отмечено образование 2-имино-4-(N-метиланилино)-3-циано-2Н-1,4-дитиетено[2,3-в]индола (26) [38]:

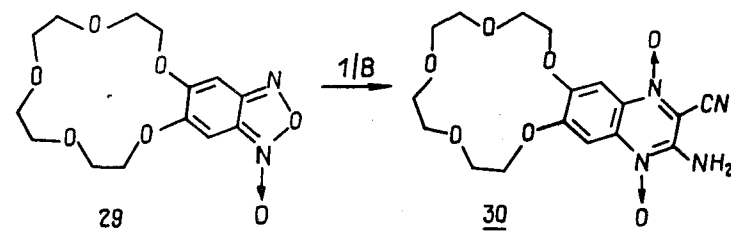


2-Имино-4-(N-метиланилино)-3-циано-2Н-1,4-дитиетено[2,3-в]индол 26 [38]. К суспензии 0,43 г (1 ммоль) соли 25 и 0,1 г малонитрила в 10 мл хлороформа прибавляют 0,15 мл (1 ммоль) триэтиламина. При этом цвет раствора из красного быстро переходит в интенсивно желтый. Реакционную массу кипятят 10 мин, разбавляют петролевым эфиром, сушат. Получают 0,3 г (80%) продукта с т. пл. 236—242°С (из смеси хлороформа и петролевого эфира).

По полученным данным 4-ацетилзоксазол с малонитрилом рециклизуется в 2-дицианометил-3-цианопиридин [39]. В то же время 5-ацетил-4-метилзоксазол образует 1-амино-4-ацетил-3-метил-2,5,5-трициано-1,3-циклопентадиен [39]. На основе 4-аминотиазолин-2-тионов (27) получены 2,4-диамино-3,5-дицианотиофены (28) [40]:



Бензофуороксан-1-оксиды с малонитрилом образуют замещенные 2-амино-3-цианохиноксалин-1-оксиды [41—44]. В качестве примера можно привести синтез 2'-амино-3'-циано-2,3-дидегидрохиноксалино-[6',7':2,3]-15-краун-5-1',4'-диооксида (30) из 2,3-дидегидро-(2,1,3-бензоксадиазоло)[5',6':2,3]-15-краун-5-1'-оксида (29) [44]:

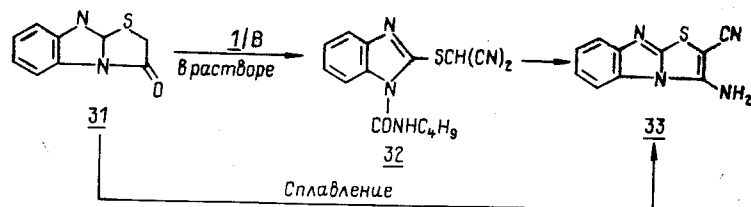


2'-Амино-3'-циано-2,3-дидегидрохиноксалино[6',7':2,3]-15-краун - 5-1',4'-диоксид 30 [44]. В 50 мл диметилформамида растворяют 1,6 г (5 ммоль) кристаллического 29, 0,33 г (5 ммоль) малонитрила и прибавляют 0,12 г триэтиламина. Смесь перемешивают 10 ч при 70°С, охлаждают и выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из ацетона. Получают 26% продукта с т. пл. 268—271°С.

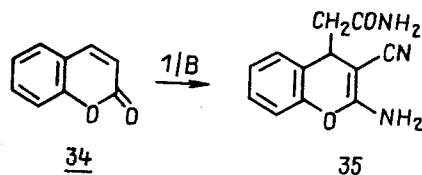
Замещенные перхлораты 1,2,4-дитиазолия рециклируются с малонитрилом с образованием пиримидин-4(3Н)тионов [45]. В случае 6,6'-((1,2,4-дитиазолидин-3,5-илиден)бис-2,4-циклогексадиен-1-она реакция протекает глубже — с замыканием пиримидинового и пиранового ядер [46].

В реакцию рециклизации с малонитрилом вступают также 2,3-дигидробензилидазо[1,2-*d*][1,2,4]тиадиазолы (31) и 3Н-бензоимидазо[2,1-*c*][1,2,4]тиадиазолы [47, 48]. Показано, что в растворе образуется продукт раскрытия 1,2,4-тиадиазолиевого цикла с малонитрилом (32), который циклизуется в 3-амино-2-цианобензимидазо[2,1-*a*][1,3]тиазол (33). Кроме того, конечный продукт 33 получают одностадийным синтезом — сплавлением реагентов 1 и 31 [48].

Соли пиридо[3,2-*a*][1,3,4]оксадиазолия [49] и 1,3,4-тиадиазоло[3,2-*c*]хиназолия [50] с малонитрилом в результате рециклизации образуют аминокянопиразолы, конденсированные с пиридином и хиназолином:

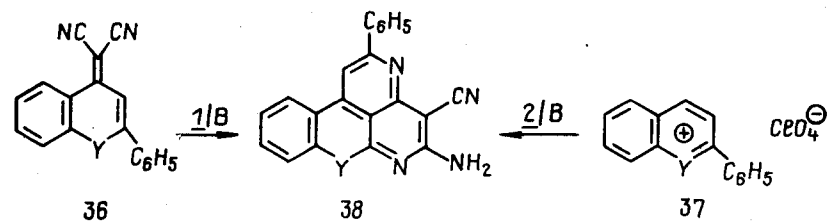


Замещенные пиранов, конденсированных с ним систем, соли пирилия, тиопирилия легко рециклируются под действием малонитрила в присутствии оснований. Так, кумарин (34) реагирует с малонитрилом с образованием амида (2-амино-3-циано-4Н-1-бензопиран-4-ил)уксусной кислоты (35) [51]:

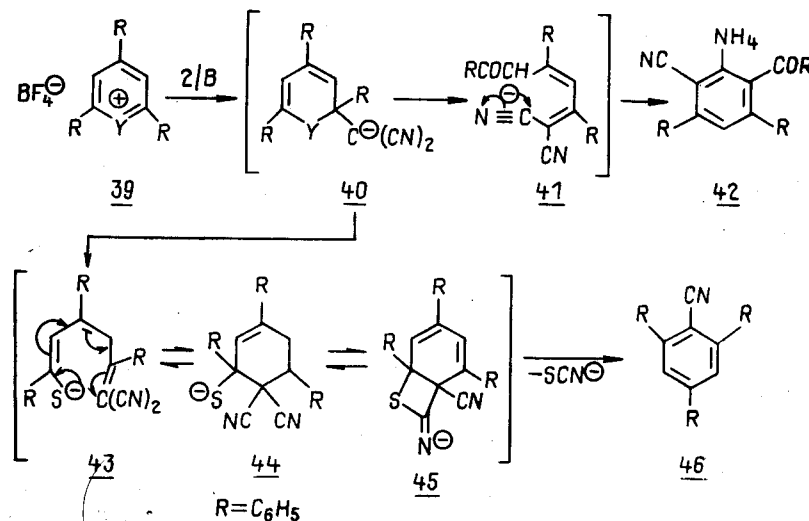


Оказывается, что илиденмалонитрилы, производные 4Н-бензо[*a*]пирана и тиопирана (36), а также перхлораты бензо-

[*a*]пирилия и тиопирилия (37) вступают в сложную реакцию рециклизации с образованием конденсированных систем (38) [52]:

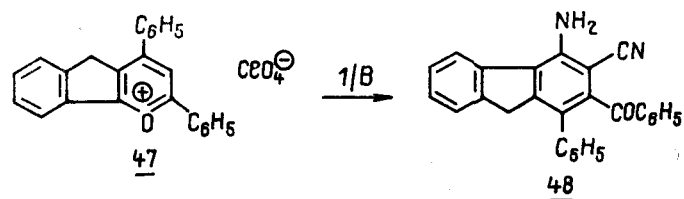


Соли пирилия [53—58] и тиопирилия [58, 59] с малонитрилом в присутствии сильных оснований образуют с высокими выходами замещенные бензонитрилы. Так, борфторид 2,4,6-трифенилпирилия (39) через интермедиаты (40), (41) дает 2-бензоил-3,5-дифенил-6-цианоанилин (42) [55]. Соли тиопирилия 39 (*Y*=S) реагируют с элиминированием роданидиона [58], по-видимому, по схеме, включающей образование интермедиатов (43), (44), (45). 2,4,6-Трифенилбензонитрил (46) получен этим методом с 72%-ным выходом:

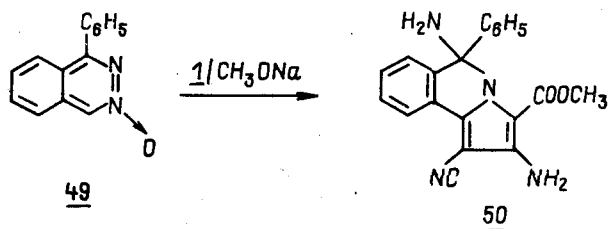


Аналогично рециклируются с малонитрилом соли бензо[*c*]пирилия [60]. Реакция протекает по типу ANRORC. Перхлорат 2,4-дифенил-5Н-индено[2,1-*a*]пирилия (47) (следует обратить внимание на то, что это [*a*]-конденсированная система) с малонит-

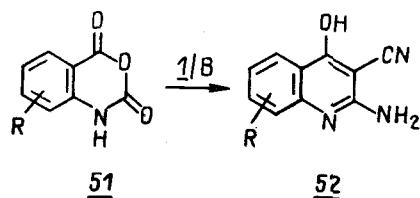
рилом образует 4-амино-2-бензоил-1-фенил-3-цианофлуорен (48) [61]:



Рециклизацией 1-фенилфалазин-3-оксида (49) с малонитрилом получен пирроло[2,1-а]изоиндол (50) [62]:

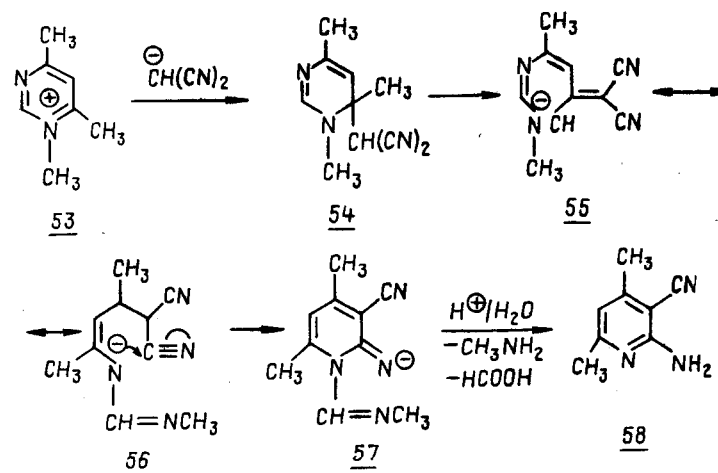


Изатовый ангидрид и его замещенные (51) реагируют с малонитрилом с образованием 2-амино-4-окси-3-цианохинолинов (52) [63—66]:

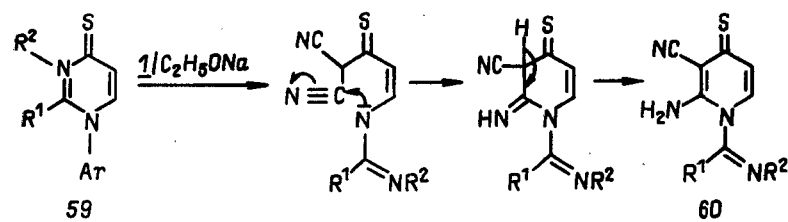


Хорошо изучена рециклизация пиримидинов с малонитрилом [67—79]. Первой стадией процесса является атака анионом малонитрила в положении 4(6) пиримидинового ядра (53) с образованием аддукта (54). Затем следует раскрытие пиримидина по связи N<sup>3</sup>—C<sup>4</sup> ядра. Благодаря наличию реакционных центров (нуклеофильного на атоме N<sup>1</sup> и электрофильного на атоме C нитрильной группы) у интермедиата (55) ↔ (56) происходит замыкание ядра пиридина (57) и стабилизация в форме аминопиридина (58). В ходе процесса наблюдается гидролитическое отщепление аминотилевого фрагмента (метиламина, муравьиной кислоты). Рассматриваемую реакцию можно отнести к типу S<sub>N</sub>(ANRORC). Предложена сле-

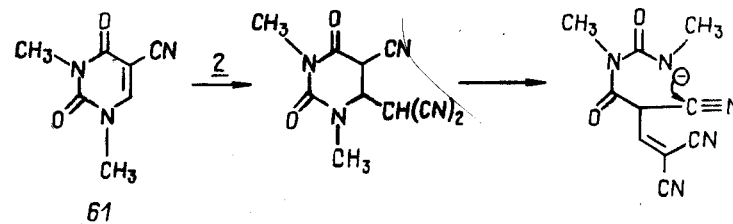
дующая схема процесса для рециклизации пиримидиниевых солей 53 [68]. По-видимому, рециклизация пиримидиниевых солей протекает легче, чем свободных пиримидинов:

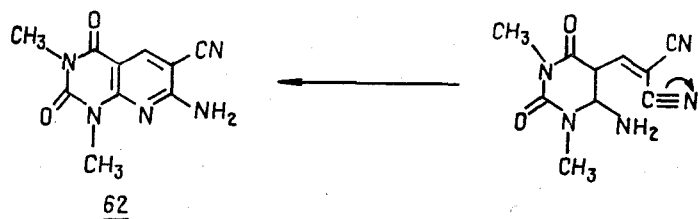


В случае 4(1H)-пиримидинтиона (59) получен 4(1H)-пиридинтион (60) [71]:



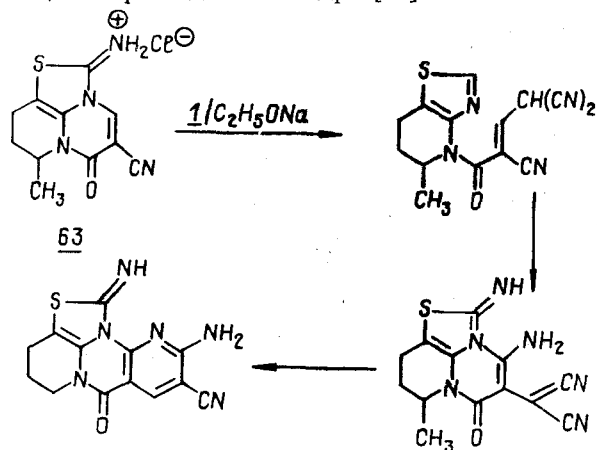
Аналогично трансформируются 2(1H)-пиримидиноны [72], конденсированные пиримидины, как хиразолины [73], 1H-пиразоло[3,4-*d*]пиримидины [74], пиридо[2,3-*d*]пиримидины [75] и их 3-оксиды [76], 5-циано-1,3-диметилурацил (61) [77, 78]:



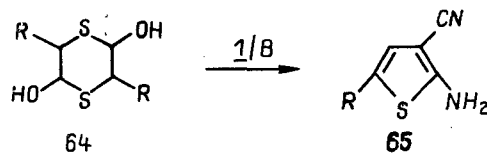


7-Амино-1,3-диметил-6-циано-2,3-дигидропиридино [2,3-*d*] пиримидин - 2,4(1H,3H)-дион (62) [78]. К свежеприготовленному из 460 мг натрия в 60 мл этанола раствору прибавляют 1,65 г (10 ммоль) 5-циано-1,3-диметилурацила 61 и 66 мг (10 ммоль) малононитрила и смесь кипятят 20 мин. После охлаждения до комнатной температуры выделившийся продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси диметилформамида и спирта. Получают 2,08 г (90%) продукта с т. пл. 352—353° С.

Описана рециклизация 1-тиа-2а,5а-диазацинафта (63), затрагивающая пиримидиновое ядро [79]:

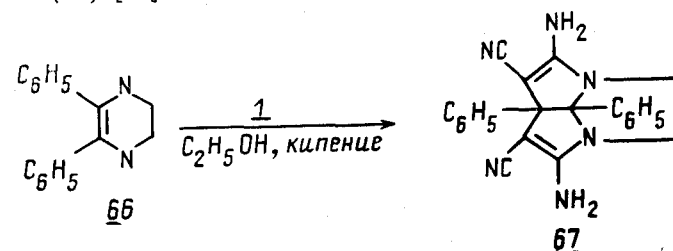


Родственные реакции Гевальда взаимодействия 2,5-диокси-1,4-дитиана (64) с малононитрилом приводит к 2-амино-3-цианотиофенам (65) [31, 80]. По существу, 1,4-дитианы выступают в качестве скрытых тиольной и карбонильной функций, хотя, безусловно, здесь речь идет о трансформации 1,4-дитианов в тиофены:

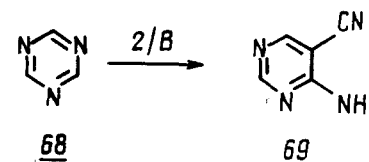


Неожиданно взаимодействие 2,3-дифенил-5,6-дигидропиразина (66) с малононитрилом приводит к образованию 2,6-диами-

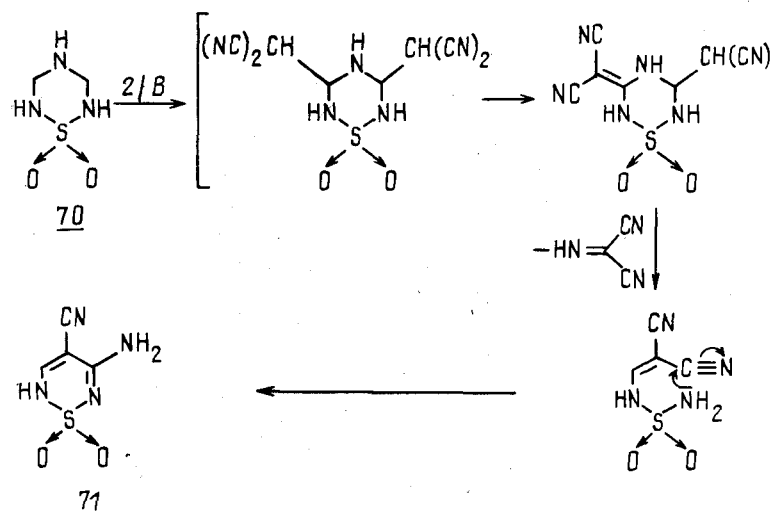
но-3,5-дициано-4,10-дифенил - 1,7-дiazатрицикло[5.2.1.0<sup>4,10</sup>]дека-2,5-диена (67) [81]:



Известна также рециклизация с малононитрилом солей 1,3,5-оксадиазиния [82]. По своему характеру трансформация 1,3,5-триазинов (68) под действием аниона малононитрила [83, 84] в 4-амино-5-цианопиримидины (69) напоминает рециклизацию пиримидинов в пиридины:

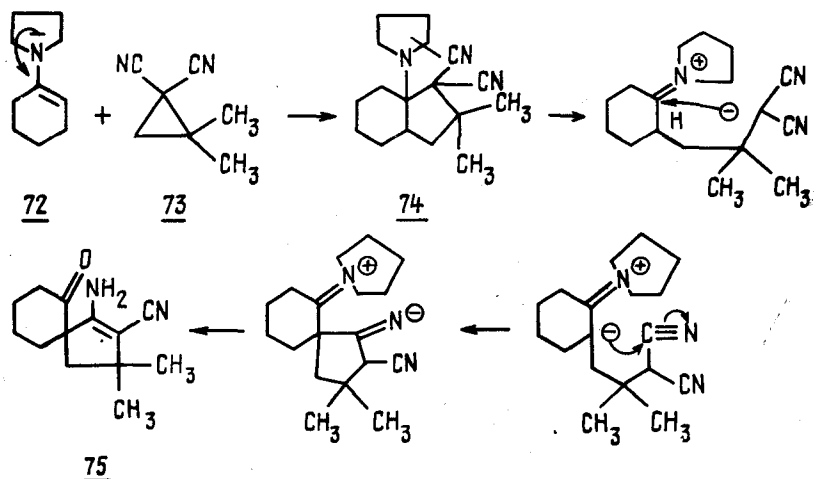


К рассматриваемым реакциям следует отнести рециклизацию 4Н-1,2,4,6-тиатриазин-1,1-диоксида (70) в 3-амино-4-циано-1,2,6-тиадиазин-1,1-диоксид (71) [85]:

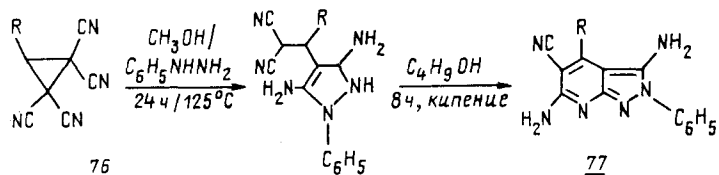


Широкое применение находят реакции трансформации соединений, содержащих фрагмент малононитрила или его модифицированный фрагмент. Так, описано циклоприсоединение енаминов

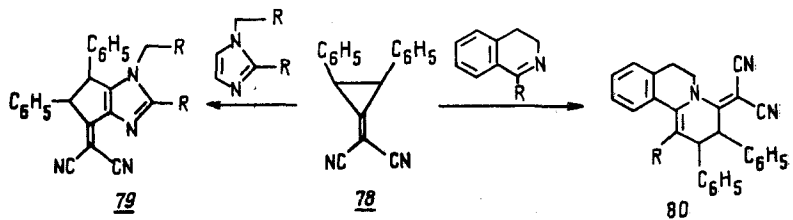
(72) к активированным циклопропанам типа (73), приводящее к 1-амино-2-циано-3,3-диметилспиро-4,5-децено-1-ону-6 (75) [86]. Выделен продукт (74):



Синтез 2Н-пиразоло[3,4-в]пиридинов (77) осуществлен реакцией тетрацианоциклопропана (76) с фенилгидразином [87]:

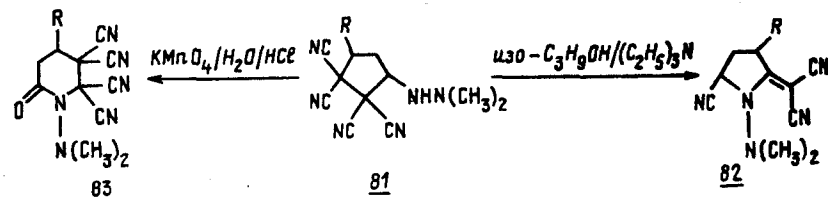


1,2-Дифенил-3-дицианометил-1-циклопропен (78) рециклизуется с гетероциклами, содержащими азометиновый фрагмент, в циклопентаимидазолы (79) [88], а с 3,4-дигидроизохинолинами — в 2,3-дифенил-4-дицианометил-4Н-2,3,6,7-тетрагидропиридо[2,1-а]изохинолины (80) [89]:

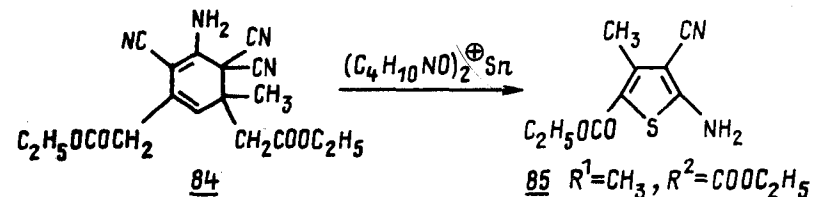


Установлено, что в зависимости от условий 1-(2,2-диметилгидразино)-2,2,3,3-тетрацианоциклопентаны (81) превращают-

ся в 2-дицианометилпирролидины (82) [90] или пиридины (83) [91]:



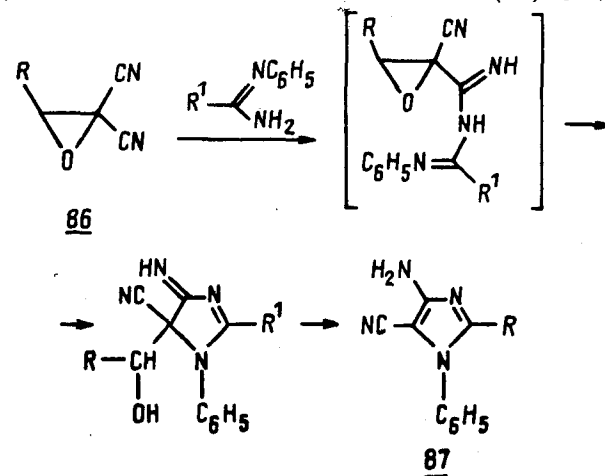
Показано, что 1-амино-3,5-ди(этоксикарбонилметил)-5-метил-2,6,6-трициано-1,3-циклогексадиен (84), являющийся димером этилового эфира 4,4-дициано-3-метил-3-бутеновой кислоты, получаемый реакцией ацетоуксусного эфира с малонитрилом, рециклизуется с полисульфидом морфолина в 2-амино-4-метил-3-циано-5-этоксикарбонилтиофен (85) (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) [92]:



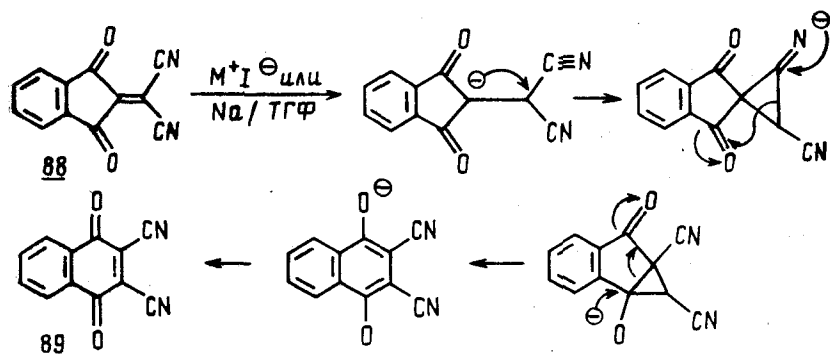
Рециклизация 1-амино-2,6,6-трициано-1,3-циклогексадиенов в 4,6-диарил-2-дицианометил-3-циано-1,2-дигидропиридины или соответствующие пиридины рассмотрена в работах [1, 93—96].

Производные тропонов с малонитрилом образуют 2-амино-3-цианохинолины [23, 97].

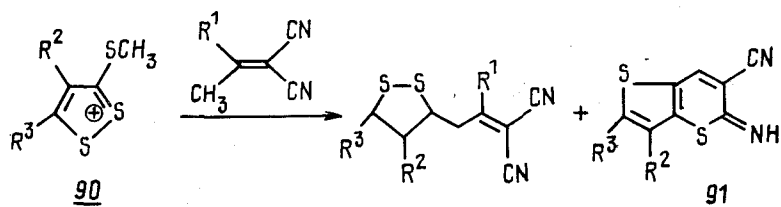
2,2-Дицианооксираны (86) трансформируются в присутствии амидинов в 4-амино-5-цианоимидазолы (87) [98, 99]:



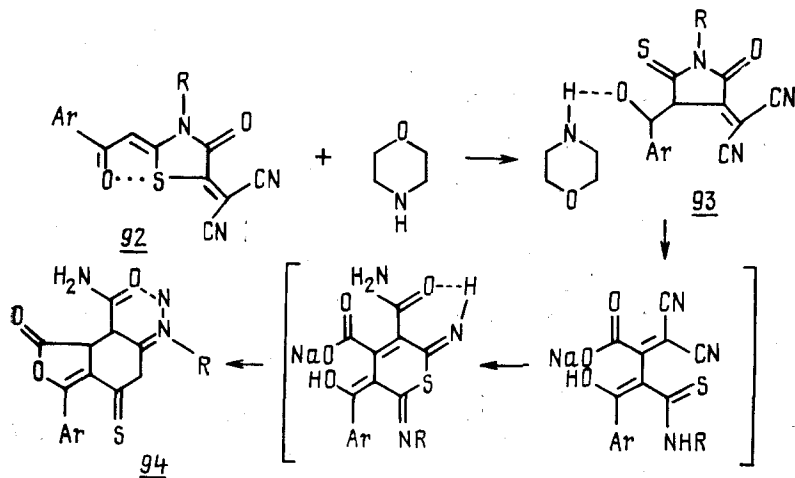
Предложена схема превращения 2-дицианометилена-1,3-индандиона (88) в 2,3-дициано-1,4-нафтохинон (89), включающая циклопропановые интермедиаты [100]:



Иодиды 3-метилтио-1,2-дителия (90) с илденмалонитрилами рециклизуются в 2-имино-3-цианотиено [3,2-*в*]тиопираны (91) [101]:



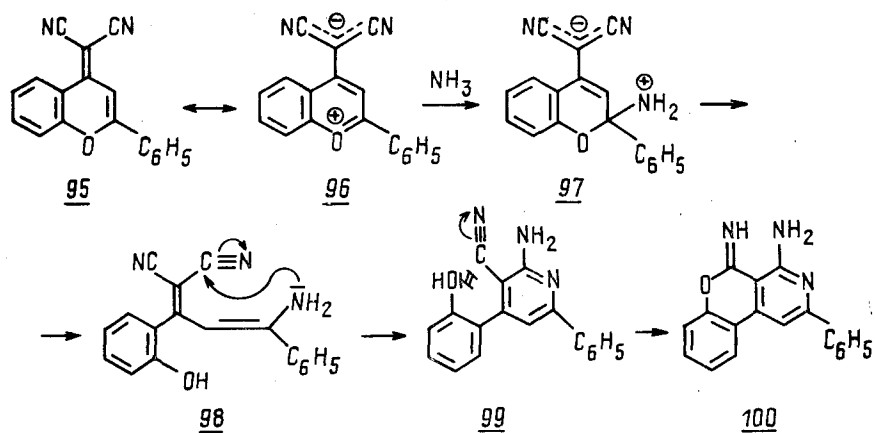
Дицианометиленпроизводные 4-тиазолидинона (92) с морфолином образуют комплекс (93), кислотный гидролиз которого ведет к трансформации тиазолидинового ядра в фуро[3,4-*с*]пиримидиновую систему (94) [102]:



3,5-Дифенил-6-имино-7-карбамоил-1-оксо-4-тиоксо-1,4,5,6-тетрагидрофу-ро[3,4-*с*]пиримидин 94 ( $R = Ar = C_6H_5$ ) [102]. Смесь 1 г (0,03 моль) 5-дицианометилена-4-тиазолидинона 92 ( $R = Ar = C_6H_5$ ) и 2 мл морфолина кипятят 1 мин в 20 мл этанола. К образовавшемуся глубоко-красному раствору прибавляют 10 мл 5%-ного раствора едкого натра при комнатной температуре. Через 30 мин светло-желтый раствор подкисляют до pH 3. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 80% продукта с т. пл. 360°С в виде оранжево-красных игл.

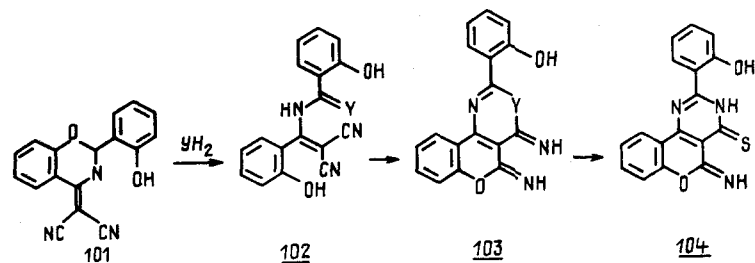
Рециклизация пятичленных гетероциклических соединений рассмотрена в обзоре [103].

Изучена трансформация пиранового цикла замещенных 4-пиранилиденмалонитрилов и их конденсированных систем [104—108]. Так, взаимодействие 4-дицианометилена-2-фенил-4Н-1-бензопирана (95) с нуклеофильными реагентами, в частности аммиаком, можно представить следующей схемой. Молекула аммиака атакует, по-видимому, положение 2 резонансной структуры (96). Аддукт (97) раскрывает пирановый цикл. При этом возникает структура 1,5-аминонитрила (98) и имеет место замыкание пиридинового кольца. В результате такого взаимодействия образуется интермедиат (99) со структурой 1,5-оксинитрила, что благоприятствует замыканию пиранового кольца и образованию 4-амино-5Н-пиридо[3,4-*с*]кумарин-4-имина (100) [108]:



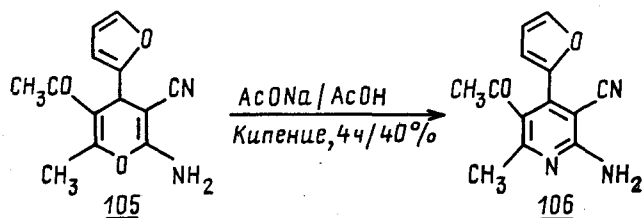
Аналогично рециклизуется 4-дицианометилена-2-(2-оксифенил)-4Н-1,3-бензоксазин (101) при действии различных нуклеофилов [109]. Интермедиаты (102) образуют гетероцикличес-

кие системы (103), которые могут претерпевать трансформацию подобно перегруппировке Димрота:



5-Имино-2-(2-оксифенил)-4-тиоксо-3,4-дигидро-5Н-1 - бензопиранс[4,3-*d*]-пиримидин (104) [109]. К суспензии 0,5 г (1,7 ммоль) илденпроизводного 101 в 10 мл абсолютного метанола прибавляют 0,5 мл триэтиламина. Смесь насыщают высушенным над безводным хлоридом кальция (II) сероводородом и оставляют на ночь. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Получают 0,43 г (79%) продукта с т. пл. 283—285° С (из метилцеллозольва) в виде оранжевых кристаллов.

2-Амино-3-циано-4Н-пираны и конденсированные с ними гетероциклы рециклизуются при нагревании в спирте в соответствующие 2-амино- или 2-оксипиридины [110—114]. В большинстве исследованных примеров пираны образуют 2-аминопиридины, а бензопираны и другие конденсированные системы — аннелированные 2-пиридоны. Так, 2-амино-5-ацетил-6-метил-4-(2-фурил)-3-циано-4Н-пиран (105) при нагревании в присутствии ацетата аммония дает 2-амино-5-ацетил-6-метил-4-(2-фурил)-3-цианопиридин (106) [112]:

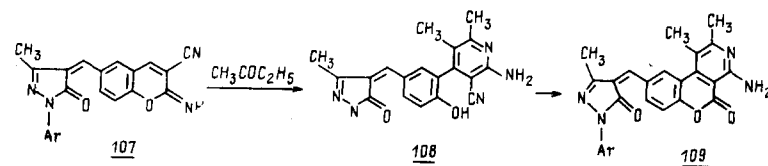


2-Амино-5-ацетил-6-метил-4-(2-фурил)-3-цианопиридин 106 [112]. Смесь 0,74 г 2-амино-6-метил-4-(2-фурил)-3-циано-5-этоксикарбонил-4Н-пирана 105 и 0,92 г ацетата аммония в 15 мл ледяной уксусной кислоты кипятят 4 ч, затем оставляют стоять при комнатной температуре 12 ч и выливают в 50 мл воды со льдом. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этанола. Получают 0,3 г (40%) продукта с т. пл. 238—239° С.

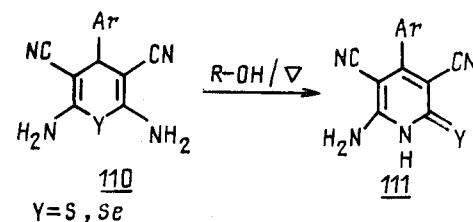
Отмечено, что конденсация 2-формилдимедона приводит к образованию смеси 2-аминопирана и 2-пиридона. По-видимому,

последний является продуктом рециклизации 2-амино-4Н-пирана в условиях реакции [1, 115, 116].

При трансформации кумаринимина (107) под действием метилэтилкетона получают 2-аминопиридины (108) и 3-аминопиридо[3,4-*c*]-кумарины (109) [113]:



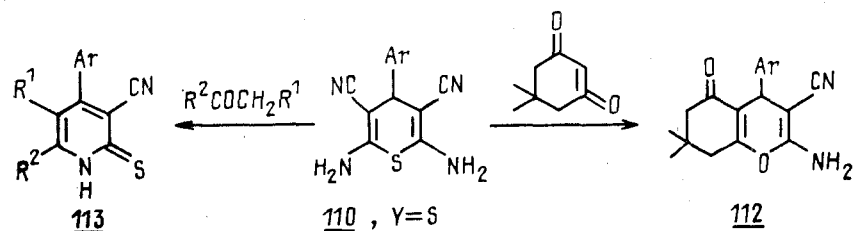
Образованные взаимодействием арилиденмалонитрилов с цианотио(селено)ацетамидами, арилиденцианотио(селено)ацетамидов с малонитрилом или одностадийным синтезом ароматических альдегидов, малонитрила и цианотио(селено)ацетамидов 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тио- или селенопираны (110) легко рециклизуются в 6-амино-4-арил-3,5-дициано-2(1Н)-пиридинтионы [117—122] и селеноны (111) [117, 123—126]. Именно по этой причине первоначально были выделены не тио- и селенопираны 110, а продукты их трансформации — указанные пиридинтионы и селеноны 111:



Можно отметить, что процесс получения тио- и селенопиранов 110 протекает в кинетически контролируемых условиях, а пиридинтионов и селенонов 111 — в термодинамически контролируемых условиях. В ряде работ [118, 127—129] приводятся ошибочные данные о строении рассматриваемых тиопиранов 110 ( $Y=S$ ) и пиридинтионов 111 ( $Y=S$ ) [117]. Так, тионам 111 ( $Y=S$ ,  $Ar=4-ClC_6H_4$  и  $4-CH_3OC_6H_4$ ) приписано строение соответствующих тиопиранов 110 ( $Y=S$ ,  $Ar=4-ClC_6H_4$  и  $4-CH_3OC_6H_4$ ) [118, 127]. Ошибочными являются структуры 2-амино-5-ацетил-6-метил-4-(4-метоксифенил)-3-циано-4Н-тиопирана и 2,4-диамино-3-(2-фурил)метил-5-циано-3,6-дигидропиридин-6-тиона, приведенные соответственно в работах [128] и [129]. Нуждаются в уточнении и другие данные работ этих исследователей.

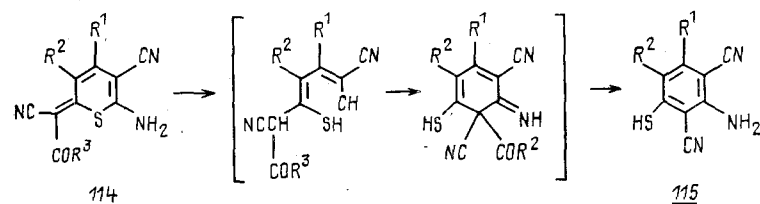
Показано, что тиопираны 110 ( $Y=S$ ) трансформируются в присутствии карбонильных соединений либо в 2-амино-3-циано-

4Н-пираны (**112**) под действием димедона, либо в 2(1Н)-пиридинтионы (**113**) под действием кетонов [130]:

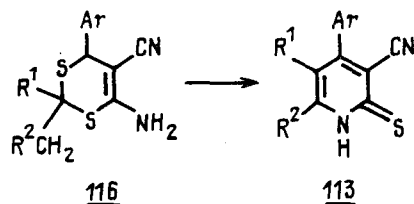


Аналогично рециклизуются замещенные 6-амино-2-арил-имино-2Н-пираны и конденсированные с ними системы [131—133].

Илиденпроизводные 2-амино-3-циано-2Н-тиопирана (**114**), получаемые из солей тиопирилия, рециклизованы в 3-меркапто-2,6-дицианоанилины (**115**), что напоминает превращение солей пирилия под действием нуклеофилов [134]:



4-Амино-6-арил-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексены (**116**) под действием оснований или термически легко рециклизуются в 3-циано-2(1Н)-пиридинтионы **113** [117, 135—141]:



Рециклизацию 1,3-дитиа-4-циклогексенов **116** проводят при нагревании их в диметилформамиде или метаноле при комнатной температуре в присутствии диэтиламина или морфолина. Формально рециклизация сопровождается элиминированием сероводорода и двух атомов водорода. Характер превращения определяется строением 1,3-дитиа-4-циклогексенов **116**. Эти закономерности имеют следующие обоснования. Наиболее устойчивой конформацией для производных 1,3-дитианов является форма кресла. Учитывая исключительно высокую интенсивность полосы поглощения нитрильной группы и ее положе-

ние (2187—2194 см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах, можно говорить о высокой степени сопряжения нитрильной и аминогрупп и, следовательно, о достаточно жесткой системе атомов, связанных с двойной связью С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup>. Кроме того, в рассматриваемой системе наблюдается эффект «зацепления». Это, в частности, относится к тому, что отсутствует свободное вращение ароматического ядра вокруг связи, соединяющей его с атомом углерода С<sup>6</sup> 1,3-дитиа-4-циклогексена **116**. Об этом также свидетельствует тот факт, что в спектрах ПМР 2,2-диметил-1,3-дитиа-4-циклогексенов **116** (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H) присутствует один синглет протона гетероциклического кольца, а в 2-метил-2-этил-1,3-дитиа-4-циклогексенах **116** (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>) — по паре одиночных сигналов протона С<sup>6</sup>Н гетероцикла. Причем форма с «экваториальным» расположением этильной группы является более предпочтительной. По данным спектров ПМР содержание указанной формы в 3—4 раза выше, чем соединения с «аксиальным» расположением этила.

Таким образом, остается возможность существования изомеров только за счет аксиального и экваториального расположений заместителя в положении 2 гетероцикла.

С целью подтверждения выдвинутых предположений и направления циклоэлиминирования производных 1,3-дитиана **116** проведено рентгеноструктурное исследование 4-амино-6-фенил-5-циано-2-циклогексанспиро-1,3-дитиа-4-циклогексена **116** (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>1</sup>-R<sup>2</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>) [140]. Показано, что в центральном 6-членном гетероцикле атомы S<sup>1</sup>-С<sup>2</sup> выходят из плоскости четырех остальных его атомов, т. е. гетероцикл имеет конформацию деформированного полукресла, которую можно рассматривать как промежуточную между креслом и твист-ванной. Если расстояние S<sup>1</sup>-С<sup>6</sup> очень близко к стандартному значению, то расстояние S<sup>1</sup>-С<sup>2</sup> меньше, а S<sup>3</sup>-С<sup>2</sup> больше стандартного значения связи S—Csp<sup>3</sup>. Фрагмент молекулы, включающий двойную связь С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup> и прилегающие атомы, является копланарным. Координационная плоскость плоскотригонального атома азота аминогруппы почти копланарна плоской части гетероцикла S<sup>3</sup>-С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup>-С<sup>6</sup>, что благоприятно для р,π-взаимодействия N—С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup>. Кроме того, длина связей N—С<sup>4</sup> уменьшена, С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup> увеличена, а С<sup>5</sup>-С (углерод группы CN) также уменьшена по сравнению с соответствующими значениями стандартных связей. Таким образом, в цепочке атомов N—С<sup>4</sup>=С<sup>5</sup>-С=N имеется отчетливое сопряжение.

На основании изложенных данных можно сделать вывод о том, что в 1,3-дитиа-4-циклогексенах **116** существует внутримолекулярная конформационно жесткая система. Вследствие этого в соединениях **116** при подведении энергии извне происходит разрыв связей S<sup>1</sup>-С<sup>6</sup> и S<sup>3</sup>-С<sup>2</sup>, в результате чего образуются циклогексантион и арилиденцианотиоацетамиды. В случае 4-амино-6-фенил-2-циклогексанспиро-5-циано-1,3-дитиа-4-цикло-

гексена 116 ( $\text{Ar}=\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{R}^1-\text{R}^2=(\text{CH}_2)_4$ ) образуется бензилиденцианотиоацетамид. Из продуктов термоллиза выделен циклогексантцион [117, 142]. Бензилиденцианотиоацетамид из реакционной смеси извлечь не удалось, по-видимому, вследствие его димеризации. В то же время, о факте его образования свидетельствует получение 1-(4-фенил-2-тиазолил)-2-фенил-1-цианоэтилена при добавлении к реакционной смеси фенацилбромида [137].

Реакцию можно осуществлять без выделения 1,3-дитиа-4-циклогексенов 116. Следует также отметить, что в случае 3-фтор- и 4-фторбензилиденмалонитрилов и бутан-2,2-дитиола получить соответствующие 1,3-дитиа-4-циклогексены нельзя вследствие их дальнейшего превращения в пиридин-2(1H)-тионы. В указанных условиях при нагревании в ДМФА из 2,2-диметил-4-амино-6-арил-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексенов 116 ( $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ) образуются только 4-арил-5-метил-3-цианопиридин-2(1H)-тионы 113 ( $\text{R}^1=\text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ), а из бутан-2,2-дитиола образуется смесь 4-арил-5,6-диметил-3-циано-113 ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_3$ ) и 4-арил-5-этил-3-цианопиридин-2(1H)-тионов 113 ( $\text{R}^1=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ), как и для 2-фурфуриденмалонитрила. Проведение процесса в метиловом спирте при комнатной температуре протекает по более термодинамически выгодному пути и приводит к образованию только наиболее замещенного изомера, т. е. реакция имеет преимущественное направление по метиленовой, а не метильной группе. При этом не обнаружено даже следов изомерных пиридин-2(1H)-тионов. Можно было предположить, что последующие стадии рециклизации включают в себя взаимодействие генерируемых циклоалкантационов и арилиденцианотиоацетамидов с образованием аддукта Михаэля, элиминирование сероводорода и дегидрирование.

**4-Арил-3-цианопиридин-2(1H)-тионы 113** [138]. Смесь 10 ммоль 4-амино-6-арил-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексена 116 в 20 мл диметилформамида нагревают 1—1,5 ч при 140—150°С, затем охлаждают, разбавляют 5 мл этанола и подкисляют 2—3 мл 10%-ной соляной кислоты. Выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Синтезированные тионы приведены в табл. 1.

Таблица 1

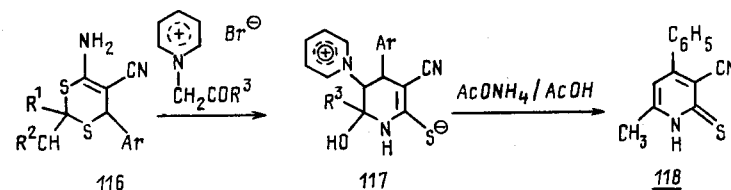
4-Арил-3-цианопиридин-2(1H)-тионы (113) [138]

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Ar	Выход, %	Т. пл., °С
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59 (78)	276—278
H	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68 (84)	267—268
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77 (83)	268
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	72 (83)	268—270
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44 (92)	274—275

**2,6-Диамино-3,5-дициано-4-(3-пиридинил)-4H-селенопирин 110** ( $\text{Ar}=\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $\text{Y}=\text{Se}$ ) [124]. К 1,55 г (0,01 моль) 1,1-дициано-2-(3-пиридинил)-этилена под аргоном прибавляют нагретый до 40°С раствор 1,47 г (0,01 моль) цианоселеноацетамида в 15 мл абсолютного этанола и затем 0,4 мл 4-метилморфолина. Смесь перемешивают и через 5 мин выделившийся красный осадок отфильтровывают. Получают 2,55 г (85%) продукта с т. пл. 151—153°С (разл.).

**6-Амино-4-(3-пиридинил)-3,5-дициано-2(1H)-пиридинселенон 111** ( $\text{Y}=\text{Se}$ ,  $\text{Ar}=\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) [124]. Смесь 0,01 моль 4H-селенопирин 110 ( $\text{Ar}=\text{3-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ,  $\text{Y}=\text{Se}$ ), 20 мл спирта и 0,5 мл 1-метилморфолина под аргоном нагревают 10 мин при кипении. Смесь подкисляют 10%-ной соляной кислотой. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, гексаном и перекристаллизовывают из пиридина. Получают 65% продукта с т. пл. 180°С (разл.).

**4-Амино-6-арил-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексены 116** рециклизуются в 3-цианопиридин-2(1H)-тионы также под действием солей пиридиния. Показано, что промежуточными продуктами реакции являются бетаины (117), которые выделены и переведены в соответствующие тионы. Таким путем получен 6-метил-4-фенил-3-цианопиридин-2(1H)-тион (118) [141]:



Рециклизация 6-амино-5-цианопиридазинов в соответствующие 2-амино-3-цианопирролы представлена в работах [1, 143, 144].

### 3. АЛКОКСИ-, АЛКИЛТИО-, АМИНОМЕТИЛЕНМАЛОНИТРИЛЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

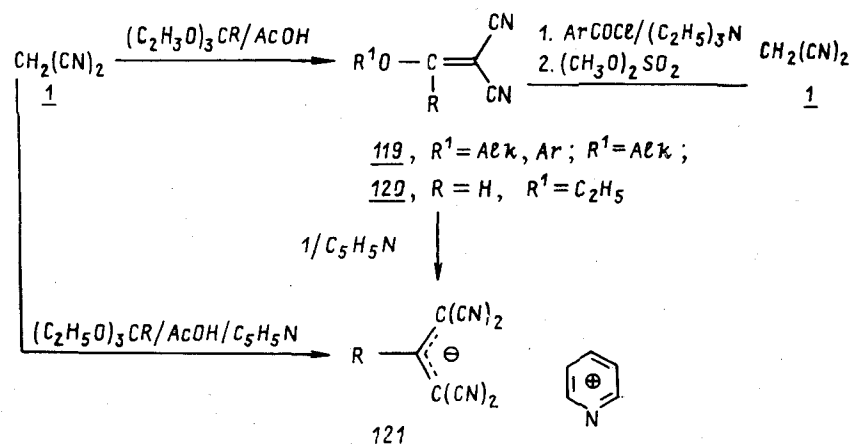
Высокий реакционной способностью по отношению к различным нуклеофильным реагентам отличаются алкокси(тио-, селено-), аминометиленипроизводные малонитрила и родственные соединения. При этом имеет место обмен алкокси-, алкилтио(селено)- и аминогрупп на остаток нуклеофила, по-видимому, в результате реакции присоединения—отщепления по типу S<sub>N</sub>. Аналогично реагируют тетрацианоэтилен, другие трицианозтилены, хотя есть и существенные отличия, связанные, прежде всего, с их восстановлением. Поэтому тетрацианоэтилен рассматривается в отдельной главе. Кроме того, указанные замещенные метиленмалонитрилы содержат цианогруппы, ко-

торые могут участвовать в различных превращениях, что значительно расширяет синтетические возможности соединений этого ряда.

### 3.1. Алкоксиметиленмалононитрилы

Алкоксиметиленмалононитрилы (119) и, прежде всего, этоксиметиленмалононитрил (120) находят широкое применение в различных областях тонкого органического синтеза.

Основными методами их получения являются взаимодействие малононитрила с эфирами ортокарбоновых кислот [145—149] и ацилирование малононитрила с последующим превращением ацилмалононитрилов в алкоксиметиленпроизводные [150—153]:



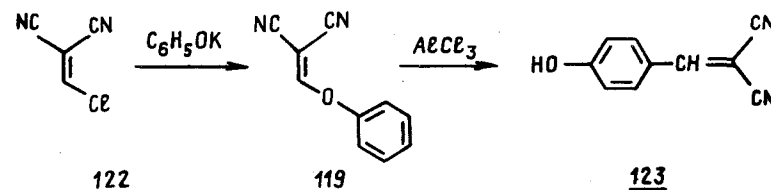
**Этоксиметиленмалононитрил 120** [149]. Смесь 3 моль малононитрила, 9 моль триэтилфторформиата и 4 г уксусного ангидрида кипятят с отгонкой выделяющегося спирта. Затем прибавляют еще 8 г уксусного ангидрида и нагревают с отгонкой спирта. После чего реакционную массу нагревают 2—3 ч при 130—140° С. Отгоняют в вакууме при 2—20 мм рт. ст. непрореагировавший эфир, далее при остаточном давлении 0,1—0,02 мм рт. ст. отгоняют 361 г (98,7%) продукта, который закристаллизовывается и имеет т. пл. 64° С.

Прибавление пиридина ведет к образованию соли (121). Причем в присутствии эквимольного количества пиридина основным продуктом является соль 121 [148].

**1,1-Дициано-2-метокси-2-фенилэтилен 119** ( $R=C_6H_5$ ,  $R^1=CH_3$ ) [151]. Смесь 5,1 г (0,03 моль) бензилмалононитрила, 10 мл диметилсульфата, 10 г бикарбоната натрия, 75 мл диоксана и 8 мл воды нагревают при перемешивании до 85—90° С, пока не прекратится выделение углекислого газа, на что

требуется 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную массу разбавляют водой и выделившиеся кристаллы отфильтровывают, промывают холодной водой и пересаживают из метанола. Получают 4,2 г (75%) продукта с т. пл. 93—94° С.

Арилоксиметиленмалононитрилы 119 ( $R^1=Ar$ ), получаемые реакцией 1,1-дициано-2-хлорэтилена (122) с фенолятами щелочных металлов, используются в синтезе альдегидов [154]. Так, синтезирован 4-оксibenзилиденмалононитрил (123):



При наличии в соединениях 119 активной метиленовой группы, связанной с кислородом, имеет место циклизация их по реакции Торпа в 3-амино-4-цианофураны [155]. В случае галогенкарбонильных производных малононитрила и аммиака получены 2-амино-3-циано-2-пирролин-4-оны [156].

Этоксиметиленмалононитрилы 119 широко используются в синтезе карбо- и гетероциклических соединений (табл. 2). Так,

Таблица 2

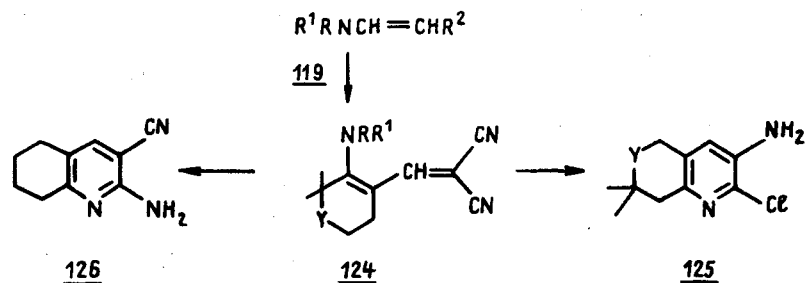
R-Оксиметиленмалононитрилы (119) и (120)

R	R <sup>1</sup>	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	33	65—67	[148]
CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	97	91—91	[148]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	73	140—143*	[148]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	72	85—87	[148]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	75	93—94	[151]

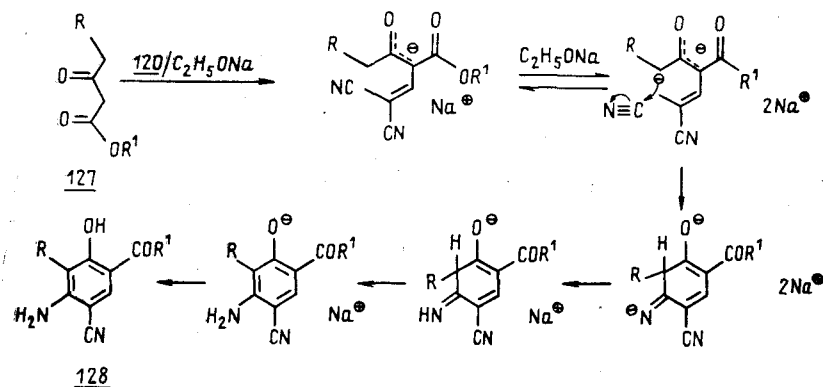
\* Температура кипения, 10 мм рт. ст.

они реагируют с енаминами [157] с образованием соединений, содержащих фрагмент 1-амино-4,4-дициано-1,3-бутадиена (124) [158—160], которые с высокими выходами превращаются в со-

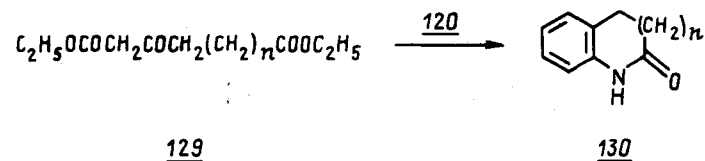
ответствующие 2-хлор- [159] (125), 2-амино-3-цианопиридины (126) [158, 159]:



Удобным методом получения замещенных 1,3-аминофенолов (128) является конденсация 1,3-дикарбонильных соединений (127) с этоксиметиленмалононитрилом 120 [3, 161—164]:

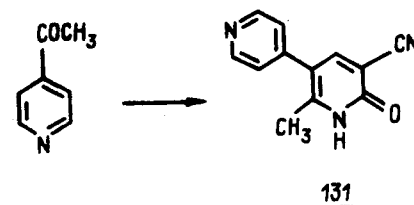


В случае 3-оксодикарбоновых кислот (129) выделены бензопирролиноны и хинолиноны (130) [165]:

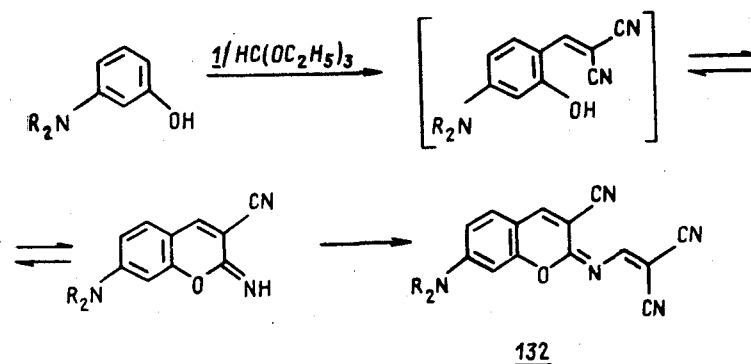


Оказалось, что активность метильной группы кетонов, в частности 4-ацетилпиридина, достаточна для превращения с этоксиметиленмалононитрилом. Реакция протекает аналогично

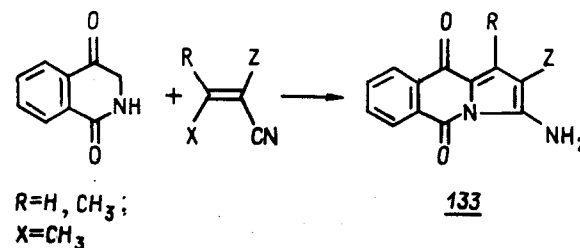
приведенной выше схеме. При этом выделяются 3-(4-пиридил)-пиридоны, в частности милринон (131) [166]:



Иминокумарины (132) синтезированы реакцией замещенных 1,3-аминофенолов с малононитрилом и ортомуравьиным эфиром [167]:

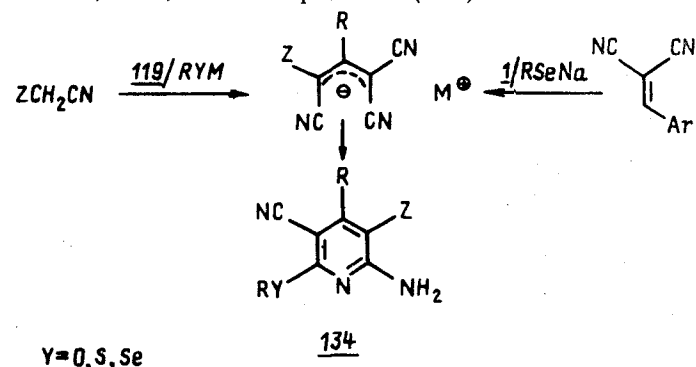


При благоприятных условиях образующиеся конденсацией метиленактивных производных с алкоксиметиленмалононитрилами соединения циклизуются в гетероциклы. Так, получены замещенные пирроло[1,2-*b*]изохинолины (133) [168]:

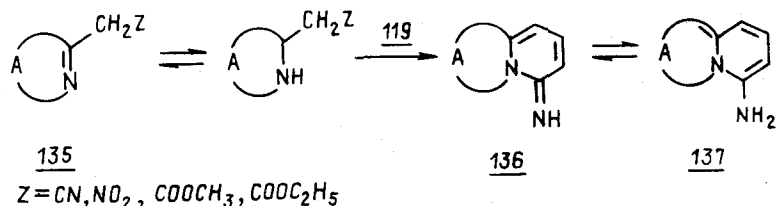


1,5-Динитрилы, легко образующиеся при взаимодействии алкоксиметиленмалононитрилов с метиленактивными нитрилами, циклизуются в присутствии алкогелятов [169], тиолатов [170],

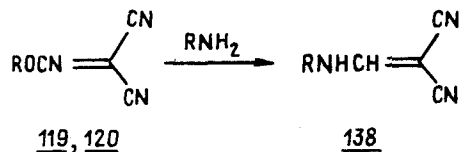
171], селенолатов щелочных металлов [172] в 6-амино-3-циано-2-алкилокси-, тио-, селенопиридины (134):



Аналогично 2-*z*-метилазагетероциклы (135) образуют с алкоксиметиленмалононитрилами 119 2-аминопиридо[1,2-*a*]бензимидазолы [173, 174], 2-аминопиридо[2,1-*b*]бензотиазолы [175], пиридо[1,2-*a*]пиридины [176, 177], 2-аминопиридо[1,2-*a*]хинолины [178], 4-аминопиридо[1,2-*a*]изохинолины [179], 2-аминопиридо[2,1-*b*]хиназолины (136) или (137) [180]:

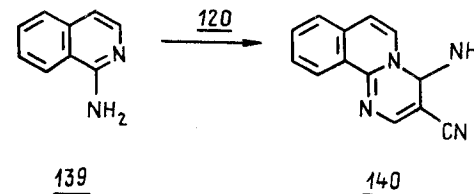


Амины гладко реагируют с алкоксиметиленмалононитрилами. При этом образуются аминометиленмалононитрилы (138):

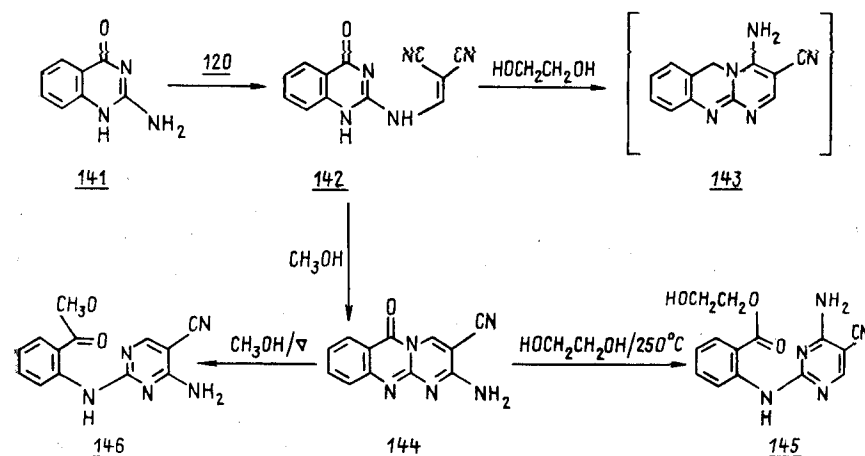


Таким путем получены ариламино- [181, 182], гетариламино- [183, 184], а также (пиррол-1-ил)малононитрилы [185]. Полученные соединения использованы в синтезе бензимидазолов [182], 1-иминопирролизинов [185], пиридо[2,3-*d*]пиримидинов [184]. Этой реакцией без выделения соответствующих аминометиленмалононитрилов 138 одностадийным синтезом из соединений 120 и аминов гетероциклического ряда получены конденсированные системы ряда пиридо[2,3-*d*]пиримидина [186], изохинолино[1,2-*a*]пиримидина [179], пиримидо[2,1-*a*]хиназолина [180].

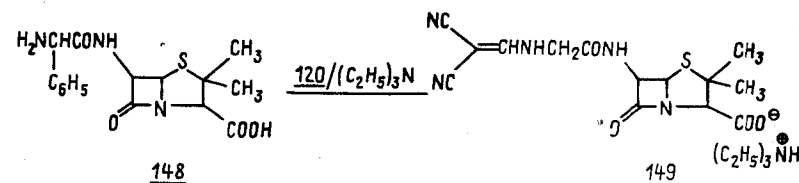
Так, исходя из 1-аминоизохинолина (139) получен 4-имино-3-циано-4Н-изохинолино[1,2-*a*]пиримидин (140) [179]:



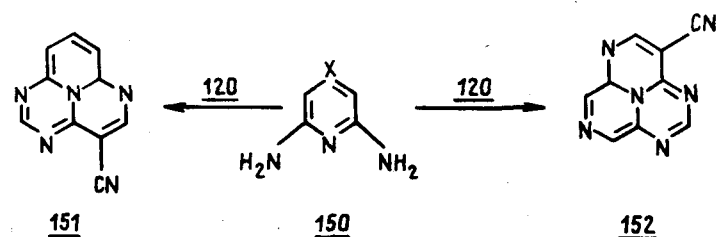
2-(Дициановиниламино)-4-хиназолинон (142), получаемый реакцией 2-амино-4-хиназолинона (141) с этоксиметиленмалононитрилом 120, в зависимости от условий претерпевает превращения в пиримидины (145) или (146) [180]. По-видимому, при этом следует ожидать образования соединений (143) и (144), соответственно. Однако, показано, что из пиридохиназолинона 144 при нагревании в гликоле выделяется пиримидин 145:



Дициановиниламиноацетилпенициллины и цефалоспорины получены взаимодействием производных ампицилина или цефалоспорины или их солей с этоксиметиленмалононитрилом. Так, из ампициллина (148) образуется триэтиламмонийная соль пенициллина (149) [187]:

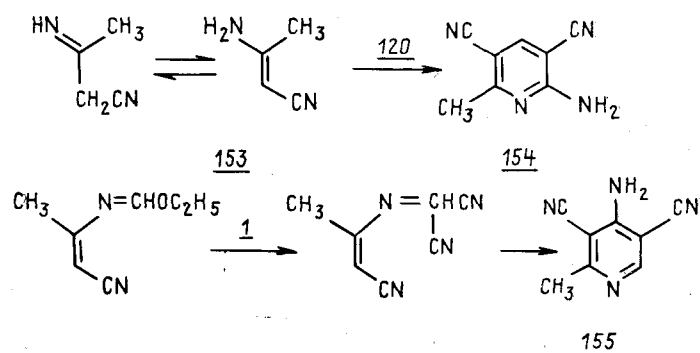


Взаимодействием 2,6-диаминопиридина или пиазина (150) и этоксиметиленмалонитрила 120 синтезированы конденсированные гетероциклы (151) и (152) [187]:



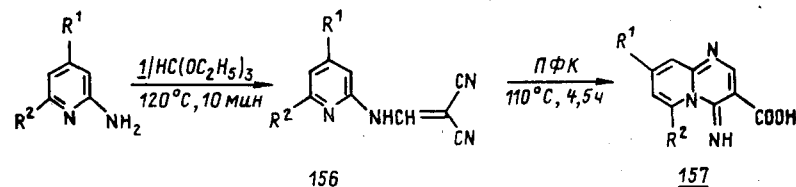
$X = \text{CH}, \text{N}$

Оказалось, что в реакцию вместо этоксиметиленмалонитрила 120 можно вводить малонитрил и триэтилортоформиат. Так, получен 2-(2,2-дициановиниламино)-4-фенил-6-этокси-1,3,5-триазин [188]. При этом в случае 2-амино-1-циано-1-пропена (диацетонитрила) (153) образуются 4-амино-3,5-дицианопиридины (155) [189—191], а не 2-амино-3,5-дицианопиридины (154) [157]. Последние получены, как отмечалось выше, на основе этоксиметиленмалонитрила 120. Это связано с тем, что алкоксиметиленмалонитрилы 120 реагируют по метиленовой (метиновой) группе, активированной цианогруппой. В то же время триэтилортоформиат, как это следует из экспериментальных данных, легче вступает во взаимодействие с амино(имино)-группой по сравнению с метиленовой группой малонитрила. Таким образом, можно предположить следующую схему получения изомерных 2- и 4-аминопиридинов (154) и (155):



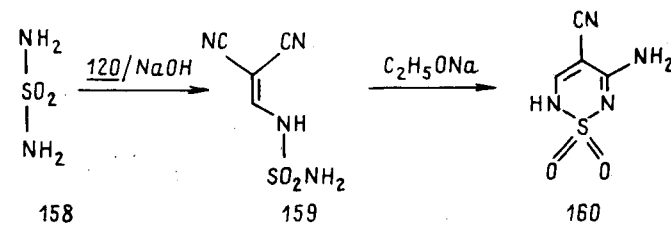
Аналогично получены 2-(2,2-дициановиниламино)пиридины (156), циклизующиеся под действием полифосфорной кислоты

в 4-имино-4Н-пиридо[1,2-а]пиримидин-3-карбоновые кислоты (157) [192—194]:

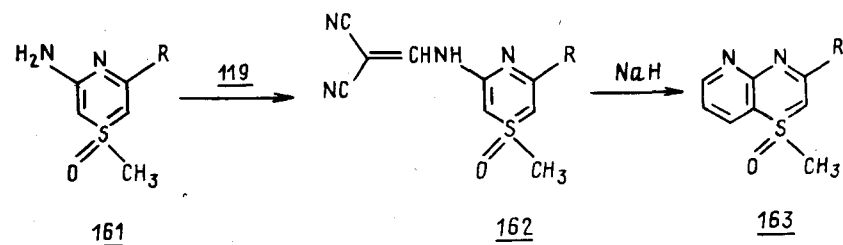


Как отмечалось, дифенилсульфилимин реагирует с этоксиметиленмалонитрилом с образованием соответствующего илида [1, 195].

Взаимодействие соединений 120 и (158) ведет к смеси сульфондиамида (159) и 3-амино-4-циано-6Н-1,2,6-тиадиазин-1,1-диоксида (160). Кроме того, тиадиазин 160 образуется в результате циклизации сульфондиамида 159 [196]:

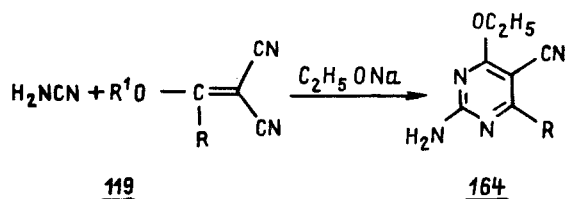


Осуществлено дициановинилирование 3-амино-1-метил-1,4-тиазин-1-оксида (161) метоксиметиленмалонитрилом 119 ( $R = \text{H}$ ,  $R^1 = \text{CH}_3$ ). Выделенный в этой реакции 3-(2,2-дициановиниламино)-1-метил-1,4-тиазин-1-оксид (162) циклизуется по реакции Торпа в 8-амино-1-метил-7-цианопиридо[3,2-*b*]-1,4-тиазин-1-оксид (163) [197]:

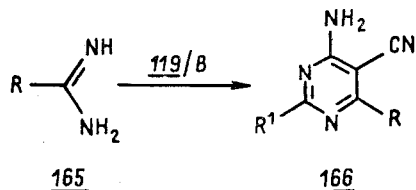


Алкоксиметиленмалонитрилы 119 использованы в синтезе замещенных пиримидинов. Так, они региоспецифически взаимо-

действуют с цианамидом в присутствии этилата натрия и дают 2-амино-4-алкокси-5-цианопиримидины (164) [198]:

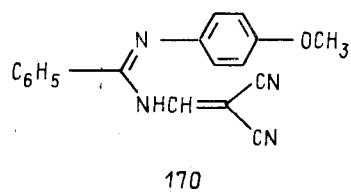
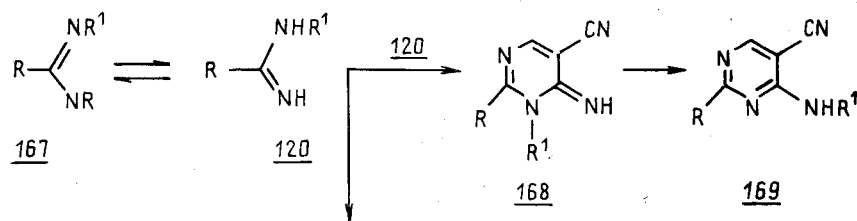


Амидины (165) ( $\text{R}=\text{Alk}, \text{Ar}$ ) и гуанидины 165 ( $\text{R}=\text{NR}^2\text{R}^3$ ) гладко реагируют с алкоксиметиленмалонитрилами 119 с образованием 4-амино-5-циано-2-R-пиримидинов (166) [199—202]:



$\text{R}=\text{CH}_3, \triangle, \text{CH}_2, 4-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}, \text{NR}^2\text{R}^3$  и др.

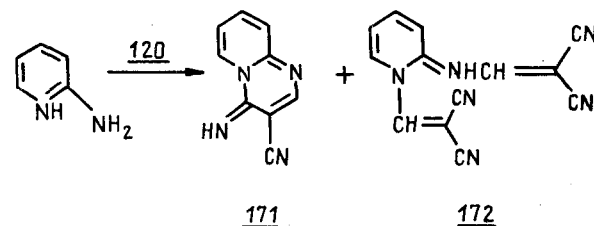
N-Замещенные амидины (167) образуют 4-имино-3-R-пиримидины (168) [203—206], которые могут вступать в перегруппировку Димрота. При этом получены 4-R-аминопиримидины (169) [207]:



В ряде случаев выделены продукты N-дициановинилирования, например N-(4-метоксифенил)-N-(2,2-дициановинил) бенз-

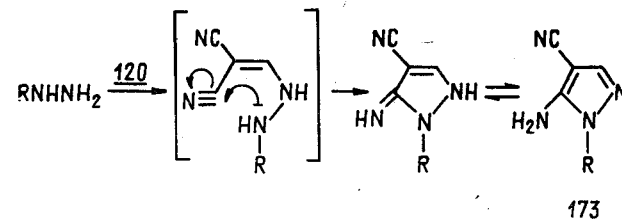
амидин (170), которые количественно циклизируются в пиримидины 169 [207].

Амины гетероциклического ряда, производные 3(5)-аминопиразола [208—210], 3-амино-1,2,4-триазола [211], 2-аминобензимидазола [212], 2-аминобензотиазола [213], 2-аминопиридина [214, 215], взаимодействуя с алкоксиметиленмалонитрилом, с удовлетворительными выходами превращаются в аминопроизводные пиразоло[1,5-a]-, 1,2,4-триазоло[3,2-b]пиридины, пиримидо[1,2-a]-бензимидазолы, [2,1-b]бензтиазолы, пиридо[1,2-a]пиримидины. В случае 2-аминопиридина получается смесь соединений (171) и (172) [215]:



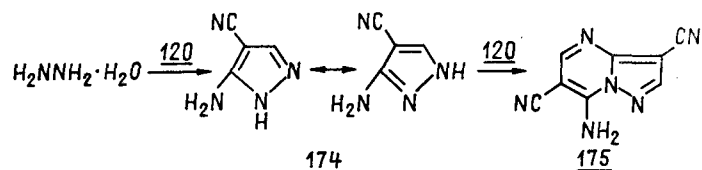
Тиопирано[3,2-a]индолизины синтезированы из солей пиридиния и этоксиметиленмалонитрила [216].

Этоксиметиленмалонитрил 120 [217—250] и замещенные алкоксиметиленмалонитрилы 119 [151—153, 217—220, 251, 252] широко применяются в синтезе различных замещенных 5-аминопиразолов (173), содержащих в положении 1 алкильные [224, 225], арильные [226—239], гетарильные [241—248], ароильные [229] и другие заместители:

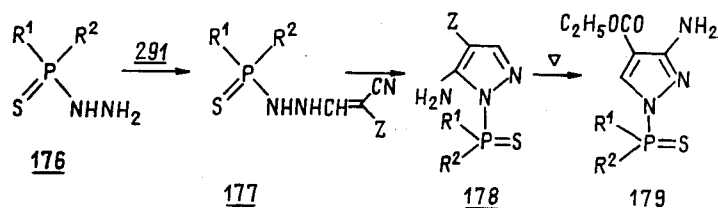


Полученные 5-амино-1-R-пиразолы (173) обладают антимикробным [224], противовоспалительным [224, 252], анальгетическим действием [252]. Они предложены против кокцидиоза домашней птицы [223], для них характерна высокая гербицидная активность [230, 232, 238]. В частности, 5-амино-1-(2,6-дихлор-4-трифторметилфенил)-4-цианопиразолы в дозах 0,002—2 кг/га уничтожают широколиственные и злаковые сорняки [239]. 5-Амино-4-циано-1(3-хлор-5-трифторметилпиридин-2-ил)пиразолы в дозах 0,4—4 кг/га предложены для борьбы с сорняками в злаковых культурах, сое, бобовых, горохе, люцерне, хлопчатнике, земляном орехе, льне, луке, моркови, капусте, подсолнечнике, сахарной свекле [242].

В случае гидразингидрата в зависимости от соотношения реагентов получены 3(5)-амино-4-цианопиразолы (174) и 7-амино-3,6-дицианопиразоло[1,5-*a*]пиримидин (175) [221]. В последнем случае необходимо двухкратное количество этоксиметилмалононитрила:

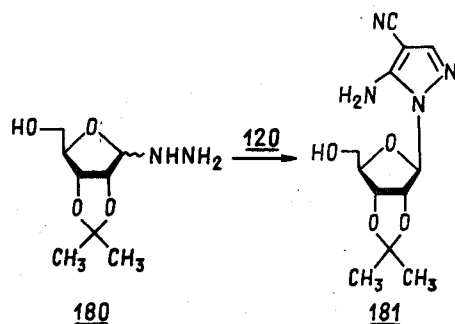


В работе [249] изучена кинетика циклизации 2-(2,2-дициано-винил)- (177) ( $Z=CN$ ) и 2-(2-циано-2-этоксикарбонилвинил)-гидразидов О-фенилметилтиофосфоновой кислоты 177 ( $Z=COOC_2H_5$ ), получаемых на основе гидразино-О-фенилметилтиофосфоновой кислоты (176):



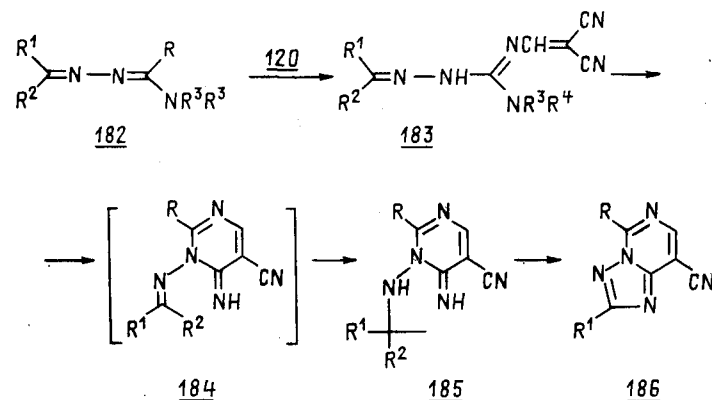
Показано, что скорость образования 5-аминопиразолов (178) ( $Z=CN$ ) на порядок выше скорости образования пиразолов 178 ( $Z=COOC_2H_5$ ), что объясняется, по-видимому, *E,Z*-изомеризацией гидразидов 177 ( $Z=COOC_2H_5$ ). Интересно, что 5-аминопиразолы 178 уже при комнатной температуре изомеризуются в 3-аминопиразолы (179).

Аналогичными превращениями (2,3-О-изопропилиден-β-*D*-рибофуранозил)гидразин (180) переходит в 5-амино-1-(2,3-О-изопропилиден-β-*D*-рибофуранозил)-4-цианопиразол (181) [250]:

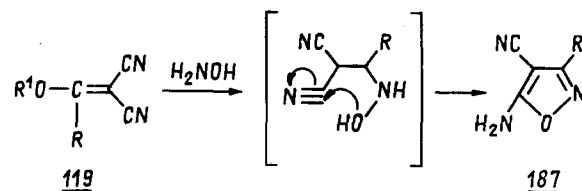


Отмечается, что вместо алкоксиметилмалононитрилов 119 в реакции с гидразинами можно использовать триалкилортоформаты и малононитрил [253, 254].

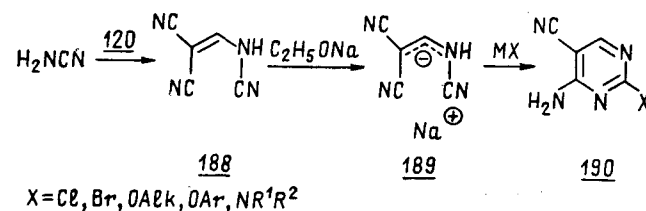
Найдено, что иминосемикарбазиды (182) ( $R=NH_2$ ) и изотиосемикарбазоны 182 ( $R=SAIk$ ) вступают во взаимодействие с этоксиметилмалононитрилом 120 [255, 256]. При этом образование [1,2,4]триазоло[1,5-*c*]пиримидинов (185) и (186) протекает через интермедиаты (183) и (184):



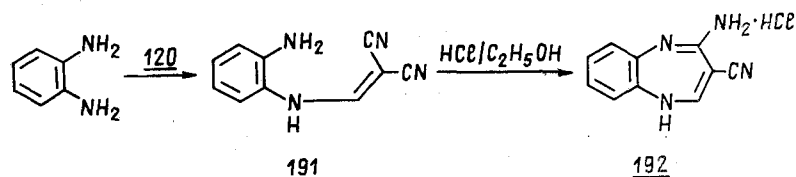
Следует отметить, что алкокси- и диалкоксиметилмалононитрилы с гидроксиламином образуют замещенные 5-аминоизоксазолы (187) [3, 145, 257—259]:



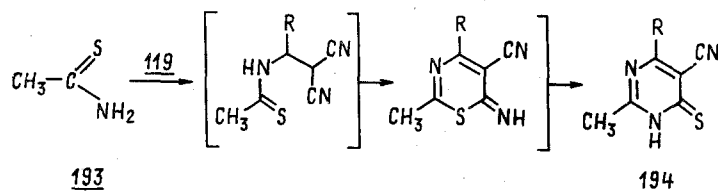
Цианаминметилмалононитрилы (188), получаемые взаимодействием этоксиметилмалононитрила 120 с цианамидом и выделяемые в виде солей с щелочными металлами (189), циклизуются под действием галогеноводородов, алкогалогенидов и фенолов щелочных металлов, аминов в производные 4-амино-5-цианопиримидинов (190) [260]:



1,2-Фенилендиамин с этоксиметиленмалононитрилом 120 образует 2-аминофениламинометиленмалононитрил (191), циклизующийся в присутствии хлористого водорода в 4-амино-3-циано-1Н-1,5-бензодиазепин (192) [261, 262]:



Можно предположить, что взаимодействие алкоксиметиленмалононитрилов 119 с тиацетамидом (193), приводящее к образованию 5-циано-4(1Н)-пиримидинтионов (194) [263, 264], протекает по следующей схеме:

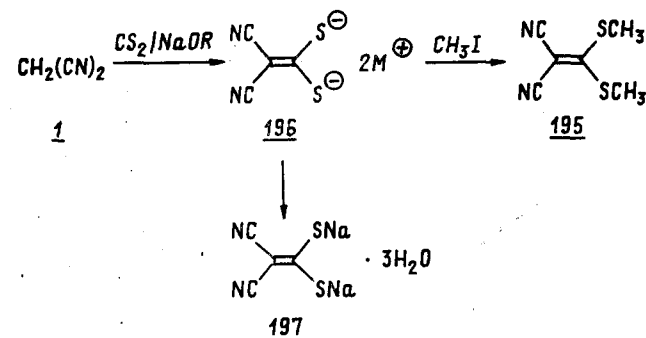


Присоединение сероводорода к алкоксиметиленмалононитрилам 119 происходит по одной из нитрильных групп и приводит к тиамидам 2-цианокротоновой кислоты, которые применяются в синтезе 5-аминопиразолов [265].

### 3.2. Алкилтиометиленмалононитрилы

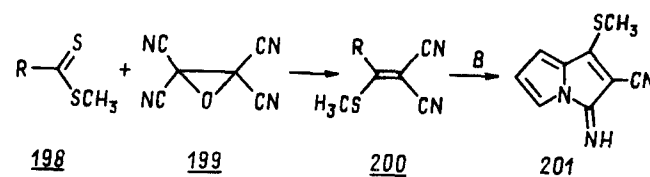
Алкилтиометиленмалононитрилы и, прежде всего, 1,1-диметилтио-2,2-дицианозтилен (195) с успехом используются в органическом синтезе [266—268]. Их получают алкилированием соответствующих дицианозтилендитиолатов натрия, калия, аммония (196) [269—274]. Получен также 1-метилтио-2,2-дицианозтилен-1-тиолат тетрафениларзония [275]. В свою очередь, 1,1-дицианозтилен-2,2-дитиолаты щелочных металлов 196 обра-

зуются с высокими выходами из малононитрила и сероуглерода в спиртовых растворах алколятов металлов:



**1,1-Дицианозтилен-2,2-дитиолат натрия (197)** [270]. Раствор этилата натрия, полученный из 1,1 г (0,05 моль) натрия и 20 мл 99,5%-ного этанола, прибавляют к раствору 3,3 г (0,05 моль) малононитрила в 15 мл этанола. После охлаждения к смеси добавляют 3,1 мл (0,05 моль) сероуглерода. При этом наступает экзотермическая реакция и смесь окрашивается в зеленовато-желтый цвет. К полученному раствору прибавляют новую порцию этилата натрия из 1,15 г натрия и 20 мл этанола. Цвет смеси становится светлее. К реакционной смеси прибавляют 5,8 мл воды и перемешивают до начала кристаллизации. Смесь охлаждают 2 суток в холодильнике. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают дважды 95%-ным этанолом порциями по 5 мл и три раза — эфиром. Сушат на воздухе. Получают 11,5 г (95,6%) соли 197. Продукт пригоден для препаративных целей. Аналитически чистый образец извлекают переосаждением 2,0 г сырого продукта из 100 мл 99,5%-ного этанола после прибавления 4,7 мл воды.

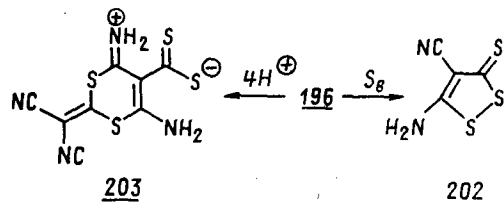
Алкилтиометиленмалононитрилы (200) получены также взаимодействием дитиоэфиров (198) с окисью тетрацианозтилена (199) [276, 277]. Образующиеся таким путем 1,1-дициано-2-метилтио-2-(2-пирролил)этилены 200 (R=2-пирролил) циклизуются в пирроло[1,2-а]пирролы — азапенталены (201) [277], которые, в свою очередь, синтезируются реакцией 1-пирролилмагниибромида с метилтиометиленмалононитрилами [278]:



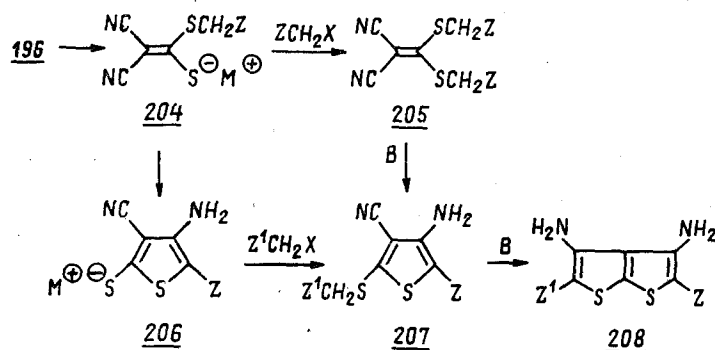
В работе [273] описано тиацилирование малононитрила.

Показано, что при галогенировании соединения 195 имеет место замещение метилтиогруппы на атом галогена с образованием 1,1-дициано-2-метилтио-2-хлор- и 2-бромэтиленов, которые в последующем могут присоединять молекулу галогена [279].

В результате реакции малононитрила с сероуглеродом в присутствии оснований и тонкоизмельченной серы получают 5-амино-4-циано-1,2-дитиол-3-тионы (202) [280—283]. Реакция протекает через соли 196, являющиеся интермедиатами данной реакции. Кроме того, соли 196 также вводят в реакцию с серой [280]. При их подкислении образуются производные 1,3-дитиа-4-циклогексена (203) [281]:



Достаточно хорошо изучены реакции алкилирования тиолатов типа 196 и 1,1-дициано-2-алкилтиоэтилен-2-тиолатов (204) [269—272, 284—287]. При этом синтезированы самые разнообразные алкилтиопроизводные, в том числе 2-дицианометил-1,3-дитиоланы, 1,3-дитиациклогексены [271]. Алкилирование солей 196 протекает постадийно [272, 284, 285] с образованием 1,1-дициано-2-алкилтио-2-тиолатов 204 и 1,1-диалкилтио-2,2-дицианоэтиленов (205):



При наличии в составе молекул соединений 204 и 205 электроноакцепторных заместителей ( $Z = \text{CN}, \text{COOR}, \text{CONH}_2, \text{COR}, \text{COAg}, \text{NO}_2, \text{Ag}$  и др.) следует замыкание тиофенового ядра по реакции Торпа с образованием 3-аминотиофенов (206) и (207). 3-Аминотиофены 207 получены алкилированием тиофентиолатов 206 галогенпроизводными соединениями с активной метиленовой группой [285], так же как и 3,4-диаминотиено[2,3-*в*]тиофены (208) [269, 285]. 2-Аллилтио-1,1-дицианоэтилены циклизуются в 3,4-диамино-5-циано-2-(2-*R*-винил)тиофены [272].

**3-Амино-4-цианотиофены 206 ( $M = \text{H}$ ) и (207) [285].** К раствору 120 г (0,5 моль) соли 197 в 1 л метанола при перемешивании при 0—10°С прибав-

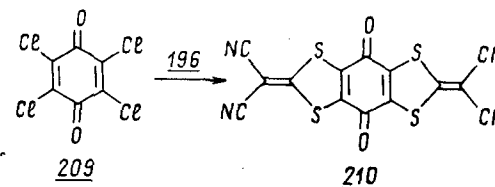
ляют 0,5 моль галогенпроизводного  $\text{ZCH}_2\text{X}$  в 100 мл диметилсульфоксида. Смесь нагревают с обратным холодильником 30 мин. Для получения тиофенов 206 ( $M = \text{H}$ ) 100 мл этого раствора упаривают в вакууме. Остаток растворяют в 100 мл воды и фильтруют. Фильтрат подкисляют соляной кислотой (3 моль/л). Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают небольшим объемом воды. Для получения тиофенов 207 полученный выше раствор разбавляют до 1 л. К каждой порции (10 мл) этого раствора при перемешивании добавляют 5 ммоль галогенида  $\text{Z}'\text{CH}_2\text{X}$ . Смесь оставляют стоять на ночь и упаривают в вакууме до объема 3 мл. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают. Данные о соединениях 206 и 207 приведены в табл. 3.

Таблица 3

3-Амино-4-цианотиофены (206) ( $M = \text{H}$ ) и (207) [285]

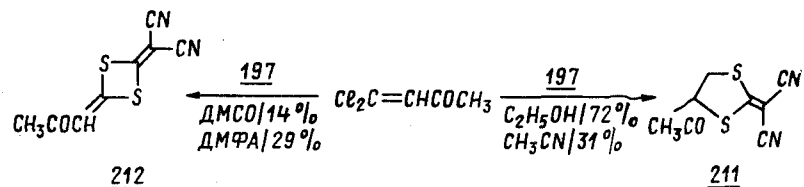
Z	M или R	Выход, %	T. пл., °C	Растворитель для кристаллизации
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	68	158—168	NaOH/HCl
$\text{CH}_3\text{O}$	H	32	168—174	NaOH/HCl
$\text{NH}_2$	H	28	198—204	NaOH/HCl
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	64	116—124	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	70	180—188	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	60	158—162	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{CONH}_2$	60	188—193	$\text{CH}_3\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_2\text{CONH}_2$	52	174—184	Пиридин
$\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{CONH}_2$	54	234—238	ДМФА/ $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	71	134—135	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
$\text{CH}_3\text{O}$	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	56	175—184	Бензол
$\text{NH}_2$	$\text{CH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$	88	202—212	$\text{CH}_3\text{COOH}$
$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_2\text{COOH}$	74	213—219	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	$\text{CH}_2\text{COOH}$	66	≈ 181	Диоксан

Хлоранил (209) в реакции с солями (196), дает хинон (210), используемый для получения органических полупроводников [288]:

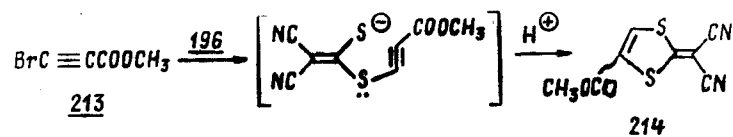


Найдено, что взаимодействие соли 197 с 4,4-дихлор-3-бутен-2-оном в зависимости от условий приводит к образованию

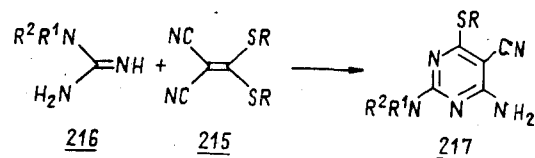
4-ацетил-2-дицианометилен-1,3-дитиола (211) или 2-ацетонилиден-4-дицианометилен-1,3-дитиетана (212) [289]:



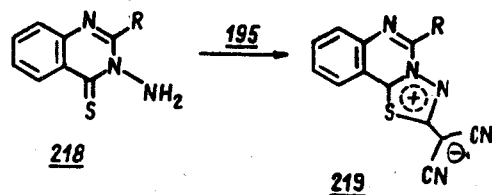
Алкилированием солей 196 метиловым эфиром 3-бромпропаргиловой кислоты (213) получен 2-дицианометилен-1,3-дитиол (214) [290]:



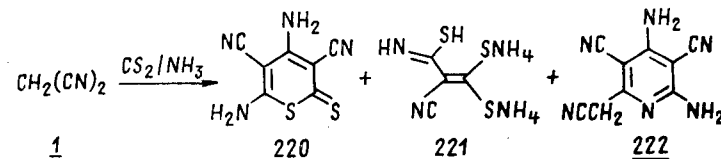
1,1-Диалкилтио-2,2-дицианоэтилены (215) являются ценными полупродуктами тонкого органического синтеза. На их основе при взаимодействии с 1,3-аминоспиртами или диаминами получают 2-дицианометиленпроизводные оксазолидина [291], имидазолидина [292], 1,3-диамина [292—295], в т. ч. пиридина [296]. Так, с замещенными гуанидина (216) с хорошими выходами синтезированы 2,4-диамино-5-цианопиридины (217) [296]:



1,1-Диметилтио-2,2-дицианоэтилен 195 используют в синтезе замещенных 5-аминоизоксазолов [297], 3- и 5-аминопиразолов [297—299]. Представляет интерес реакция его с 3-амино-4(3H)-хиназолинтионами (218), приводящая к бетайну (219) [300]:

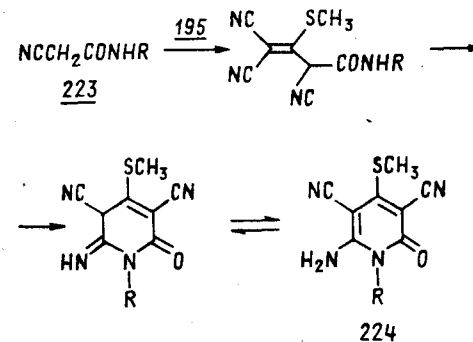


В реакции малононитрила с сероуглеродом в растворе водного аммиака образуется смесь соединений (220), (221) и (222), из которых основным продуктом является пирантион 220 [301]:

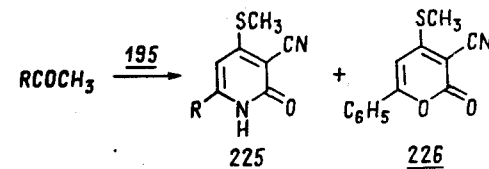


Реакция протекает, по-видимому, через аммонийную соль 196 (M=NH<sub>4</sub>), о чем свидетельствует выделение соли 221.

Удобным методом получения 6-амино-3,5-дициано-4-метилтио-1-R-пиридин-2(1H)-онов (224) является конденсация 1,1-диметилтио-2,2-дицианоэтилена 195 с N-замещенными цианацетамидами 223 [302—307]:

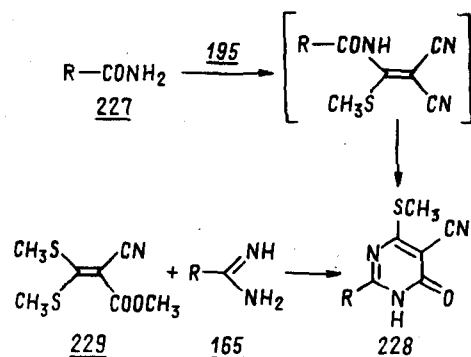


В реакцию введен также цианотиоацетамид 223 (R=H) [308]. В случае кетонов получены пиридоны (225). Ацетофенон в этой реакции способствует образованию пиридона 225 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) в смеси с 2-пираноном (226) [309]:



Применение амидов (227) приводит к образованию 4(3H)-пиридинов (228) [310]. Однако выходы соединений 228 вы-

ше в реакции метилового эфира 3,3-диметилтио-2-цианоакриловой кислоты (229) и амидинов 165 [310]:



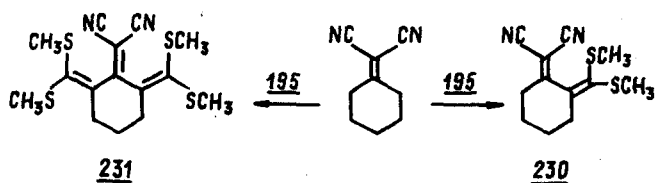
**6-Метилтио-2-фенил-5-цианопиримидин-4(3H)-он 228** (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [310]. Смесь 1,7 г (10 ммоль) 1,1-диметилтио-2,2-дицианоэтилена 195, 1,21 г (10 ммоль) бензамида 227 (R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 0,96 г (50%, 20 ммоль) гидроксида натрия, 50 мл бензола и 50 мл N,N-диметилацетамида перемешивают при комнатной температуре 20 ч. Смесь выливают в 100 мл воды со льдом и водный слой подкисляют 10%-ной соляной кислотой. Выделившийся осадок отфильтровывают, растворяют в 100 мл метанола и смесь кипятят 10 ч. Раствор упаривают и остаток перекристаллизовывают из уксусной кислоты. Получают 1,39 г (57%) продукта в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 341°С. Аналогично получены соединения (228), приведенные в табл. 4.

Таблица 4

6-Метилтио-5-цианопиримидин-4(3H)-оны (228) [310]

R	Выход, %	Т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57	341
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	33	335
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	32	315
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	30	301
CH=CHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	35	354
CH <sub>3</sub>	18	307

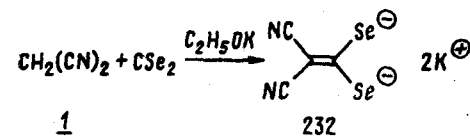
1,1-Диметилтио-2,2-дицианоэтилены 195 реагируют с соединениями, содержащими активную метиленовую группу. Так получены илиденпроизводные (230) и (231) [311, 312]:



Таким образом, замещение электронодонорной группы различными нуклеофилами приводит к стабилизации молекулярной системы или к образованию гетероциклических соединений с уравниванием центров тяжести зарядов [313].

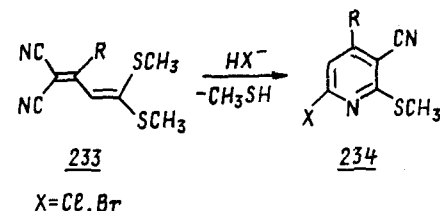
Электрофильное замещение 1,1-диалкилтио-2,2-дицианоэтиленов возможно лишь в единичных случаях.

С высоким выходом получен 1,1-дицианоэтилен-2,2-диселенолат калия (232) и изучены его свойства [314]:



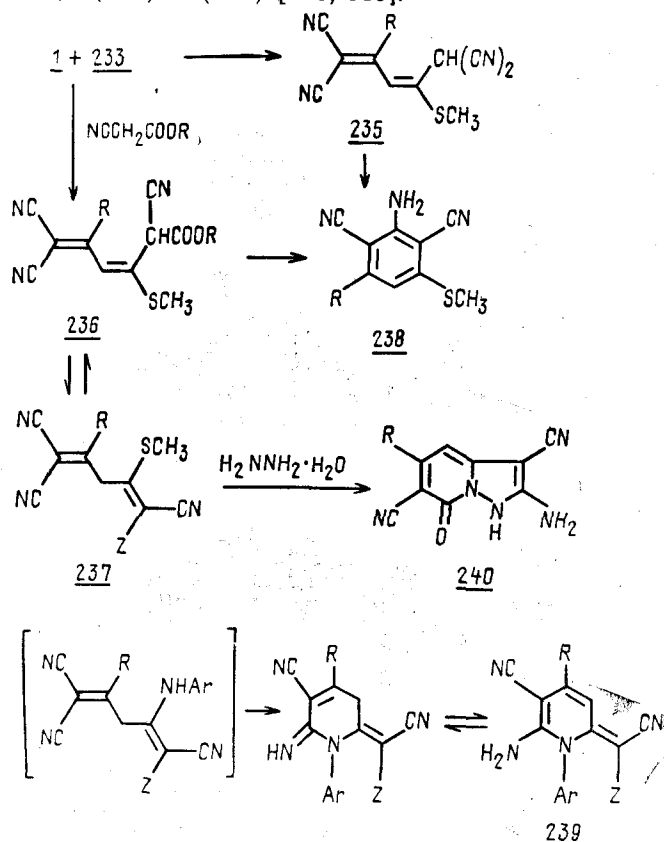
**1,1-Дицианоэтилен-2,2-диселенолат калия 232** [314]. К раствору 0,66 г (0,01 моль) малонитрила в 10 мл 1 н. раствора этилата калия в абсолютном этаноле прибавляют при перемешивании при -10°С в атмосфере азота 1,7 г (0,01 моль) селеноуглерода. Через 8 мин к смеси прибавляют еще 10 мл указанного раствора этилата калия. Еще через 8 мин реакционную массу красно-коричневого цвета выливают в 500 мл сухого эфира и оставляют на 1 ч в холодильнике. Соль оранжевого цвета отфильтровывают в атмосфере азота, промывают эфиром и сушат в эксикаторе. Получают 2,98 г (96%) продукта, который используют без дальнейшей очистки.

Известны также винилоли 1,1-диалкилтио-2,2-дицианоэтилена типа (233) [313, 315—318], обладающие высокой реакционной способностью. Они используются во многих синтезах. Так, в их реакциях с галогеноводородами образуются замещенные пиридины (234) [316, 317]:



Они также вступают во взаимодействие с метиленактивными нитрилами. При этом, как в случае малонитрила, так и циануксусного эфира получены одни и те же родственные 2,6-

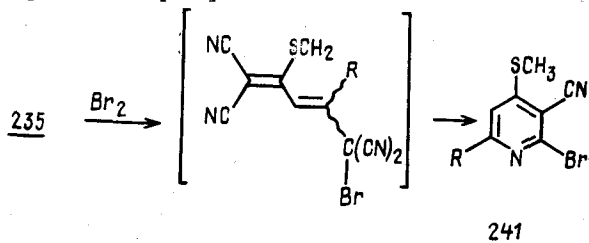
дицианоанилины (238), образующиеся через выделяемые соединения (235), (236) и (237) [318, 319]:



При обработке соединений 237 аминами образуются аминопиридины (239) [318, 320], гидразингидратом — 1,7-дигидропиразоло[1,5-*a*]-пиримидины (240) [321, 322].

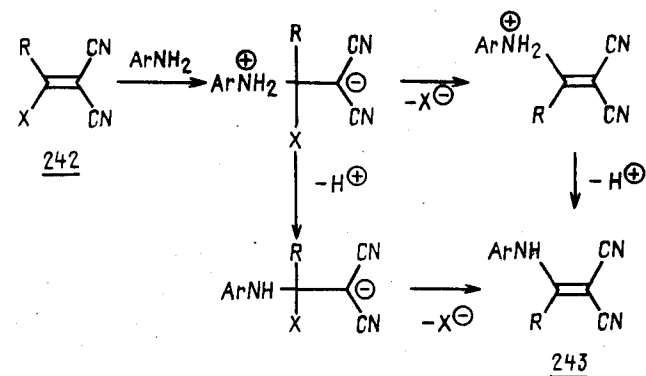
Аналогично получены производные 2-амино-2Н-пиранов [323], пиридинов [324], анилинов [325].

Интересно, что бромирование соединений 235 приводит к образованию 2-бром-3-цианопиридинов (241), предложенных в синтезе гетероциклов [316]:

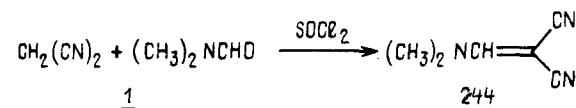


### 3.3. Аминометиленмалононитрилы

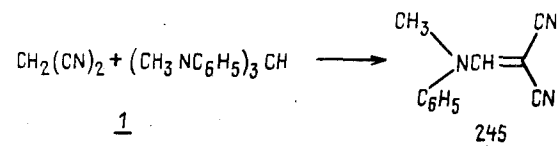
Достаточно хорошо изучена химия аминометиленмалононитрилов и родственных соединений, поскольку они широко применяются в органическом синтезе. Соединения этого класса получают различными методами. Так, замещенные аминометиленмалононитрилы синтезируют из соответствующих галогенпроизводных и различных аминов [1, 326—328]. Изучена кинетика реакции 1-галоген-1-(4-диметилфенил)-2,2-дицианоэтилена (242) ( $\text{R} = (\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$ ) с ароматическими аминами в ацетонитриле [326]. Реакция имеет второй порядок по амину для фторпроизводного 242 ( $\text{X} = \text{F}$ ) и первый порядок по амину для хлорзамещенного этилена 242 ( $\text{X} = \text{Cl}$ ). Аминометиленмалононитрилы (243) выделены и охарактеризованы, изучены их свойства:



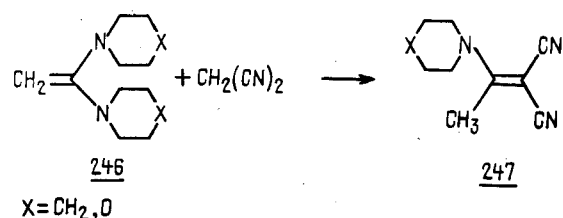
Диметиламинометиленмалононитрил (244) синтезирован из диметилформамида и малононитрила в присутствии дегидратирующих агентов, например хлористого тионила, при двухчасовом перемешивании компонентов в абсолютном бензоле при комнатной температуре [329]:



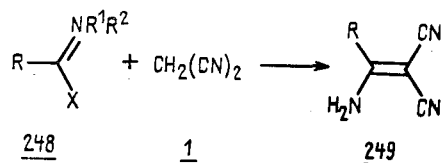
Метилфениламинометиленмалононитрил (245) получен реакцией трис(метилфениламино)метана с малононитрилом [330]:



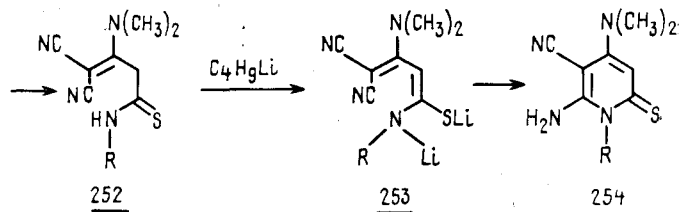
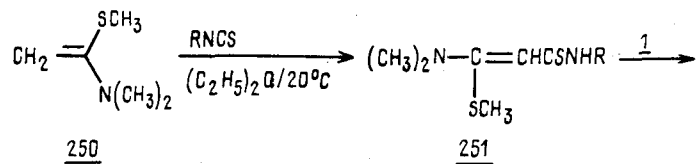
Различные замещенные аминотиле́нмалононитри́лов (247) получают взаимодействием 1,1-диаминоэтиленов (246) с малонитрилом [331]:



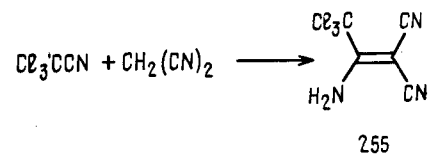
Распространенным методом синтеза замещенных аминотиле́нмалононитри́лов (249) является конденсация солей амидинов (248) ( $\text{X}=\text{NR}_2$ ) [332], aminoацеталей 248 ( $\text{X}=\text{OR}$ ) [333], тиаоацеталей 248 ( $\text{X}=\text{SR}$ ) [334, 335], хлориминиевых солей 248 ( $\text{X}=\text{Cl}$ ) [333] с малонитрилом:



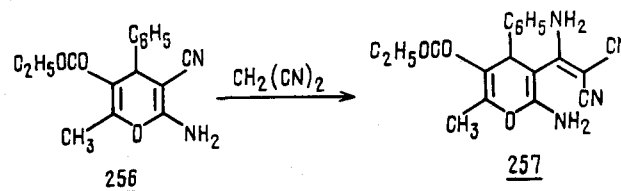
При этом можно отметить, что замещение галогенов, алкокси- и алкилтиогрупп на остаток С-кислоты протекает легче, чем диалкиламиногруппы. Аналогично получены тиамиды 3-диметиламино-4,4-дициано-3-бутеновой кислоты (252) и литиевые производные (253), использованные в синтезе 1(2H)-пиридинтионов (254) [336—339]. В свою очередь, исходные аминотиаоацетали (251) доступны реакцией 1-диметиламино-1-метилтиоэтилена (250) с изотиоцианатами:



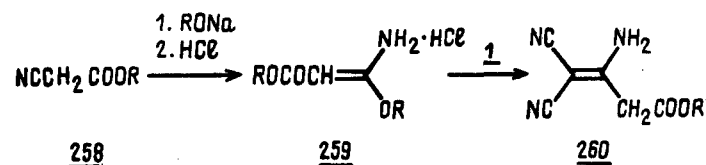
Показано, что трихлорацетонитрил реакцией Торпа с малонитрилом превращен в 1-амино-2,2-дициано-1-трихлорметилэтилен (255) [340]:



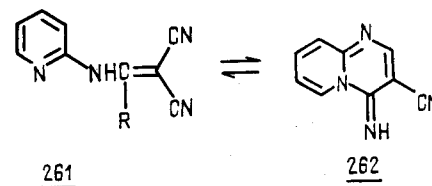
Однако, указания о выделении 1-амино-2,2-дициано-1-(4-пиранил)этилена (257) [341] вызывают сомнения, поскольку реакционная способность нитрильной группы 2-амино-6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-4H-пирана (256) понижена из-за сопряжения с аминогруппой:



Эфиры 3-амино-4,4-дициано-3-бутеновой кислоты (260), формально являющиеся содимерами малонитрила и циануксусного эфира (258), получены на основе циануксусных эфиров 258 через соответствующие aminoацетали (259) [342]:



(Азин-2-ил)аминотилени́нмалононитри́лы (261) существуют в таутомерной форме 1-имино-3-циано-пиридо[1,2-а]пиримидинов (262). Положение равновесия 261 и 262 зависит от природы гетероцикла, заместителей в нем, растворителя, температуры [343]:



Аминомалононитрилы (263), содержащие метиленовую группу, связанную с атомом азота и активированную электроноак-

цепторным заместителем, циклизируются по реакции Торпа в 3-амино-4-цианопирролы (264) (табл. 5). [344]:

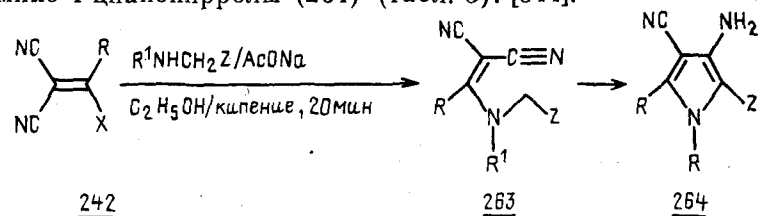
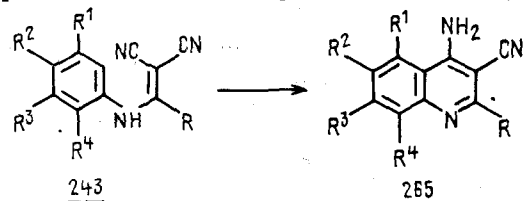


Таблица 5

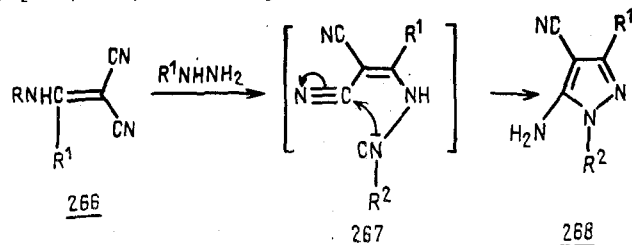
3-Амино-4-цианопирролы (264) [344]

R	R <sup>1</sup>	z	Выход, %	Т. пл., °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO	60	270—274
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CN	68	290—294
CH <sub>3</sub>	H	COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	58	193—195
H	CH <sub>3</sub>	CN	60	229—230
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CN	69	173—175

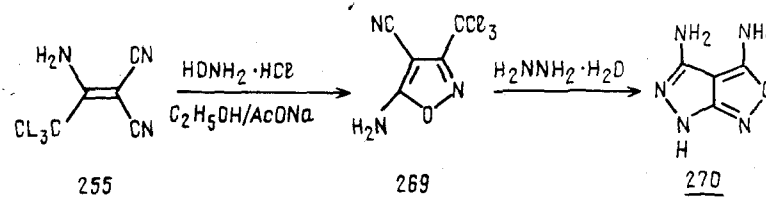
Показано, что ариламинотиленмалононитрилы 243 также по реакции Торпа [6] циклизируются в 4-амино-3-цианохинолины (265) термически [327] под действием концентрированной серной кислоты [345] или безводного хлорида алюминия (III) [346]:



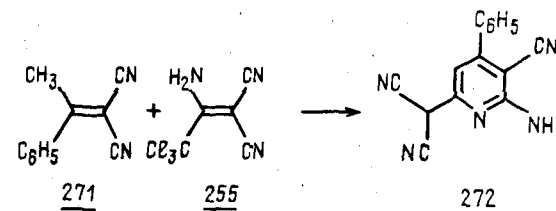
При взаимодействии аминотиленмалононитрилов (266) с гидразинами происходит обмен амино- или замещенной аминогруппы на остаток гидразина. Это приводит к структурам 1,3-гидразинонитрилов (267), циклизующихся в 5-аминопиразолы (268) [327, 345, 347—349]:



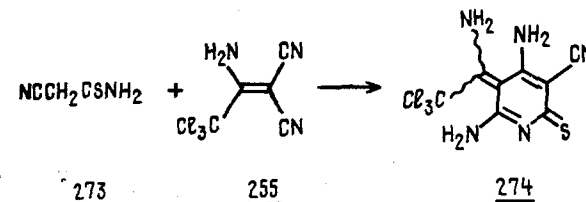
Аналогично из енаминонитрила 255 и гидросиламина синтезирован 5-амино-3-хлорметил-4-цианоизоксазол (269) и на его основе — 1,6-диаминопипразоло[3,4-с]изоксазол (270) [350]:



Из 1,1-дициано-2-метил-2-фенилэтилена (271) и енаминонитрила 255 получен 2-амино-6-дицианометил-4-фенил-3-цианопиридин (272), предложенный в синтезе ряда гетероциклических систем [351]:

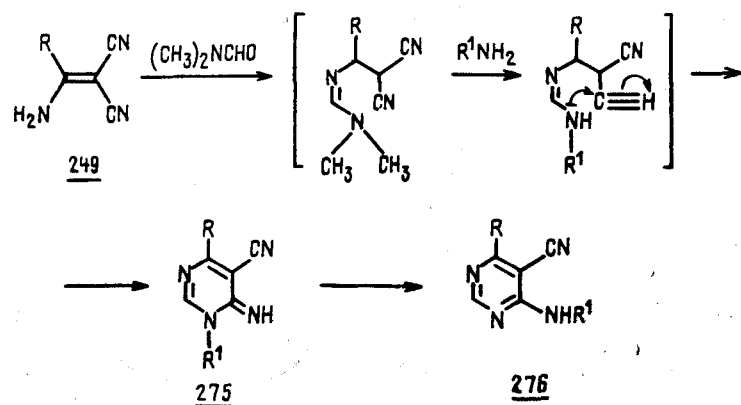


Строение пиридинтиона (274), предложенного в качестве продукта взаимодействия цианотиоацетамида (273) и 1-амино-2,2-дициано-1-трихлорметилэтилена 255 [352], вызывает сомнение:

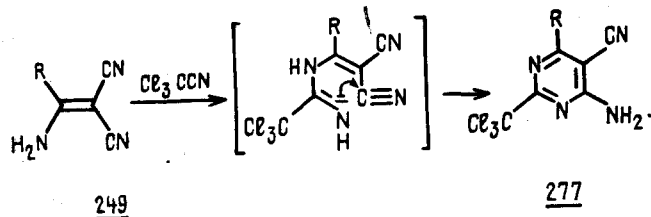


Аминотиленмалононитрилы 249 использованы в синтезе 4-амино-5-цианопиримидинов [345, 353, 354] и конденсированных с ними систем [355, 356]. Так, получены пиримидины (276),

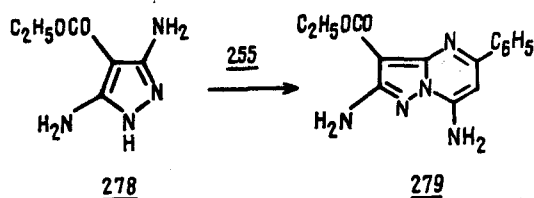
синтез которых включает перегруппировку Димрота имина (275) [353]:



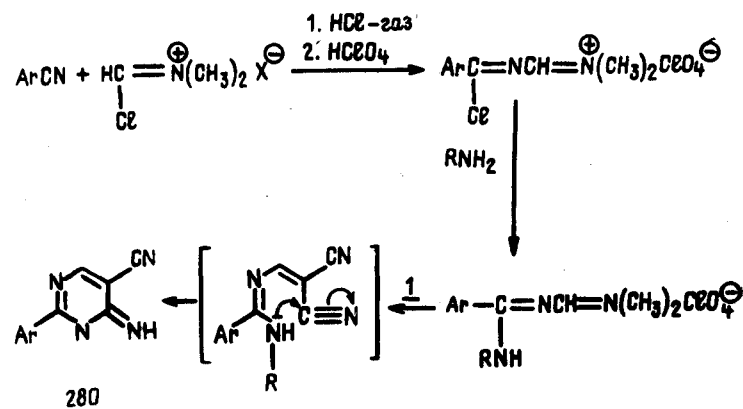
Получение 4-амино-2-трихлорметил-5-цианопиримидинов (277) из аминометиленмалононитрилов 249 и трихлорацетонитрила [354] можно представить следующей схемой:



Как указано в работе [356], взаимодействие 3,5-диаминопиразола (278) с енаминонитрилом 255 приводит к образованию пиазоло[3,2-*b*]пиримидина (279):

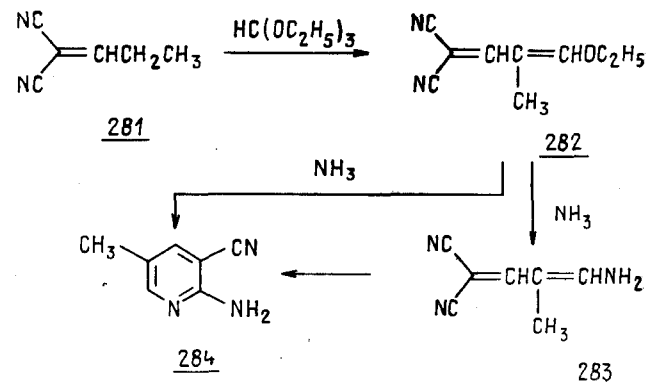


Представляет интерес синтез 4-имино-5-циано-3,4-дигидропиримидинов (280), основанный на реакции простых соединений нитрилов и хлориммониевых солей [357]:



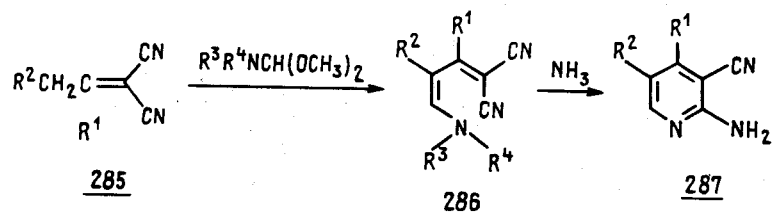
### 3.3.1. Аминовинилметиленмалононитрилы

Аминовинилметиленмалононитрилы являются винилогами аминометиленпроизводных малононитрила. Известны различные подходы к их получению. Так, 4-амино-1,1-дициано-3-метил-1,3-бутадиен (283) получен при обработке соответствующего этоксивинилметиленмалононитрила (282) аммиаком. В свою очередь, 282 синтезирован реакцией пропилиденмалононитрила (281) с триэтилортоформиатом. Полученный амин 283 циклизован в 2-амино-5-метил-3-цианопиридин (284), который получен также одностадийным синтезом из бутадиена 282, минуя выделение амина 283 [358]:

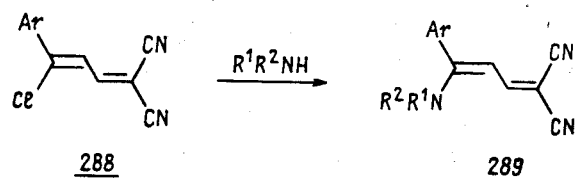


Замещенные этилиденмалононитрилы (285) при обработке аминоацетальми превращаются в соответствующие 4-амино-

1,1-дициано-1,3-бутадиены (286), используемые в синтезе 2-амино-3-цианопиридинов (287) [359—363]:

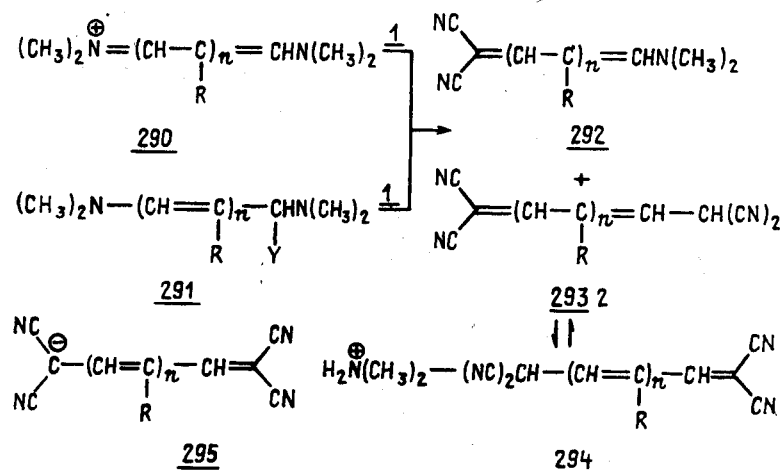


Вместо аминокеталей в реакцию можно вводить смесь амина и триэтилортоформиата [362]. 4-Амино-1,1-дициано-1,3-бутадиены (289) получают также из соответствующих 1-галогенбутадиенов (288) [364, 365]:



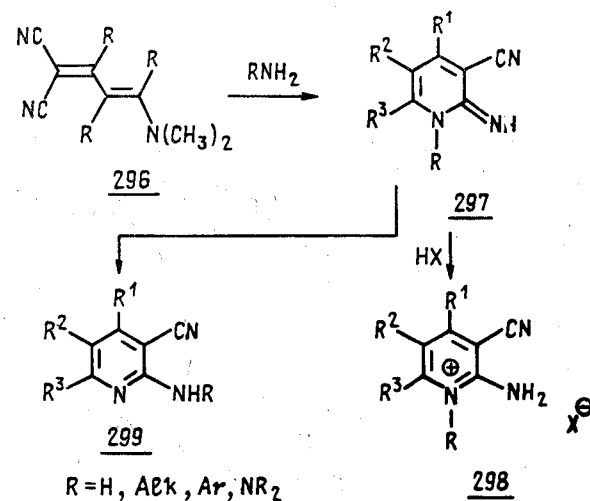
Замещенные 3-аминоаллилиденаммониевые соли (290) с малонитрилом образуют 4-амино-1,1-дициано-1,3-бутадиены (292) ( $n=1$ ) и 1,1,5,5-тетрациано-1,3-бутадиены (293) ( $n=1$ ) или их винилогиды 292, 293, 294. При этом в качестве исходных соединений применяют аминаленацетали (291) ( $\text{Y}=\text{OR}$ ) и амины ( $\text{Y}=\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) [366—370].

Естественно, что для получения тетрацианзамещенных (295) необходимо использовать избыток малонитрила при соотношении реагентов (1) : (291), равное 2 : 1:

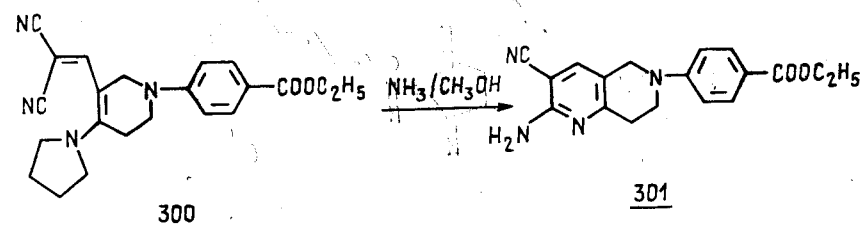


$n=1, 2, 3$ ;  $\text{R}=\text{H}$ ,  $4=\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$ ;  $\text{Y}=\text{OR}$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$

4-Амино-1,1-дициано-1,3-бутадиены (296) [358—360, 363—365, 367, 371, 372] и соединения, содержащие указанный фрагмент, в том числе входящие составной частью в молекулу гетероцикла [373—376], при взаимодействии с аммиаком циклизуются в 2-амино-3-цианопиридины (299) ( $\text{R}=\text{H}$ ). В случае первичных аминов первоначально образуются 2-имино-1,2-дигидропиридины (297), которые могут быть превращены в соли пиридиния (298) [364] или в 2-R-аминопиридины 299 в результате перегруппировки Димрота:



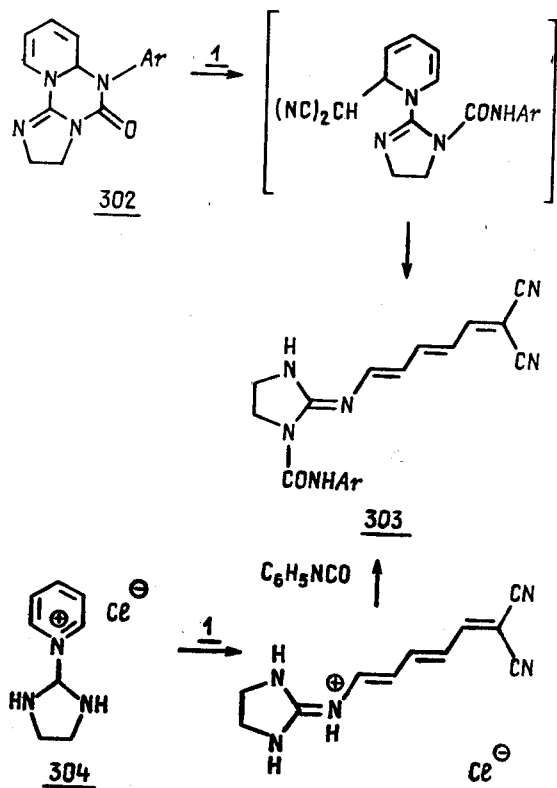
Таким путем получены 6-амино-5-цианотриазоло[4,5-*g*]пиридин [373], а также гидрированные пирроло[3,2-*c*] [374] и [4,3-*c*]пиридины [376], 1,6-нафтиридины [375], пиридо[4,3-*g*]азепины [374], например 2-амино-3-циано-6-[4-(этоксикарбонил)-фенил]-5,6,7,8-тетрагидропиридо[4,3-*g*]пиридин (301) [375]:



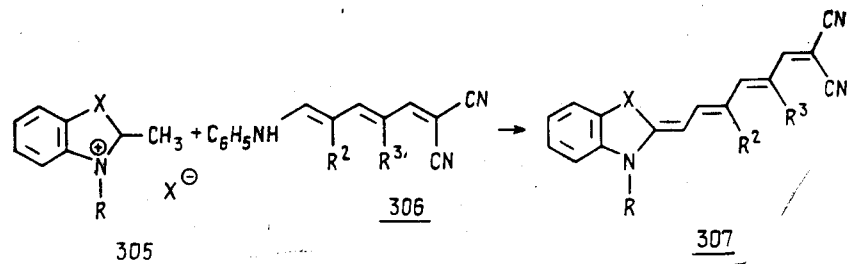
2-Амино-3-циано-6-[4-(этоксикарбонил)фенил]-5,6,7,8-тетрагидропиридо[4,3-*g*]пиридин (301) [375]. Смесь 0,5 г 1-[(4-этоксикарбонил)фенил]-3-(2,2-

дициановинил-4-(1-пирролидино)-1,2,5,6-тетрагидропиридина (300) и 15 мл насыщенного аммиака метанола перемешивают при комнатной температуре 12 ч и выделившийся осадок отфильтровывают и промывают метанолом. Получают 0,41 г (96%) продукта в виде порошка светло-оранжевого цвета с т. пл. 220—222° С

Представляют интерес превращения гетероциклической системы (302) с малонитрилом в 6-амино-1,1-дициано-1,3,5-гексатриен (303). Этот же продукт получен при обработке пиридиновой соли (304) малонитрилом [377]. Таким образом, 1,3,5-гексатриеновый остов построен за счет пиридинового ядра соединений 302 или 304 и малонитрила:

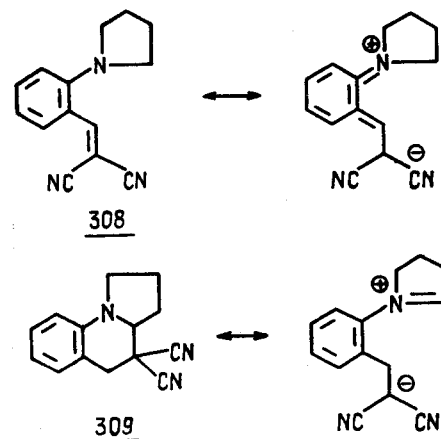


2-(7,7-Дициано-2,4,6-гептатриен-1-илиден)бензолы (307) получены алкилированием 2-метилбензозолиевых солей (305) 1,1-дициано-6-фениламино-1,3,5-гексатриенами (306) [378]:



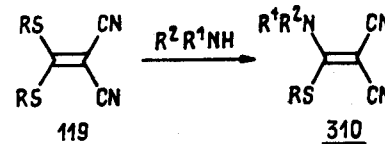
Олиговинилметиленмалонитрилы 294, 307 интересны в качестве мероцианинов.

В работе [379] изучен механизм циклизации 1-(2,2-дициановинилфенил)пирролидина (308) в 1,2-триметилен-3,3-дициано-1,2,3,4-тетрагидрохиолин (309):



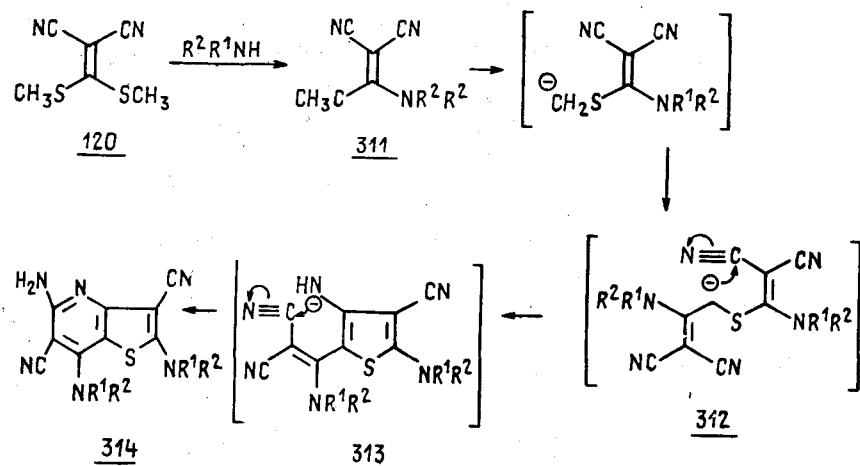
### 3.3.2. 1-Амино-1-алкилтио-2,2-дицианоэтилены

1-Амино-1-алкилтио-2,2-дицианоэтилены (310) получают из 1,1-диалкилтио-2,2-дицианоэтиленов 119 и аминов [266, 339, 380, 381]:

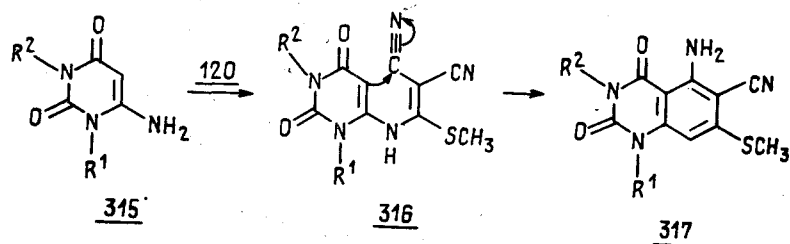


В случае метилтиопроизводных (311) под действием диизопрпиламида лития протекает их алкилирование. Последующая циклизация образующихся интермедиатов (312), (313)

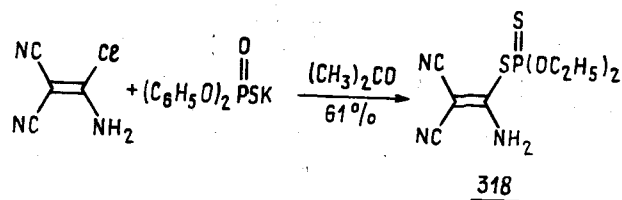
ведет к замещенным тиено[3,2-*b*]пиридинам (314) [266, 339]:



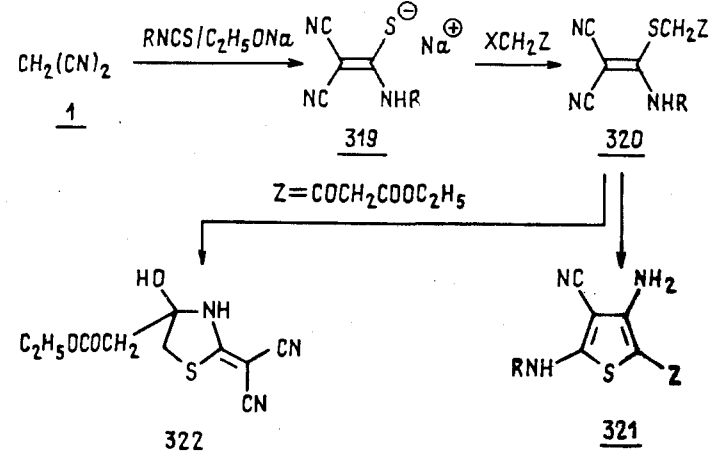
6-Аминоурацилы (315) реагируют с 1,1-диметилтио-2,2-дицианоэтиленом 120. Выделенные 6-(2,2-дициано-1-метилтио-1-винил)аминоурацилы (316) замыкают по реакции Торпа пиридиновое ядро, в результате чего получены пиридо[2,3-*d*]пиримидин-2,4(1*H*, 3*H*)-дионы (317) [380]:



$\beta,\beta$ -Дициано- $\alpha$ -О,О-диэтилтиофосфорилтио- $\alpha$ -аминокетен-S,N-ацеталь (318) выделен реакцией 1-амино-2,2-дициано-1-хлорэтилена с производными дитиофосфорной кислоты [382]:

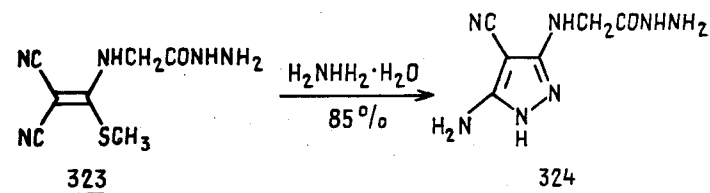


Аминокетен-S,N-ацетали (320) получают также взаимодействием малононитрила с изотиоцианатами и последующим алкилированием этилтиолатов галогенпроизводными. При этом соединения 320, содержащие активную метиленовую группу, замыкают тиофеновое ядро в условиях реакции Торпа и образуют замещенные 3-аминотиофены (321) [269, 383]. Для получения 3-аминотиофенов 321 можно исключить стадию выделения тиолатов (319) и ацеталей 320, а непосредственно добавлять к реакционной смеси алкилирующий агент и осуществлять циклизацию обычным образом [383, 384]:



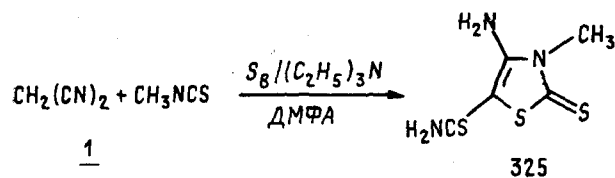
При алкилировании бромацетоуксусным эфиром получены тиазолины (322) [384].

В реакциях нуклеофильного замещения S,N-ацеталей более активной является алкилтиогруппа по сравнению с N-замещенной аминогруппой [266, 385, 386], поэтому взаимодействие гидразида N-(2,2-дициано-1-метилтиовинил)аминоуксусной кислоты (323) с гидразингидратом приводит к образованию гидразида N-[3(5)-амино-4-циано-5(3)-пиразолил]аминоуксусной кислоты (324) [385]:

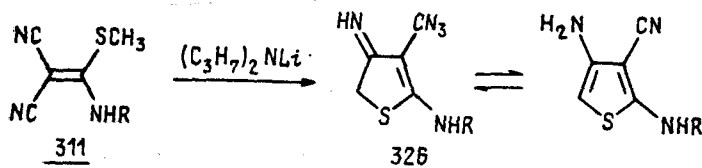


Аналогично получен 1-[3(5)-амино-4-циано-5(3)-пиразолил]-пиперазин [386].

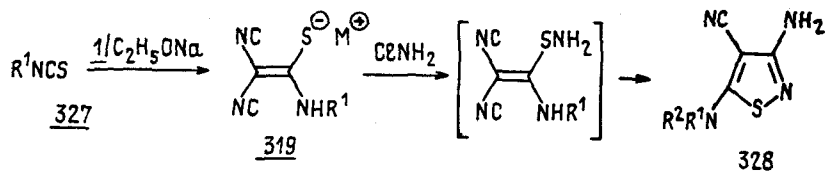
По патентным данным [387], в результате взаимодействия малононитрила с метилизотиоцианатом и элементарной серой образуется тиазолин-2-тион (325):



Показано, что 1-амино-1-алкиламино-2,2-дицианоэтилены **311** ( $\text{R}^2 = \text{H}$ ) циклизируются в 4-иминотиофены (326) [388]:



Алкилированием тиолатов (319) хлорацетонитрилом получены 2-дицианометил-4-тиазолины [389]. Тиолаты **319** при взаимодействии с хлорамином образуют 3,5-диамино-4-цианоизотиазолы (328) [390]:



**3,5-Диамино-4-цианоизотиазолы (328) [390].** К охлаждаемому льдом раствору 0,025 моль этилата натрия, приготовленному растворением 0,6 г (0,025 моль) натрия в 25 мл абсолютного этанола, прибавляют 1,65 г (0,025 моль) малононитрила и затем 0,025 моль изотиоцианата **327**. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре 12 ч, охлаждают и прибавляют 125 мл свежеприготовленного водного раствора хлорамина [390]. После завершения реакции смесь оставляют при комнатной температуре на 24 ч и выделившийся осадок отфильтровывают, сушат на воздухе, перекристаллизовывают из подходящего растворителя (табл. 6).

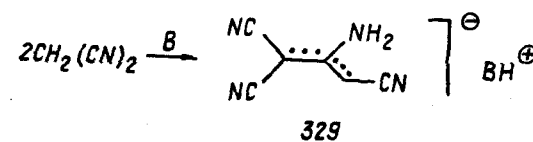
Таблица 6

3,5-Диамино-4-цианоизотиазолы (328) [390]

$\text{R}^1$	$\text{R}^2$	Выход, %	Т. пл., °С	Растворитель для кристаллизации
H	CH <sub>3</sub>	65	257—259	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	60	203—205	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub>	56	153—155	С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub>	52	192—194	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	65	230—232	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	44	233—235	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
H	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	48	236—238	ДМФА/С <sub>2</sub> Н <sub>5</sub> ОН
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	51	158—160	CH <sub>3</sub> ОН
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	56	186—188	CH <sub>3</sub> ОН
	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	53	212—214	CH <sub>3</sub> ОН

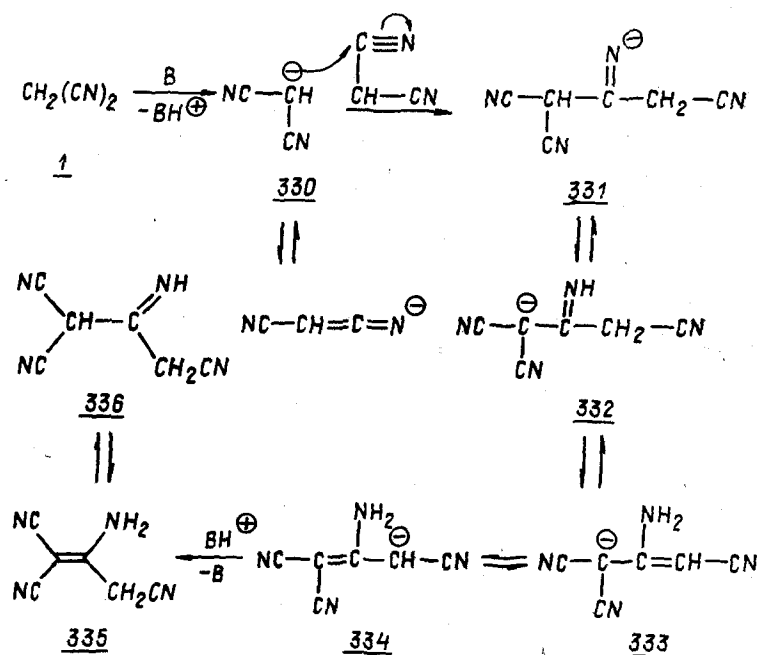
#### 4. Ди-, соди- и олигомеры малононитрила

Малононитрил легко димеризуется (по типу соединения (329)), тримеризуется и образует полимеры под действием оснований, протонных кислот, кислот Льюиса [391—400]. Он также образует содимеры с другими метиленактивными нитрилами (циануксусным эфиром, амидом циануксусной кислоты). Ди-, соди-, олигомеры малононитрила являются удобными исходными продуктами в синтезе различных гетероциклических соединений:



В условиях реакции Торпа имеет место отрыв протона от молекулы малононитрила **1** и образование аниона (330), атакующего электрофильный центр нитрильной группы другой молекулы малононитрила. При этом возникает анион (331)  $\rightleftharpoons$  (332)  $\rightleftharpoons$  (333)  $\rightleftharpoons$  (334) димера малононитрила (335) — 2-амино-1,1,3-трициано-1-пропена. Димер **335**, перекристаллизованный из воды, имеет т. пл. 170—172°С;  $\lambda_{\text{макс}}$  (CH<sub>3</sub>ОН) 272 нм; ПМР (ДМСО-*d*<sub>6</sub>)  $\delta$  3,82 (CH<sub>2</sub>) и 8,5—8,8 м. д. (NH<sub>2</sub>); *m/e* 132 (M<sup>+</sup>). Спектральные характеристики, в том числе ИК-

спектры, димера свидетельствуют в пользу енамина 335, а не имида (336) [393]:



Исследована кристаллическая структура димера малонитрила [393, 401]. Показано, что димер 335 может существовать в двух кристаллических модификациях.

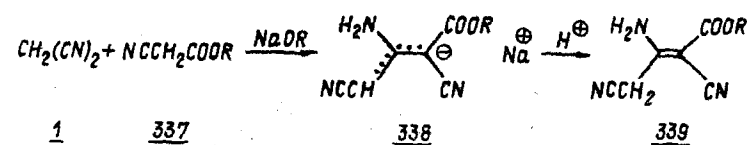
Таблица 7

Димер малонитрила			
№	Условия синтеза	Выход, %	Ссылка
1	NH <sub>4</sub> OH/100° C/3 мин/0° C	45	[391]
2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> NH/H <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	50	[392]
3	Na/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/55° C/30 мин	71	[393]
4	Na(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)/0° C, 40° C, 78° C	83	[394]
5	NaOH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (абс.)	80	[395]
6	NaOH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96%-ный)	79	[395]
7	NaOH/CH <sub>3</sub> OH	58	[395]
8	KOH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (абс.)	87	[395]
9	KOH/C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (96%-ный)	83	[395]
10	KOH/CH <sub>3</sub> OH	60	[395]
11	NaOH/H <sub>2</sub> O/CuSO <sub>4</sub> /90° C	42	[396]
12	Na/TГФ	75	[397]
13	Pt(P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	65	[398]
14	Pd[P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> /C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	80	[398]
15	HCl(газ)/C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /35° C	53	[393, 397]

Ряд методик получения димера малонитрила приведен в обзоре [393].

2-Амино-1,1,3-трициано-1-пропен 335 [395]. К охлажденному раствору 0,25 моль гидроксида калия в 100 мл соответствующего спирта прибавляют 33 г (0,5 моль) малонитрила. Температуру смеси при интенсивном перемешивании медленно поднимают до кипения. Через 5—10 мин выдержки выкристалливается калиевая соль димера 329 (BH<sup>+</sup>=K<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>O). После 30 мин нагревания реакционную массу охлаждают и выделившийся осадок калиевой соли димера отфильтровывают, промывают охлажденным спиртом и сушат. После растворения полученной соли в небольшом объеме воды раствор подкисляют концентрированной соляной кислотой до pH 4. Выделившийся продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из воды. Получают 58—87% продукта 335 с т. пл. 171° C (табл. 7, номера 5—9).

Аналогичными методами получают содимеры малонитрила с другими метиленактивными нитрилами. Так, синтезированы эфиры 3-амино-2,4-дицианокротоновой кислоты (339) — содимеры малонитрила и эфиров циануксусной кислоты [402]:

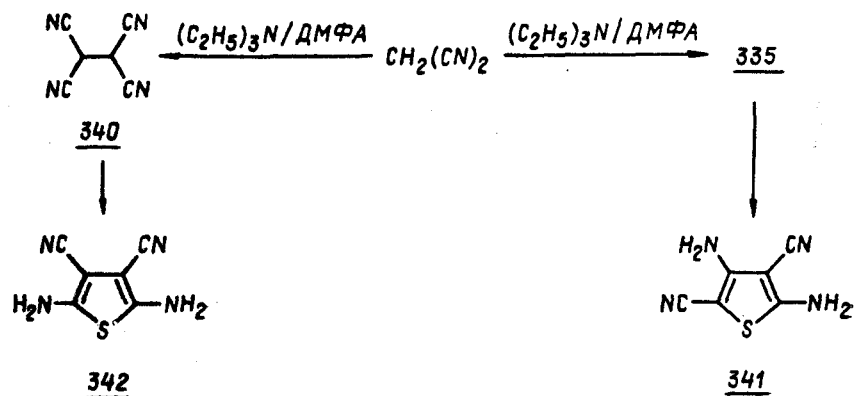


Эфиры 3-амино-2,4-дицианокротоновой кислоты 339 [402]. В 200 мл толуола суспендируют 0,5 моль алкоголята натрия, смесь нагревают до кипения и прибавляют за 10 мин смесь 33,1 г (0,5 моль) малонитрила и 0,5 моль циануксусного эфира (337). Смесь кипятят 50 мин, затем охлаждают и отфильтровывают соль (338), которую растворяют в небольшом объеме воды и подкисляют до pH 5 прибавлением 8 н. соляной кислоты. Выделившийся продукт отфильтровывают и перекристаллизовывают из смеси соответствующего спирта и воды. Получают 61% метилового эфира 339 (R=CH<sub>3</sub>) с т. пл. 167—168° C или 41% этилового эфира 339 (R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) с т. пл. 95—96° C.

Отдельные работы по химии олигомеров малонитрила суммированы в обзорах [393, 399, 400, 403]. Многообразны превращения ди-, соди-, олигомеров малонитрила вследствие наличия в составе молекул этих соединений нескольких реакционных центров. Поскольку эти соединения легко образуются в присутствии оснований, во многих реакциях малонитрила они являются побочными продуктами.

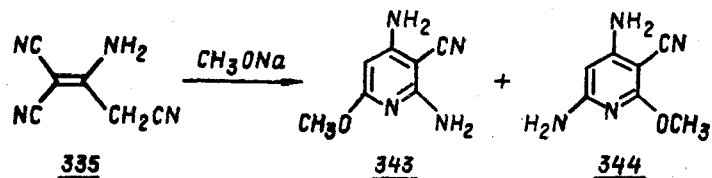
Димер малонитрила (в виде соли серебра) гладко алкилируется алкилиодидами по метиновой группе [393], поскольку вклад структур 332=333 в общее состояние аниона солей 329 превышает вклад других структур 331, 334. Димер малонитрила бромится по метиленовой группе [393].

Взаимодействие малононитрила с элементарной серой приводит к образованию двух продуктов, а именно изомерных 2,4-диамино-3,5-дициано- (341) и 2,5-диамино-3,4-дицианотиофенов (342) [404]. Предполагается, что интермедиатами этой реакции выступают соответственно через ряд последовательных стадий димер малононитрила 335 и тетрацианоэтан (340):



Как отмечено выше, взаимодействие сероуглерода с малононитрилом в водном аммиаке протекает с образованием смеси трех продуктов [301]. Получение главного продукта — 4,6-диамино-3,5-дициано-2Н-1-тиопирантиона-2 — включает стадию образования димера малононитрила 335, что подтверждается реакцией димера 335 с сероуглеродом в тех же условиях.

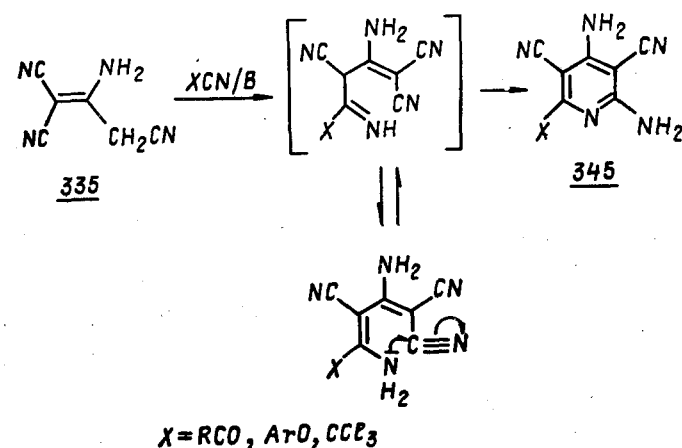
Димер малононитрила 335 диклизуется под действием метилата натрия и образуется смесь двух изомерных 2,4- (343) и 4,6-диамино-3-циано-6(2)-метоксипиридинов (344) [405]:



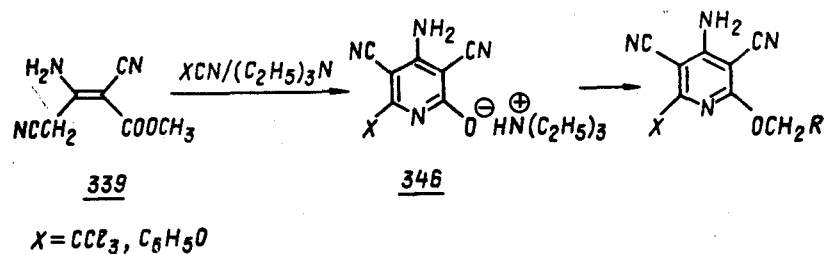
После 48-часового кипячения смеси в растворе метилата натрия в метаноле, упаривания и обработки водой, получено 87,5% смеси соединений 343 и 344. После перекристаллизации смеси из воды получают пиридин 344 с выходом 37,5%. Пиридин 343 выделяют хроматографированием остатка.

Димер 335 циклизуется с трихлорацетонитрилом, циановыми эфирами [406, 407], ацилцианидами [408] с образованием за-

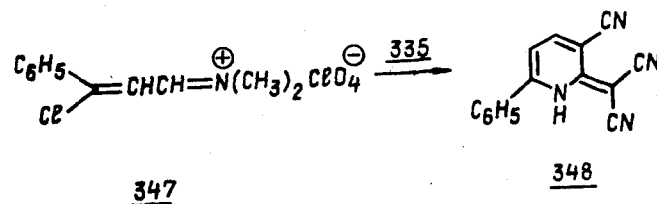
мещенных 2,4-диаминопиридинов (345) с высокими (60—75%) выходами:



Аналогично реагирует содимер 339 ( $\text{R} = \text{CH}_3$ ) [407], приводящий к 2-пиридинолатам (346), которые гладко алкилируются алкилгалогенидами:

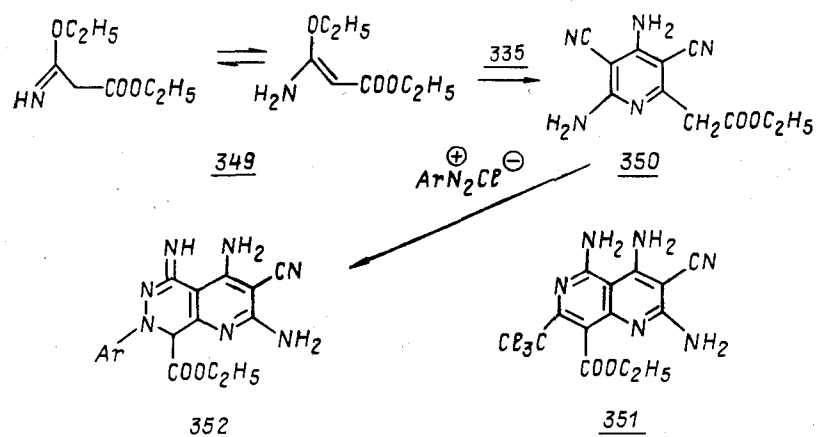


2-Дицианометилен-6-фенил-3-циано-1,2-дигидропиридин (348) синтезирован из соли (347) и димера 335 [409]:

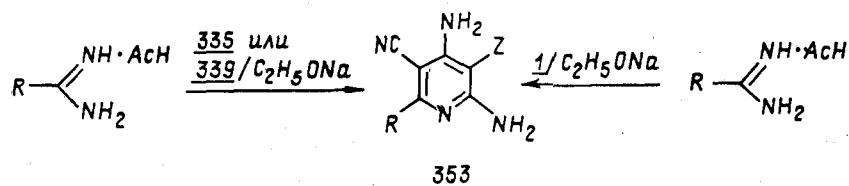


(4,6-Диамино-3,5-дицианопиридин-2-ил)уксусный эфир (350), предложенный в синтезе 2,4,5-триамино-1,6-нафтиридина (351)

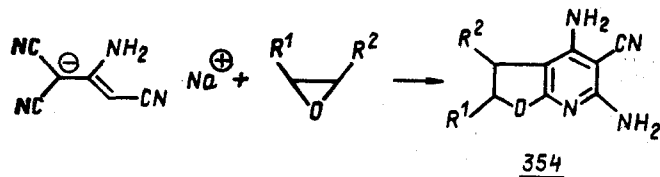
и пиридо[2,3-*d*]пиридазинов (352), получен взаимодействием димера (335) с иминоэфиром (349) [410, 411]:



Димер 335 и содимер 339 ( $R=CH_3$ ) вводятся в реакцию с амидами. Полученные таким путем 2,4-диаминопиридины (353) синтезируют также на основе малононитрила и амидинов [412]:



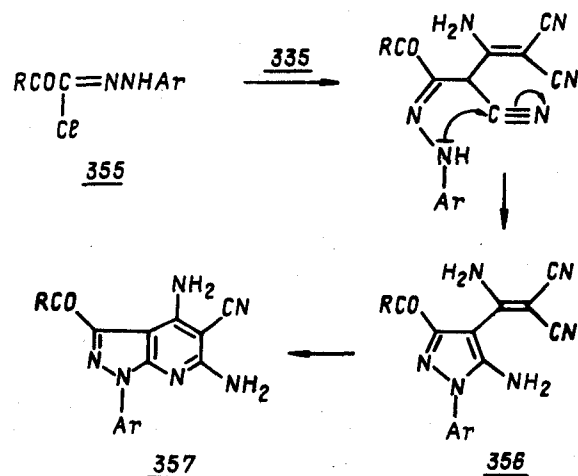
Натриевая соль димера 329 ( $BH^+=Na^++H_2O$ ) использована в синтезе 4,6-диамино-2,3-дигидрофуридо[2,3-*b*]пиридинов (354) [413]:



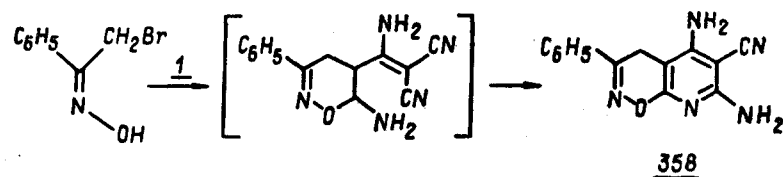
Вместо эпоксидов в реакцию введены 2-хлорэтанола [413].

В результате реакции галогенгидразонов 355 с димером 335 происходит образование производных 5-амино-4-(1-амино-

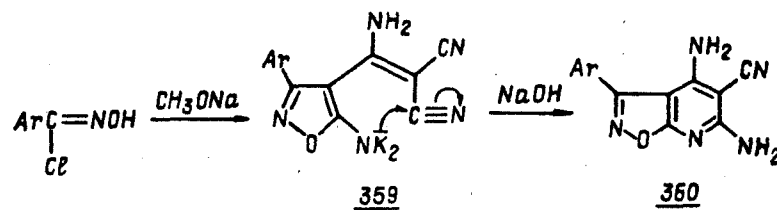
2,2-дициановинил)пиразолов (356) и, далее, пиразоло[3,4-*b*]пиридинов (357) [414]:



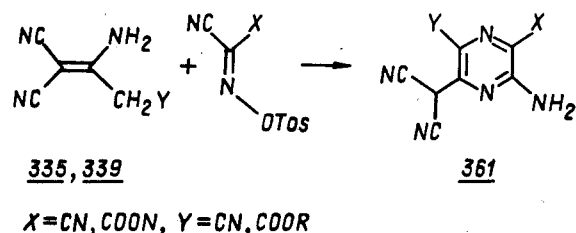
$\alpha$ -Бромкетоксимы с малононитрилом, по-видимому, через димер 335 образуют 5,7-диаминопиридо[3,2-*e*]-1,2-оксазины (358) [415]:



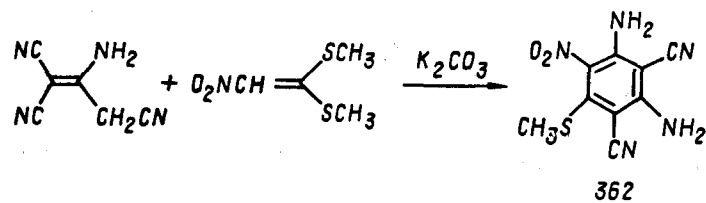
Конденсация димера малононитрила с хлорангидами гидроксамовых кислот дает 5-амино-4-(1-амино-2,2-дициановинил)изоксазолы (359), которые под действием щелочей замыкают пиридиновое кольцо с образованием замещенных 4,6-диамино-5-циано-3-арилизоксазоло[5,4-*b*]пиридинов (360) [416]:



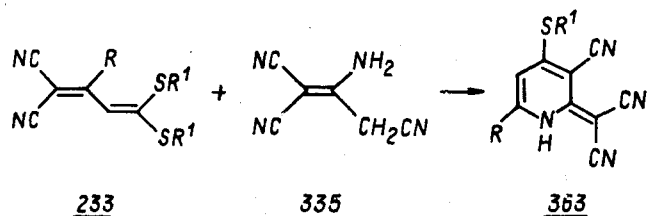
Димер 335 и содимеры 339 используют в синтезе замещенных 2-аминопиразинов (361) [417, 418]:



Интересно протекает взаимодействие димера малононитрила с 1,1-диметилтио-2-нитроэтиленом [419]. Синтезированный по этой реакции 1,3-диамино-2,4-дициано-5-метилтио-6-нитробензол (362) содержит метилтиогруппу, легко замещающуюся на нуклеофилы. Таким путем получены замещенные бензотиофены, -пиразолы, -тиофены:

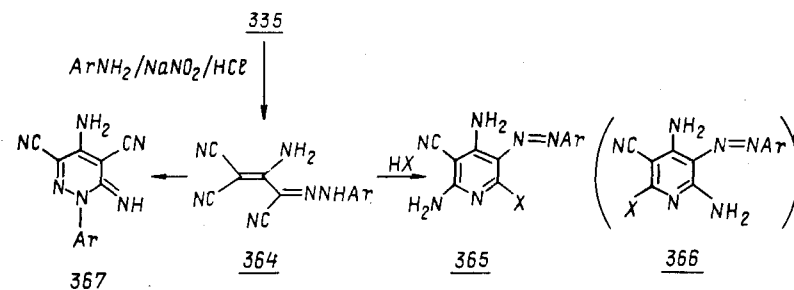


Показано также, что 1,1-диметилтио-4,4-дициано-1,3-бутадиены 233 конденсируются с димером малононитрила (335) и образуются 2-дицианометил-1,2-дигидропиридины (363) [315]:

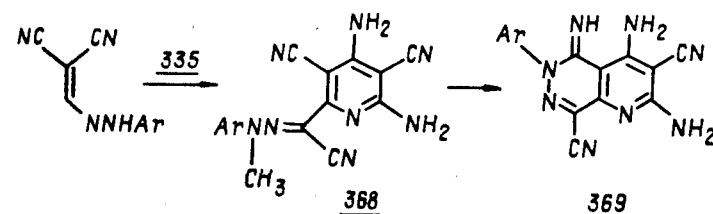


Димеры 335 и содимеры малононитрила 339 содержат в своем составе активную метиленовую группу. Известны реакции галогенирования, конденсации, протекающие по этой группе [420]. Конденсация димера 335 приводит к соответствующим

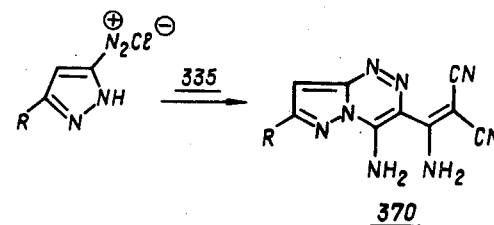
гидразонам (364), которые циклизируются в арилазопиридины (365) или (366) [421] и пиридазины (367) [422]:



Взаимодействие арилазомалононитрилов с димером малонитрила 335, приводящее к образованию пиридинов (368) и пиридо[2,3-d]пиридазинов (369), по-видимому, включает в качестве одной из стадий процесса реакцию Торпа [423]:



Сочетание хлорида пиразол-3(5)-ил-диазония с димером малонитрила сопровождается замыканием триазинового цикла и образованием пиридо[1,5-c]-1,2,4-триазинов (370) [424]:

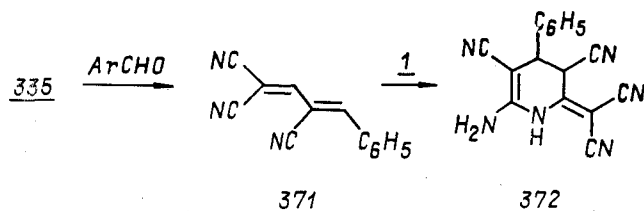


4-Амино-3,5-дициано-6-имино-1-(4-хлорфенил)пиридазин 367 ( $\text{Ar}=\text{4-ClC}_6\text{H}_4$ ) [422]. К раствору хлорида 4-хлорфенилдиазония, приготовленному из 0,01 моль 4-хлоранилина и необходимого количества соляной кислоты и нитрита натрия, при интенсивном перемешивании прибавляют 0,01 моль димера малонитрила и 5 г безводного ацетата натрия. Реакционную смесь оставляют при комнатной температуре на 15 мин и выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из эталона. Получают 70% 1-(4-хлорфенил)-2-(2-амино-1,3,3-трицианоаллилиден)гидразона 364 ( $\text{Ar}=\text{4-ClC}_6\text{H}_4$ ) в виде кристаллов желтого цвета с т. пл. 178°С.

Раствор 0,01 моль соединения 364 ( $\text{Ar}=\text{4-ClC}_6\text{H}_4$ ) в этанольном растворе гидроксида натрия, приготовленном из 0,01 моль гидроксида натрия и

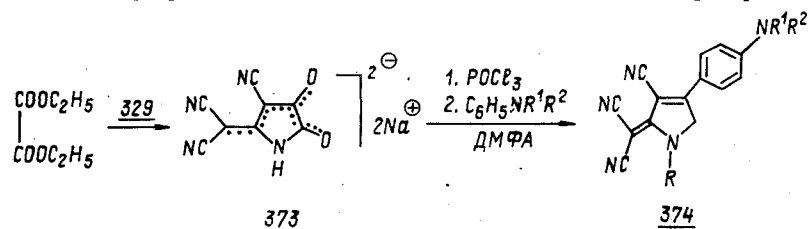
30 мл этанола, нагревают при кипении 30 мин. Растворитель удаляют в вакууме, остаток промывают водой и перекристаллизовывают из этанола. Получают 80% продукта с т. пл.  $>300^{\circ}\text{C}$ .

За счет активной метиленовой группы димер малононитрила 335 конденсируется с альдегидами [422, 425—430], ацетальми [431] и кетонами гетероциклического ряда [432, 433]. При этом получают арилиденпроизводные (371) димера 335 [425]. Соединения 371 с малононитрилом образуют гидрированные 2-дицианометиленилпиридины (372):

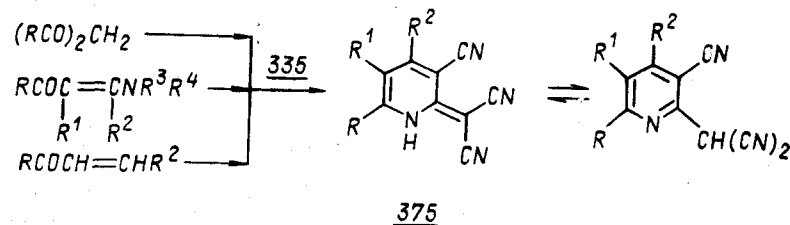


В случае салицилового альдегида конденсация сопровождается последующими превращениями. Аналогично вступают во взаимодействие содимеры малононитрила.

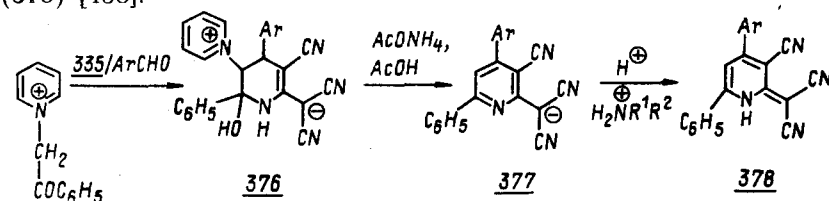
Производные 3-диалкиламинофенил-5-дицианометил-4-циано-2-пирролона (374), получаемые конденсацией натриевой соли димера малононитрила 329 ( $\text{BH}^+ = \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$ ) с щавелевым эфиром через соль (373), предложены в качестве красителей для гидрофобных волокон и синтетических смол [434]:



Конденсация 1,3-дикарбонильных соединений [428, 435] или их енаминов [435, 436] как и соответствующих халконов [422, 437, 438] с димером малононитрила 335 приводит к замещенным 2-дицианометил-3-цианопиридинов (375), родственных соединениям 348, 363, 372 и представляющих интерес в синтезе нафтиридинов [436], других гетероциклических соединений [428]:

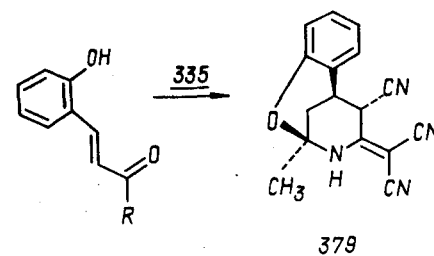


В случае солей пиридиния получены бетаины (376), превращаемые в соли (377) и 2-дицианометил-1,2-дигидропиридины (378) [438]:

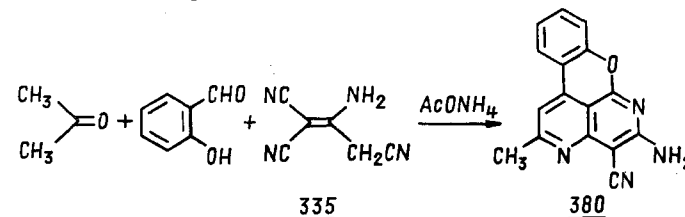


Изучена реакция 2,5-гександиона с димером малононитрила, приводящая к образованию 3,6-диметил-4,5-дициано-3-оксо-3,7-дигидро-2H-циклопента[с]пиридина [439].

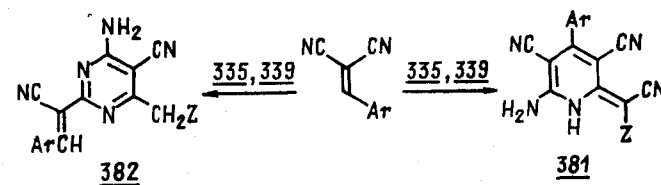
4-(2-Оксифенил)-3-бутен-2-он с димером образует конденсированную систему (379), содержащую фрагмент 2-дицианометил-3-цианопиридина [440]:



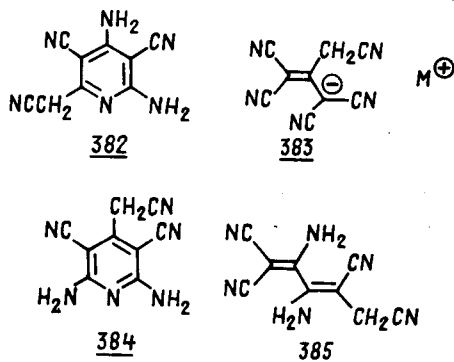
Конденсация салицилового альдегида, ацетона и димера малононитрила, протекающая в присутствии ацетата аммония, приводит к бензопиранонафтиридину (380) [440]:



Реакция димера малононитрила с арилиденмалонитрилами, по данным работ [422, 425], заканчивается образованием пиридинов (381), а по данным работ [441, 442], — пиримидинов (382):



Известны тримеры и сотримеры малононитрила [393, 399, 400]. История тримеров малононитрила подробно изложена в обзоре [393]. Следует отметить, что принятыми являются лишь структуры тримеров (382), (383), (384) и (385) [393]:



К собственно тримеру II можно отнести аммонийную соль **383** ( $M = NH_4$ ). 1,1,3,3-Тетрациано-2-цианометил-1-пропен **383** ( $M = H$ ) является сильной С-кислотой и дает соли **383**, использованные в синтезе азинов.

1,1,3,3-Тетрациано-2-цианометил-2-пропен-1-ид аммония **383** ( $M = NH_4$ ) [393]. В перемешиваемый раствор 10 г малононитрила в 20 мл метанола пропускают ток сухого аммиака. Через 30 мин реакционную смесь разбавляют 300–350 мл хлороформа для осаждения продукта. Блестящие пластинки отфильтровывают, фильтрат упаривают до небольшого объема и осадок отфильтровывают. Общий выход продукта с т. пл. 224–225°С составляет 8,8–9,0 г (88–90%) (табл. 8).

Таблица 8

## 1,1,3,3-Тетрациано-2-цианометил-1-пропениды (383)

М	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
$NH_4$	50	218–220	[391]
$NH_4$	—	220–224	[392]
$NH_4$	88–90	224–225	[393]
Na	68	248–250	[443]
K	—	210–212	[444]
$(CH_3)_4N$	72	104	[443]
$(C_2H_5)_4N$	77	85	[443]
$C_5H_6N$	—	151–153	[393]

Варьируя условия олигомеризации, можно направить реакцию в сторону образования одного из тримеров I–IV (табл. 9). Так, тример I получен тримеризацией малононитрила под дей-

Тримеры малононитрила

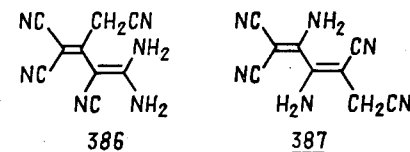
Тример	Соединение	Выход, %	Т. пл., °С	Ссылка
I	2,4-Диметил-3,5-дициано-6-циано-метилпиридин (382)	≈23	330–332	[393]
		55	332–334	[393]
II	1,1,3,3-Тетрациано-2-цианометил-1-пропенид аммония (383)	88–90	224–225	[393]
			295–300	[393]
III	2,6-Диамино-3,5-дициано-4-циано-метилпиридин (384)	≈17	(разл.)	[393]
IV	2,4-Диамино-1,1,3,5-тетрациано-1,3-пентадиен (385)	54	—	[445]

ствием безводного хлористого водорода [400], хлорида цинка (II) [393], диэтиламина [399], реакцией соли **383** ( $M = Na$ ) с малононитрилом [393]. Кроме того, тример I обнаружен среди продуктов реакции малононитрила с сероводородом в водном аммиаке [301]. Тример III обнаружен при нагревании реакционной смеси в присутствии аммиака [399], плавлением аммонийной соли **383** ( $M = NH_4$ ) [393].

4,6-Диамино-3,5-дициано-2-цианометилпиридин **382** [393]. Смесь 3 г малононитрила и 1 г безводного хлорида цинка (II) в 5 мл диметилформамида нагревают при перемешивании 15 мин при 95°С и 15 мин при комнатной температуре. Слегка желтоватый раствор (иногда продукт начинает выкристаллизовываться) разбавляют метанолом (или водным метанолом). При этом выделяются желтоватые пластинки, которые отфильтровывают. Получают 650–750 мг (23%) продукта с т. пл. 330–332°С (из диоксана).

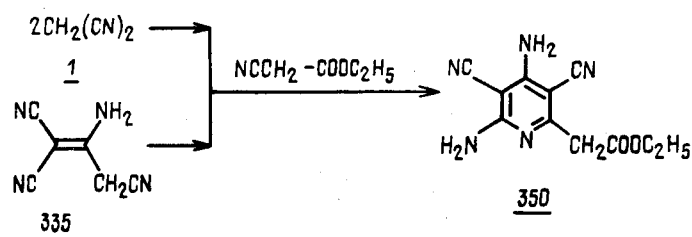
2,6-Диамино-3,5-дициано-4-дицианометилпиридин **384** [393]. В колбу Эрленмейера на 250 мл помещают 1 г соли **383** ( $M = NH_4$ ), закрывают стеклянной ватой и осторожно нагревают в вытяжном шкафу выше температуры плавления (до 230–250°С). Нагрев прекращают как только становится заметным выделение газа. Начинается сильная экзотермическая реакция и отложение бесцветных кристаллов продукта на стенках колбы. Реакционную массу экстрагируют теплым диоксаном трижды порциями по 30 мл, обесцвечивают и упаривают под азотом, пока не наступит кристаллизация (15 мл). Затем из диметилсульфоксида получают 0,15–0,18 г (15–18%) продукта с т. пл. 295–300°С (разл.).

Предполагается существование тримеров V (386) и VI (387) [393]:



Утверждается, что (4,6-диамино-3,5-дицианопиридин-2-ил)-уксусный эфир **350** образуется при взаимодействии димера ма-

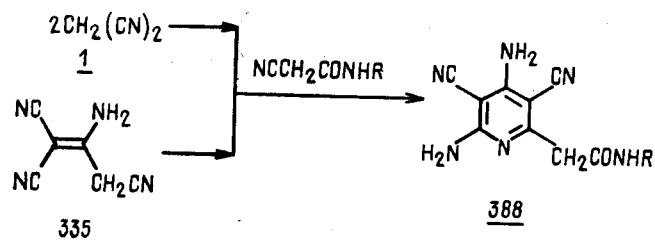
лононитрила 335 или двух молей малононитрила с циануксусным эфиром [446, 447]:



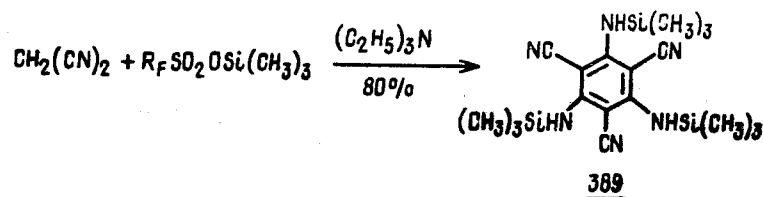
Однако в работах [446] и [447] приводятся различные температуры плавления для пиридина 350.

Этиловый эфир (4,6-диамино-3,5-дицианопиридин-2-ил) уксусной кислоты 350 [446]. Смесь 0,1 моль малононитрила и 0,05 моль циануксусного эфира, содержащую 0,5 мл пиперидина, нагревают на масляной бане при 140° С 40 мин и затем охлаждают. Образовавшийся твердый продукт промывают 70 мл кипящего этанола. Продукт перекристаллизовывают из диметилформамида. Получают 65% продукта с т. пл. 295° С (темнеет). Выход продукта по этой методике из димера малононитрила составляет 80%.

Аналогичные сотримеры малононитрила с цианацетамидами (388) синтезируют из димера 335 или малононитрила и цианацетамидов [447]:



Триметилсилилперфторалкилсульфонаты с малононитрилом (3 моль) образуют 1,3,5-трис(триметилсилиламино)-2,4,6-трицианобензол (389) [448]:

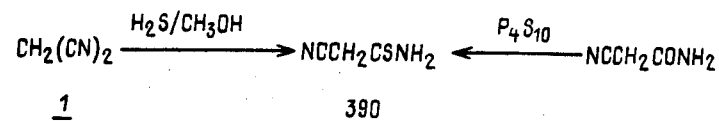


## 5. ЦИАНОТИО- И СЕЛЕНОАЦЕТАМИДЫ

Цианотио- и селеноацетамиды являются важными полупродуктами тонкого органического синтеза. На их основе получены самые разнообразные органические соединения, в первую очередь гетероциклические. Отдельные стороны химии цианотиоацетамида рассматриваются в обзорах [449—452].

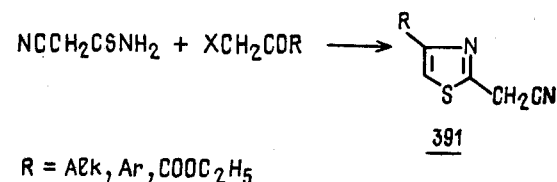
### 5.1. Цианотиоацетамид

Основными методами получения цианотиоацетамида (390) являются взаимодействия малононитрила с сероводородом и цианацетамида с пентасульфидом фосфора [449, 450, 452—455]:



Удобным реагентом для замены атома кислорода на атом серы служит реагент Лавессона — 2,4-бис-(4-метоксифенил)-2,4-дитиоксо-1,3,2,4-дитиадифосфоретан. Более предпочтительным является первый способ, основанный на использовании малононитрила.

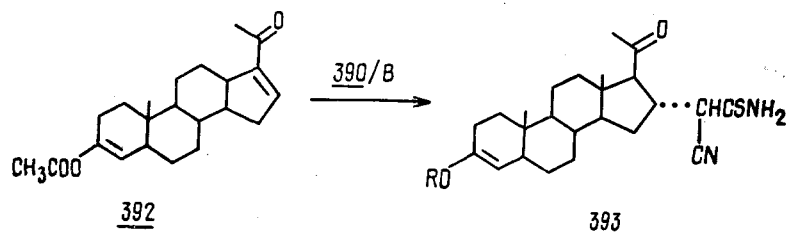
Существуют определенные трудности алкилирования цианотиоацетамида по метиленовой группе. Так, алкилирование его алкилгалогенидами протекает по атому серы, а взаимодействие с α-галогенкарбонильными соединениями используется на практике для получения тиазолов (391), тиазилинов, тиазолинтионов и других соединений [450, 456—458]:



Однако этиловый эфир 3-хлор-2,4-диоксопентановой кислоты с цианотиоацетамидом реагирует как 1,3-дикетон [459].

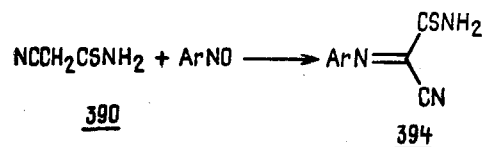
Присоединение цианотиоацетамида к непредельным соединениям приводит к С-замещенным тиоамидам 390. Так, присоединением цианотиоацетамида к ацетату прегна-5,16-диен-3β-ол-20-она

(392) в присутствии оснований синтезирован (3 $\beta$ -окси-5-прегнен-20-он-16 $\alpha$ -ил)цианотиоацетамид (393) [460, 461]:

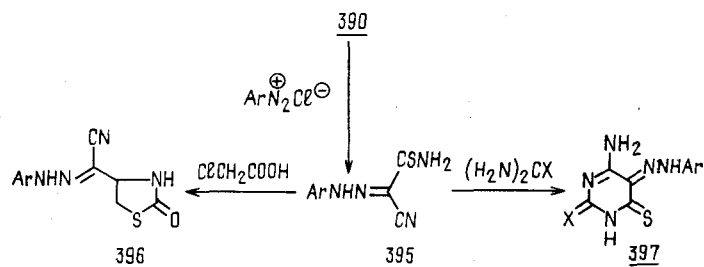


В зависимости от условий реакции происходит гидролиз сложноэфирной группы. При этом получена смесь соединений 393 (R=H) и 393 (R=CH<sub>3</sub>CO).

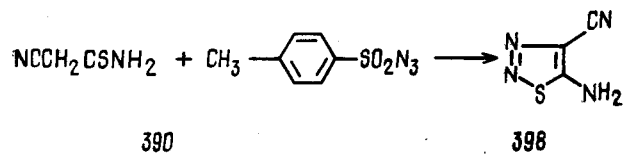
Известны другие реакции, протекающие по метиленовой группе цианотиоацетамида. Нитрозирование его ведет к изонитрозиоцианотиоацетамиду [462]. При конденсации нитрозопроизводных ароматических аминов с цианотиоацетамидом образуются арилиминоцианотиоацетамиды (394) [449]:



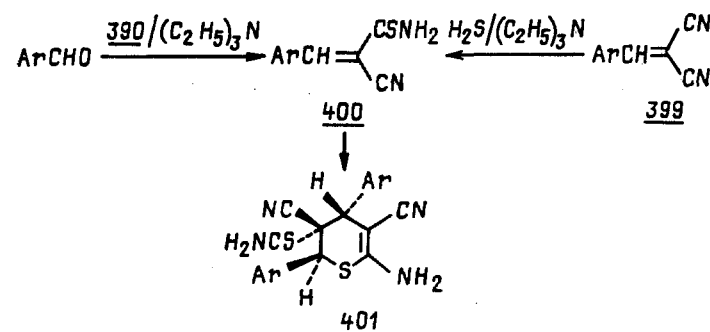
Сочетанием тиоамида 390 с солями арилдиазония получены арилазоцианотиоацетамиды (395), предложенные в синтезе производных 2-тиазолидинонов (396), пиримидинтионов (397) [457]:



Взаимодействием цианотиоацетамида с 4-толуолсульфоназидом синтезирован 5-амино-3-циано-1,2,3-тиадиазол (398) [463]:

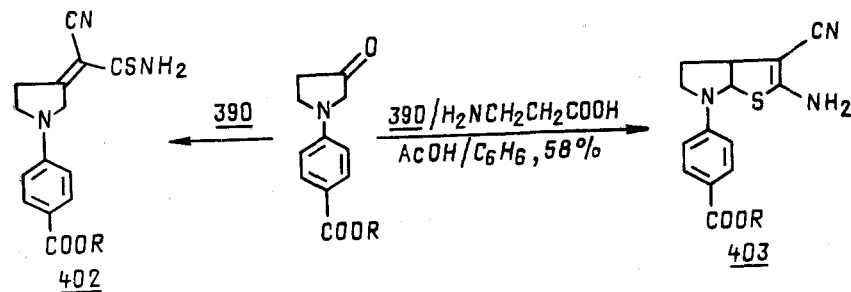


Конденсацией цианотиоацетамида с карбонильными соединениями получены соответствующие илденпроизводные цианотиоацетамида [455, 464]. Доступные этим методом тиоамиды коричной кислоты (400) получены также из ариленмалононитрилов (399) и сероводорода [455]:

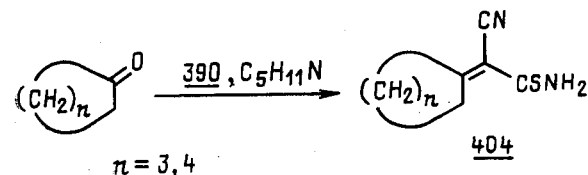


Однако в ряде случаев соединения 400 (Ar=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, 4-FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-BrC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) спонтанно в результате [2+4]-циклоприсоединения димеризуются в замещенные 3,4-дигидро-2H-тиопираны (401) [455].

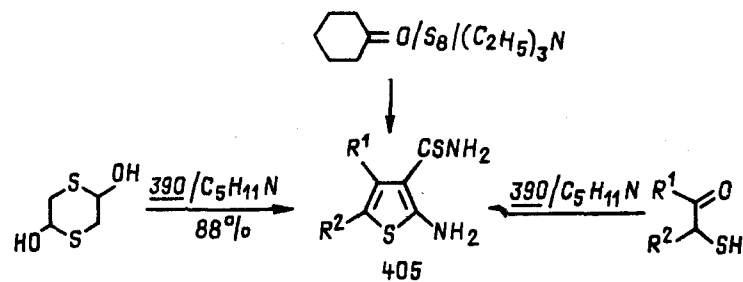
Синтезирован также [1-(4-алкоксикарбонил)-пирролидин-3-илиден]цианотиоацетамид (402). Эта реакция, осуществляемая в присутствии  $\beta$ -аланина с азеотропной отгонкой воды, ведет к образованию тетрагидротиено[2,3-*b*]пиррола (403) [464]:



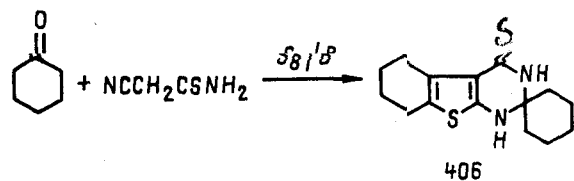
Аналогично образуются циклоалканилденцианотиоацетамиды (404) [465]:



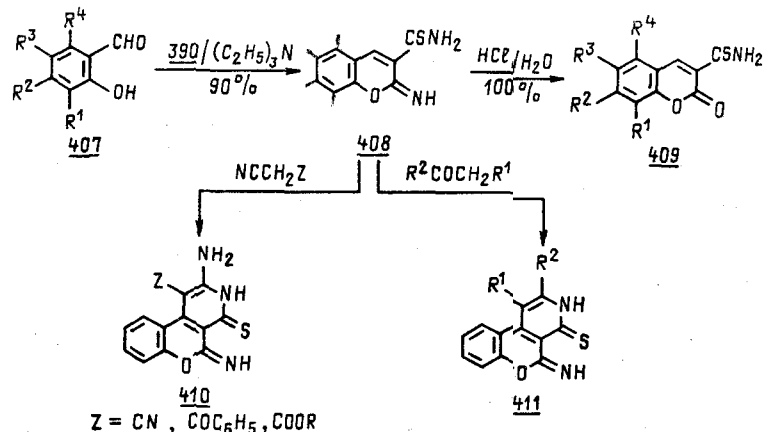
По реакции Гевальда [1] получены 2-амино-3-тиокарбамоил-тиофены (405) [466, 467]:



В случае циклогексанона, цианотиоацетамида и порошкообразной серы выделяется 2-циклогексанспиро-5,6-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидротиено[2,3-*d*]пиримидин (406) [467, 468], по-видимому, через соответствующие тиофены 405 ( $R^1-R^2=-(CH_2)_4-$ ):

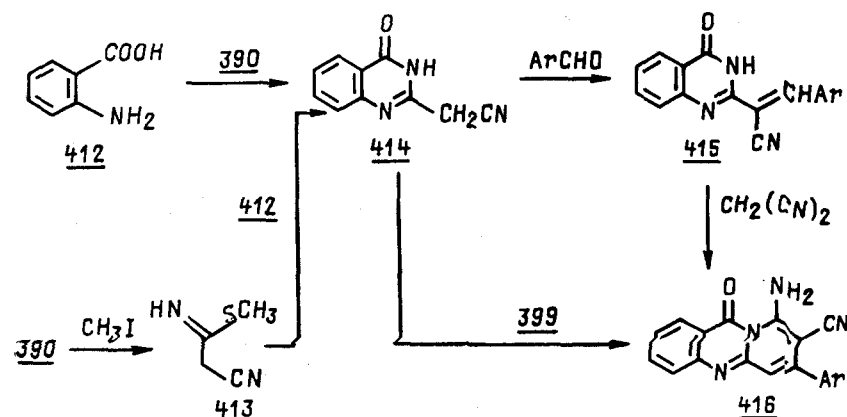


Конденсация салицилового альдегида и его замещенных (407) сопровождается замыканием пиранового ядра и образованием 2-имино-3-карбамоил-2Н-бензо[*b*]пиранов (408) [469, 470], использованных в синтезе 3-тиокарбамоилкумаринов (409) [470] и других гетероциклических соединений (410), (411) [469]:

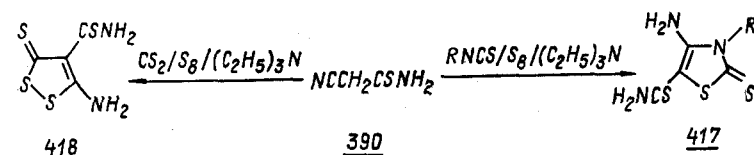


2-Цианометил-4-хиназолинон (414) получен реакцией антрахиновой кислоты (412) с цианотиоацетамидом или получаемым

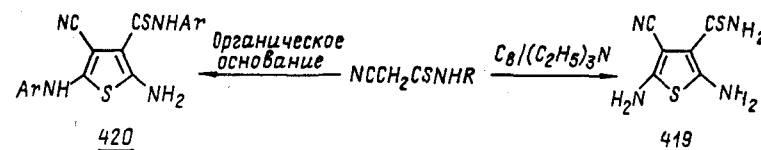
на его основе иминотиоацеталем (413) [471, 472]. Хиназолинон 414 применяется в синтезе пиrido[2,1-*b*]хиназолинона (416). При этом используются два направления: реакция соединения 414 с ариленмалононитрилами 399 или альдегидами с последующим взаимодействием хиназолона (415) с метиленактивными нитрилами:



Цианотиоацетамид при взаимодействии с изотиоцианатами и серой или сероуглеродом и серой превращается в тиазолины (417) или 1,2-дитиолы (418), соответственно [467]:



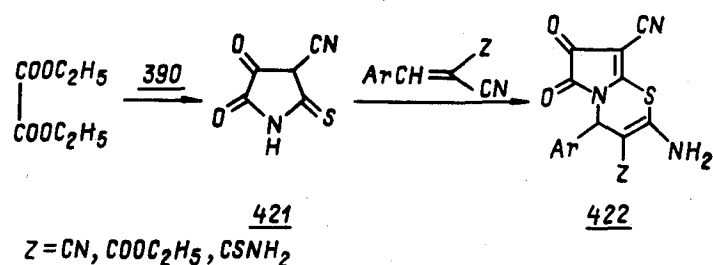
Цианотиоацетамид [467] и его N-арилзамещенные [473] окисляются в 2,5-диаминотиофены (419), (420):



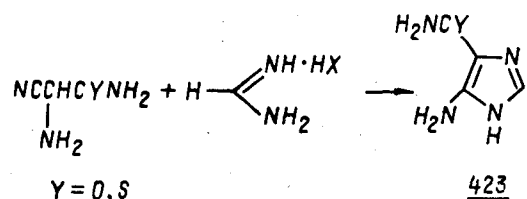
Описанный в работах [474, 475] продукт окислительной димеризации 4,6-диамино-3-циано-2(5Н)-пиридинтион, по-видимому, является 4,6-диамино-3-циано-2(1Н)-пиридинтионом [452].

Отмечено, что взаимодействие цианотиоацетамида с щавелевым эфиром приводит к 4,5-диоксо-5-пирролидинтиону (421),

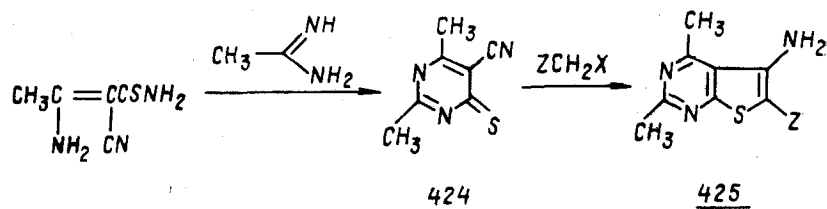
превращаемому в пирролидино[1,2-*b*]-1,3-тиазин-5,6-дионы (422) [476]:



Аминоцианоацетамиды превращаются в 4(5)-амино-5(4)-имидазолкарбоксамида (423) [477] по реакции:

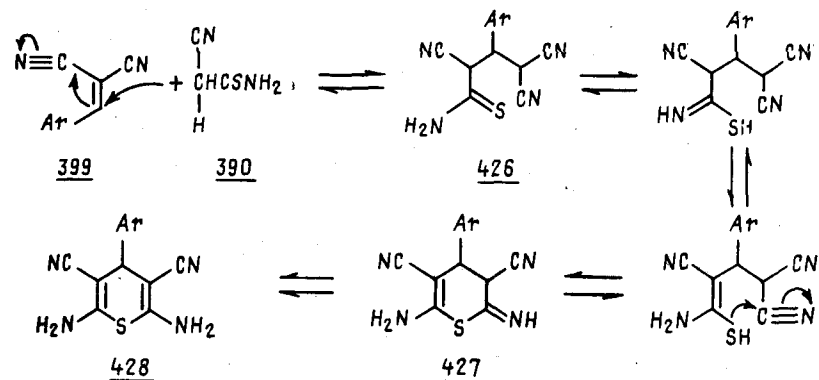


Аналогично на основе N-ацилтиоамида 3-амино-2-цианокроновой кислоты синтезированы пиримидинтионы (424) и тиено[2,3-*d*]пиримидины (425) [478]:

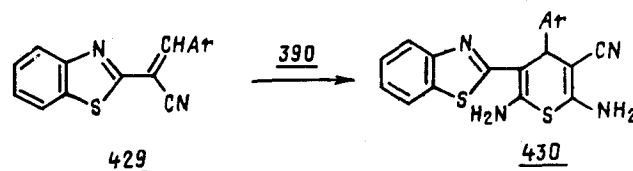


Непредельные нитрилы 399 и цианотиоацетамид использованы в синтезе 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов (428) [452, 479—483]. По-видимому, реакция протекает как присоединение по Михаэлю с последующей циклизацией интермедиата (426) за счет взаимодействия нуклеофильного центра атома серы с электрофильным центром нитрильной группы.

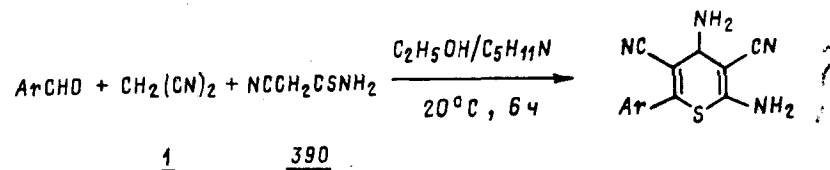
Образующийся имин (427) стабилизируется в виде диамина 428:



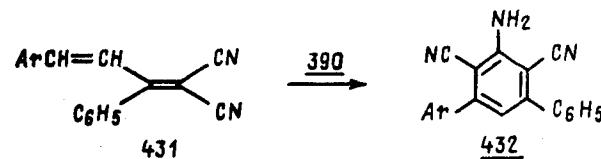
Аналогично с цианотиоацетамидом реагируют 2-(2-арил-1-циановинил)-бензтиазолы (429), образующие 4Н-тиопираны (430) [484]:



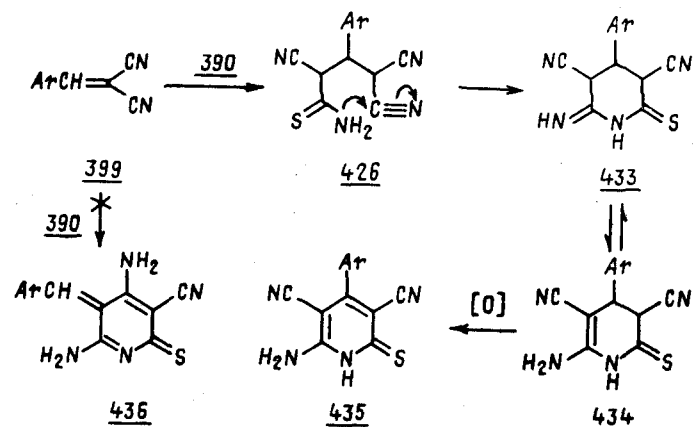
Показано, что 4-арил-4Н-тиопираны 428 образуются также конденсацией ароматических альдегидов с цианотиоацетамидом и малононитрилом [485]:



Реакция 4-арил-1,1-дициано-2-фенил-1,3-бутадиенов (431) с цианотиоацетамидом ведет к 3-арил-2,6-дициано-5-фениланилинам (432) [486]:



Однако взаимодействие указанных реагентов **390** и **399** в спиртовой среде при нагревании под действием органических оснований приводит к образованию 6-амино-4-арил-3,5-дициано-2(1H)-пиридинтионов (**435**), по-видимому, через интермедиаты (**433**) и (**434**) [452, 487—491]:



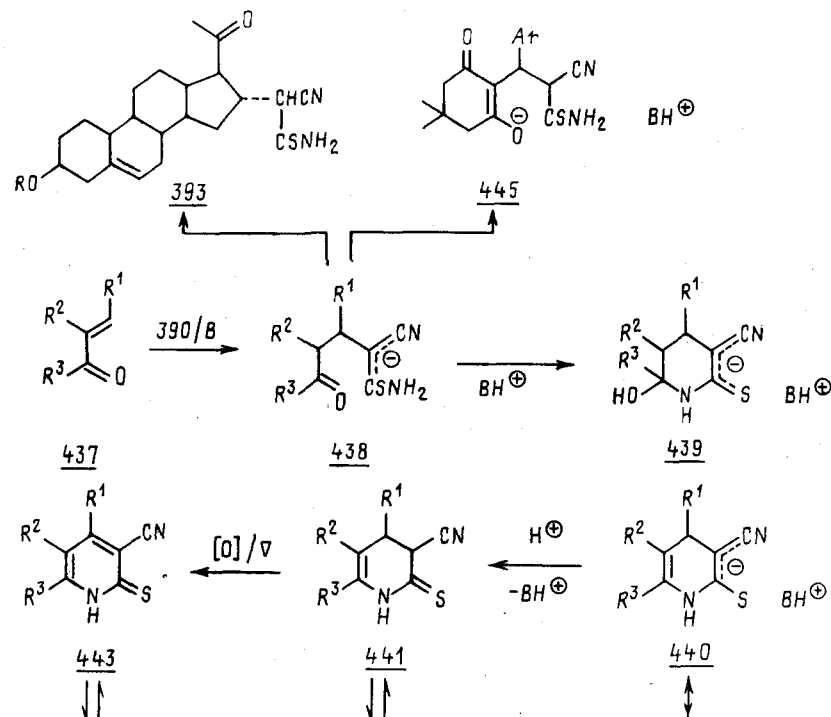
Как будет показано ниже, 4H-тиопираны **428** в указанных условиях трансформируются в 2(1H)-пиридинтионы (**439**). В обоих случаях в качестве интермедиата выступает один и тот же аддукт Михаэля **426**. По-видимому, в кинетически контролируемых условиях наблюдается образование 4H-тиопиранов **428**, а в термодинамически контролируемых условиях — 2(1H)-пиридинтионов **435**.

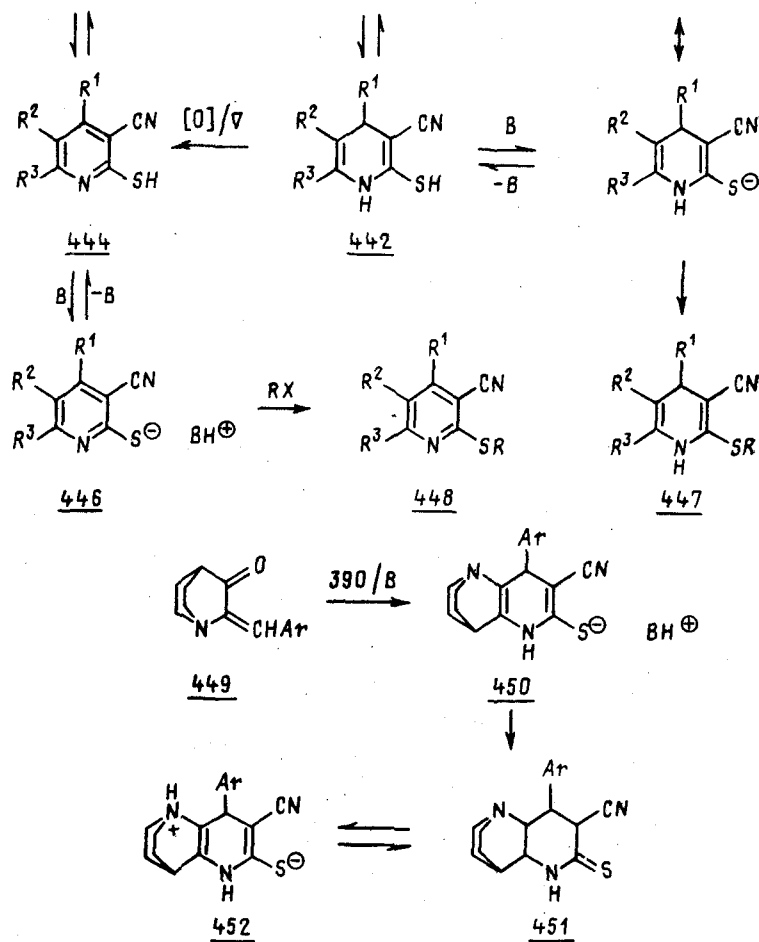
В работе [492] указывается на выделение 3,4-дигидро-2(1H)-пиридинтионов **434**. Однако в атмосфере воздуха это вряд ли возможно в указанных условиях. Нет подтверждений также о выделении тиона (**436**), приводимого в работе [493]. Кроме того, описанные в работе [482] 2,6-диамино-4-(4-метоксифенил)-**428** ( $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) и (4-хлорфенил)-3,5-дициано-4H-тиопираны **428** ( $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ), в действительности, являются 6-амино-3,5-дициано-4-(4-метоксифенил)-**435** ( $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ) и (4-хлорфенил)-2(1H)-пиридинтионами **435** ( $\text{Ar} = 4\text{-ClC}_6\text{H}_4$ ) [452].

$\alpha,\beta$ -Непредельные кетоны и альдегиды широко используются в синтезе замещенных 2(1H)-пиридинтионов [452, 494—515]. По-видимому, первоначально в присутствии органических оснований следует присоединение цианотиоацетамида **390** к непредельному карбонильному соединению (**437**) с образованием соли аддукта Михаэля (**438**). Следует отметить, что в абсолютном большинстве случаев аддукты **438** выступают в качестве интермедиатов рассматриваемого процесса. И только в случае димедона (**445**), как будет показано ниже, их удалось изолировать и охарактеризовать [491]. Свободные аддукты получены в ряду производного димедона и прегненолона **392** [460, 461]).

Далее аддукты **438** замыкают пиперидиновое кольцо за счет внутримолекулярного взаимодействия карбонильной и амидной групп. При этом отмечается выделение гидроксилсодержащих солей **439** [503 506, 507]. Соединения **439** легко теряют воду и переходят в 1,2,3,4-тетрагидропиридиниевые соли (**440**), которые обсуждаются в работах [494, 506, 507]. При подкислении солей **440** получены 3,4-дигидро-2(1H)-пиридинтионы (**441**), таутомерные (1,4-дигидропиридин-2-ил)тионам (**442**). Существование тиольной формы **442** нашло подтверждение в работах [491, 494, 500, 507, 509, 513]. Существование тионной **441** и тиольной **442** форм определяется, прежде всего, их строением, условиями. Так, наличие пиридиниевого заместителя в положении 4 благоприятствует стабилизации формы бетаина [491]. По-видимому, 4-арил-3-циано-5,8-этан-5,6,7,8-тетрагидро-1,5-нафтиридин-2(1H)-тионы (**451**), получаемые из 2-арилиден-3-оксохиноклидинов (**449**) через соли (**450**), существуют в форме бетаина (**452**) [500]:

В работах [506, 512] обсуждаются также изомеры тиона **441**.





Соединения 441 или 442 легко окисляются кислородом воздуха (или в результате реакции цис-пропорционирования) в тионы (443), таутомерные тиолам (444). Однако многочисленные спектральные характеристики свидетельствуют в пользу тионной формы 443. Основания стабилизируют тиольную форму. При этом они существуют в виде солей (446). Алкилирование солей 440 и 446 приводит к образованию 1,4-дигидропиридинов (447) [494, 509, 513] и пиридинов (448), соответственно [461, 495, 498, 499, 502, 510, 511, 513].

4,6-Диарил-6-окси-3-циано-5-этоксикарбонилпиперидин-2-ил)тиолаты натрия 439 (BH<sup>+</sup>=Na<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>O) [503]. К раствору метилата натрия, полученному растворением 10 ммоль натрия в 6 мл абсолютного метанола, прибавляют 1 г (10 ммоль) цианотиоацетамида, растворенного в 15 мл абсолютного метанола. Полученный раствор выливают в суспензию 10 ммоль соеди-

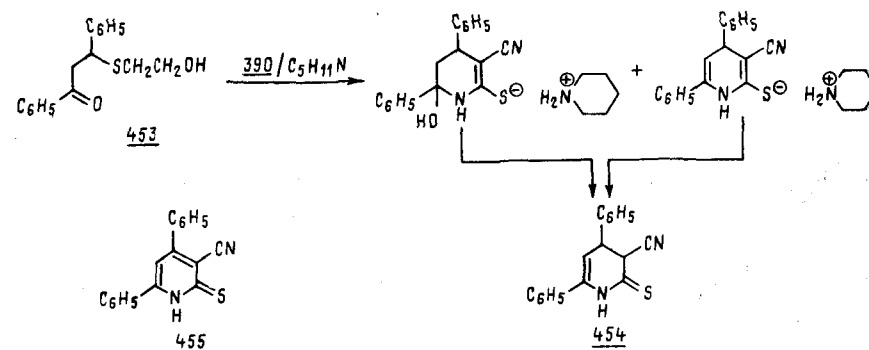
нения 437 (R<sup>1</sup>=R<sup>3</sup>=Ar, R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) в 20 мл сухого метанола. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 24 ч. Растворитель упаривают в вакууме и получают соединения 439, приведенные в табл. 10.

Таблица 10

(4,6-Диарил-6-окси-5-этоксикарбонилпиперидин-2-ил)тиолаты натрия 439 (R<sup>1</sup>=Ar, R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, BH<sup>+</sup>=Na<sup>+</sup>+H<sub>2</sub>O) и 4,6-диарил-3-циано-5-этоксикарбонил-3,4-дигидро-2(1H)-пиридинтионы 441 (R<sup>1</sup>=Ar, R<sup>2</sup>=COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>3</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [503]

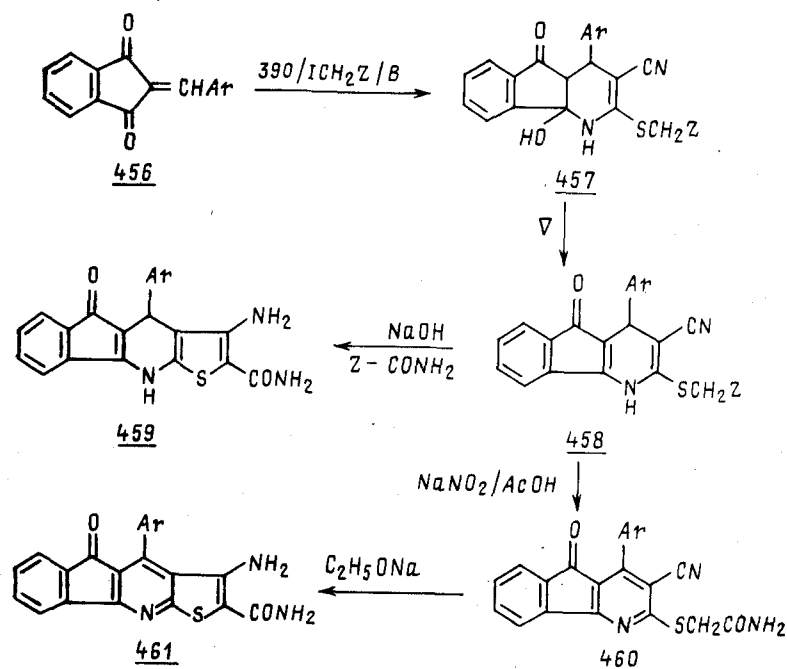
R <sup>1</sup>	439		441	
	Выход, %	Т. пл., °C	Выход, %	Т. пл., °C
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	99	145—147	75	142—144
4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	98	130—132	60	174—176
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	99	172—174	50	140—142
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	98	135—137	80	165—167
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	96	168—170	73	180—181

2(1H)-Пиридинтионы 443 легко окисляются до соответствующих бис(пиридин-2-ил)дисульфидов [508]. Пары кипящего растворителя препятствуют доступу кислорода воздуха в реакционный сосуд. В ряде случаев в качестве стабилизатора, препятствующего окислению тионов в дисульфиды, используют 2-меркаптоэтанол [508]. По-видимому, в условиях реакции может образовываться продукт присоединения его к халкону (453). Этот прием использован в работе [507] для получения гидрированных пиридинтионов (454), которые легко переводятся в соединения (455) [506]:



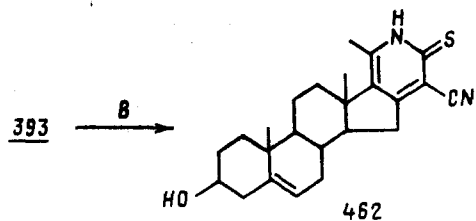
В качестве примера можно привести синтез гидрированных индено[1,2-в]пиридинов (458), его алкилирование и окисление [496]. Показано, что реакция 2-арилиден-1,3-индандиона (456) с цианотиоацетамидом 390 с последующим добавлением Z-алкилгалогенидов к реакционной смеси приводят к 2-алкилтио-4-

арил-9б-окси-5-оксо-3-циано-1,4,4а,9б-тетрагидроиндено[1,2-в]пиридинам (457), которые легко дегидратируются до инденопиридинов 458. Показано, что соединения 458 по реакции Торпа (Z-электроноакцепторный заместитель) замыкают тиофеновое кольцо с образованием 3-амино-4-арил-5-оксо-4,10-дигидроиндено[1',2':6,5]пиридо[2,3-в]тиофенов (459). В то же время они окисляются до индено[1,2-в]-пиридинов (460). В свою очередь, соединения 460 превращаются в индено[1',2':6,5]пиридо[2,3-в]-тиофены (461):

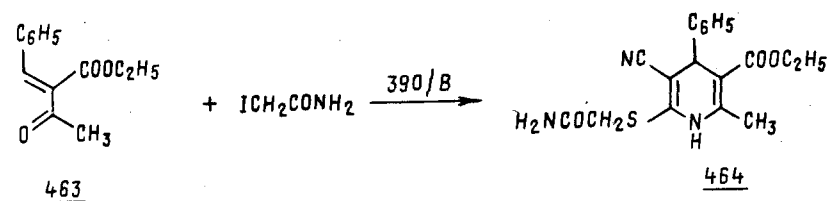


Следует отметить, что наличие в молекулах гидрированных соединений 440 и 441 в положении 5 электроноакцепторных заместителей ( $R^2=COOC_2H_5$ ,  $COCH_3$ ) способствует их стабилизации.

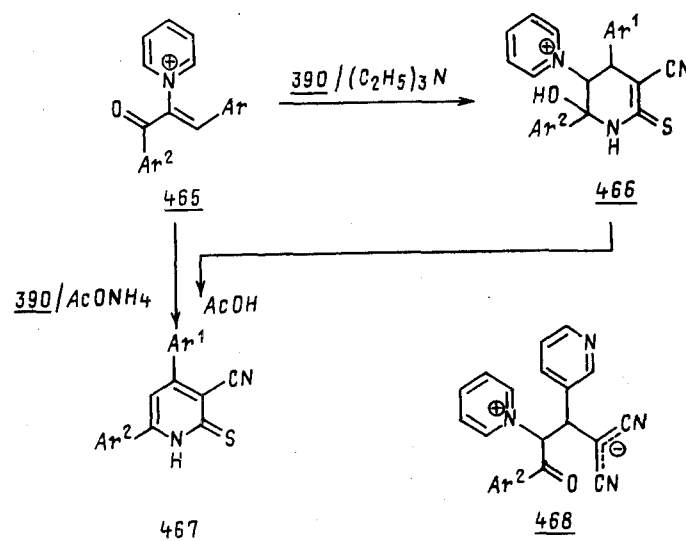
Показано, что указанный метод получения пиридинтионов дает хорошие результаты применительно к синтезу андростено-[16, 17 с]-пиридинов (462) [460, 461]:



Представляет интерес реакция бензилиденацетоуксусного эфира (463) с цианотиоацетамидом и иодацетамидом в присутствии пиперидина, приводящая к (6-метил-4-фенил-3-циано-5-этоксикарбонил-1,4-дигидропиридин-2-ил)тиоацетамиду (464) [513]:

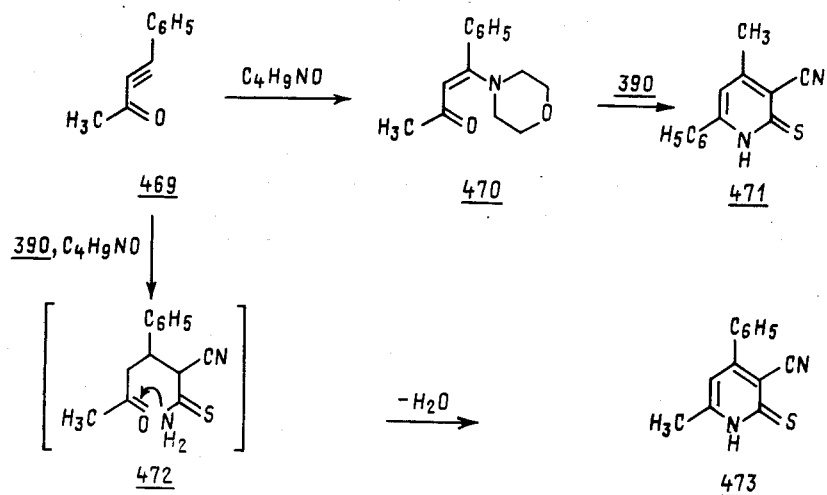


(1-Ароилстирил)пиридиниевые соли (465) с цианотиоацетамидом в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония образуют 4,6-диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионы (467). Показано, что реакция протекает через бетаины (466), изолированные и независимым синтезом превращенные в тионы 467. Кроме того, бетаины 466 и тионы 467 получены при обработке 1,4-илидов (468) сероводородом под действием триэтиламина [514]:



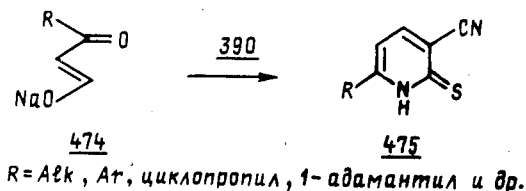
В работе [515] приводится пример использования ацетиленовых карбонильных соединений в синтезе замещенных 2(1H)-пиридинтионов. Установлено, что на основе ацетилфенилацетилена (469) целенаправленно с высокой региоселективностью получены 6-метил-4-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтион (473) и 4-метил-6-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтион (471). Если реак-

цию кетона **469** с цианотиоацетамидом проводить в присутствии этилата натрия или морфолина, то образуется соединение **471**. По-видимому, первоначально образуется аддукт Михаэля (**472**), последующая внутримолекулярная циклизация которого приводит к пиридину **473**. В присутствии морфолина в результате реакции получается смесь *E,Z*-изомеров  $\beta$ -енаминокетона (**470**), при конденсации которого с цианотиоацетамидом образуется пиридин **471**:



Тион **473** получен также из бензальацетона [516] и другими методами.

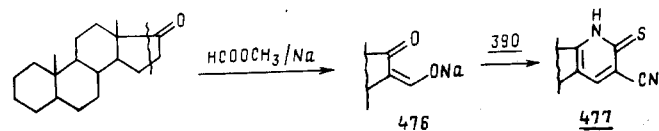
Хорошо изучены реакции 1,3-дикарбонильных соединений с цианотиоацетамидом. В реакцию вводятся 1,3-дальдегиды [516], 1,3-альдегидокетоны [516—526] и 1,3-дикетоны [494, 510, 516, 527—537]. Натриевые соли  $\alpha$ -формилкетон —  $\alpha$ -оксиметилкетон (**474**) — образуют 6-замещенные 3-циано-2(1H)-пиридинтионов (**475**) [517—523]:



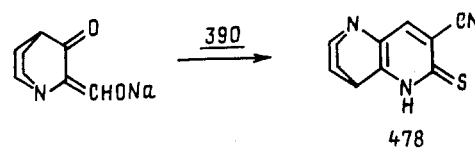
Следует отметить, что исходные 1,3-альдегидокетоны (получаемые из карбонильных соединений с активной метиленовой группой и эфиров муравьиной кислоты) и их натриевые соли можно вводить в реакцию без выделения из реакционной смеси.

Рассматриваемые реакции распространены на синтез анне-

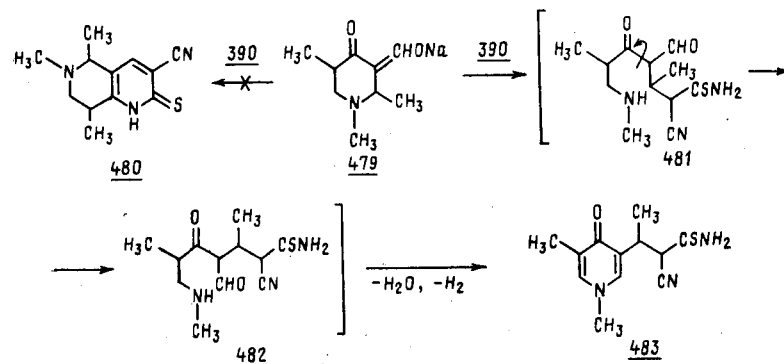
лированных с пиридином стероидов [524]. Так, 3-циано-5-андростено[17,16-*в*]пиридин-2(1H)-тион (**477**) получен взаимодействием натриевой соли 16-оксиметил-17-андростанона (**476**) с цианотиоацетамидом:



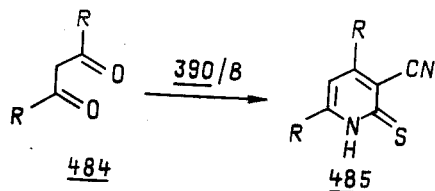
Таким путем на основе хинуклидона получен 3-циано-5,8-этан-2(1H)-нафтиридинтион (**478**) [525]:



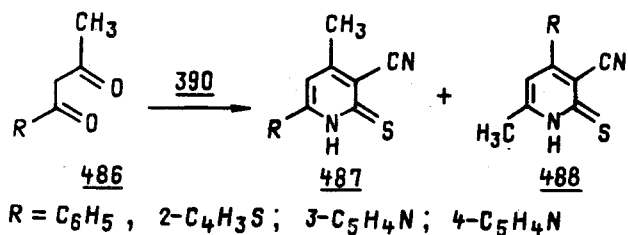
Неожиданно протекает взаимодействие натриевой соли 1,5-диметил-3-оксиметил-4-пиперидона (**479**) с цианотиоацетамидом. В присутствии уксусной кислоты вместо ожидаемого нафтиридинтиона (**480**) выделяется тиоамид 3-[1,5-диметил-4(1H)-пиридонил-3]-2-цианомасляной кислоты (**483**). В первой стадии процесса можно предположить нуклеофильную атаку анионом цианотиоацетамида положения 2 гетероциклической соли, в результате чего разрывается связь  $N^1-C^2$  и образуется интермедиат (**481**). Последующая инверсия (**481**)  $\rightarrow$  (**482**), внутримолекулярная конденсация и дегидрирование приводят к образованию 4(1H)-пиридона **483**. Строение полученного соединения подтверждается данными физико-химического анализа, включая рентгеноструктурный. Представленная рециклизация пиридо-4 в 1(4H)-пиридон **483** происходит по механизму  $S_NANRORC$  [452]:



Реакция цианотиацетамидов с симметричными 1,3-дикетонами (484) протекает в присутствии основных катализаторов с высокими выходами 4,6-дизамещенных 3-циано-2(1H)-пиридинтионов (485) [453, 494, 526—531]:



Взаимодействие несимметричных 1,3-дикарбонильных соединений с цианотиацетамидом протекает неоднозначно. Ранее было показано, что реакция бензоилацетона 486 ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) с цианотиацетамидом приводит к образованию 4-метил-6-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтиона 487 ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ). Однако, в действительности, образуется смесь соединений 487 ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) и 6-метил-4-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтиона 488 ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ) в отношении 3 : 1 [516]:

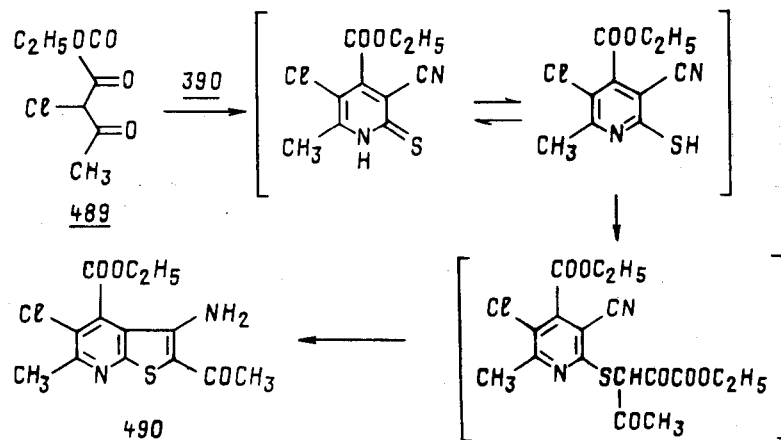


Реакция 2-теноилацетона 486 ( $\text{R}=2\text{-C}_4\text{H}_3\text{S}$ ) [510], 1-(3- и 4-пиридинил)-1,3-бутандиона 486 ( $\text{R}=3\text{- и } 4\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}$ ) [534] с цианотиацетамидом также приводит к смеси соответствующих изомерных 2(1H)-пиридинтионов 487 и 488.

Однако в случаях 1,3-дикарбонильных соединений, имеющих в своем составе заместители, резко отличающиеся по полярности или электроакцепторным, электронодонорным свойствам, реакция с цианотиацетамидом протекает, как правило, региоселективно с образованием одного из двух возможных изомеров. Так, синтезированы 6-арил-4-трифторметил- [533], 4-этоксикарбонил-3-циано-2(1H)-пиридинтионы [536].

Ацетилхлорпируват 489 реагирует с цианотиацетамидом с образованием 3-амино-2-ацетил-6-метил-5-хлор-4-этоксикарбо-

нилтиено[2,3-b]пиридина (490) [458, 459]. Можно предположить, что интермедиатом реакции выступает тион:



В более мягких условиях протекает реакция моноидбензоилметана с цианотиацетамидом. При этом с высоким выходом образуется 4,6-дифенил-3-циано-2(1H)-пиридинтион [537].

Конденсация β-енаминокетонов с цианотиацетамидом носит автокаталитический характер и проходит без применения основных катализаторов. При этом достигаются высокие выходы замещенных 3-циано-2(1H)-пиридинтионов [495, 515, 520, 521, 532—542]. Следует отметить, что взаимодействие 1,3-дикарбонильных соединений с цианотиацетамидом, по-видимому, происходит через енаминокарбонильные производные, образующиеся при действии (на 1,3-дикарбонильные соединения) органических оснований, используемых в качестве каталитических агентов [117].

**4-Метил-6-фенил- (471) и 6-метил-4-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтионы (473).** Смесь 0,01 моль бензоилацетона 486 ( $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$ ), 0,01 моль цианотиацетамида 390 и 0,2 мл триэтиламина в 20 мл спирта перемешивают 3 ч при 20°С. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают спиртом, гексаном. Получают 1,5 г (66%) продукта с т. пл. 224—225°С (идентичен данным работы [453]). Полученный продукт (0,2 г) реакции хроматографируют на силикагеле, элюент бензол-ацетон, 3 : 1. Получают 0,13 г (66%) пиридинтиона 471 (т. пл. 235—236°С (разл.),  $R_f$  0,47), идентичного тиону, полученному из соответствующих енаминов, и 0,07 г (34%) пиридинтиона 473 (т. пл. 274—276°С (разл.),  $R_f$  0,32), идентичного продукту, полученному из бензилденацетона и цианотиацетамида.

**6-Метил-4-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинтион 473** [515]. К раствору 0,015 моль 1-фенил-2-бутин-3-она в 15 мл спирта прибавляют 1,5 мл пиперидина и затем 0,015 моль цианотиацетамида. Смесь выдерживают 1 ч при 25°С и 3 суток при 0°С. Осадок отфильтровывают, промывают спиртом, гексаном. Выход тиона 473 с т. пл. 274—276°С (разл., из  $\text{AcOH}$ ) составляет 1,8 г (53%).

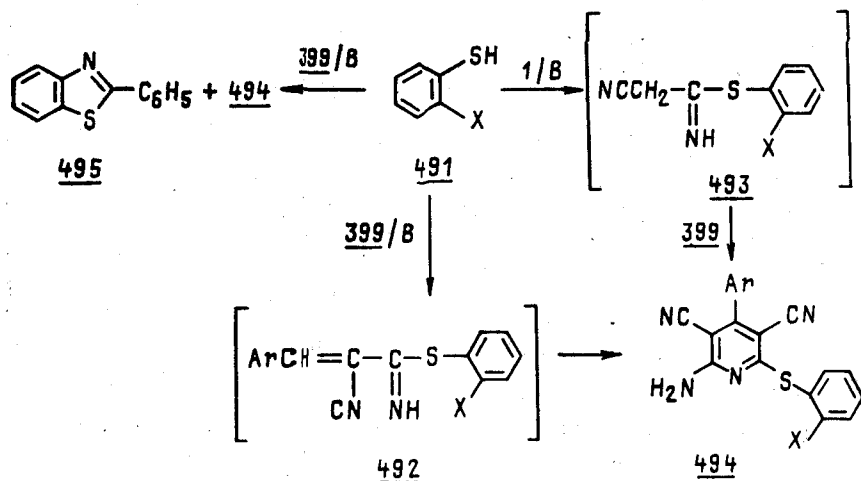
**6-Фенил-4-трифторметил-3-циано-2(1H)-пиридинтион 443** ( $\text{R}^1=\text{CF}_3$ ,  $\text{R}^2=\text{H}$ ,  $\text{R}^3=\text{C}_6\text{H}_5$ ) [533]. К смеси 10 ммоль бензоилтрифторацетона и 10 ммоль

цианотиоацетамида в 20—25 мл этанола при перемешивании прибавляют 0,2—0,3 мл триэтиламина. Реакционную массу перемешивают сутки при 20°С, затем подкисляют 10 мл 5% АсОН, осадок отделяют. Получают 2,34 г (84%) 6-фенил-4-трифторметил-3-циано-2(1H)-пиридинтиона с т. пл. 179—182°С (из этанола).

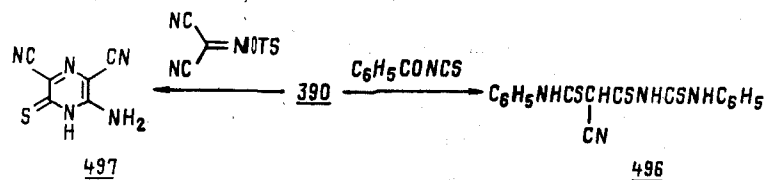
В реакцию с цианотиоацетамидом вводятся также α-алкоксиметилпроизводные кетонов [516, 539], енамины [117, 451, 539].

1,1,3,3-Тетрацианопрпенилиевые соли, получаемые на основе этоксиметилмалононитрила, реагируют с сероводородом и образуют 6-амино-3,5-дициано-2(1H)-пиридинтионы, гладко алкилирующиеся по атому серы алкилгалогенидами [170, 171].

Тиофенолы (491) реагируют в основной среде с арилиденмалононитрилами 399 с образованием 6-амино-4-арил-2-арилтио-3,5-дицианопиридинов (494) и 2-фенилбензотиазола (495) [543]. Пиридины 494 получают взаимодействием арилиденмалононитрилов 399, тиофенолов 491 и малононитрила. При этом возможны два пути превращения — через интермедиаты (492) или (493) [544]:

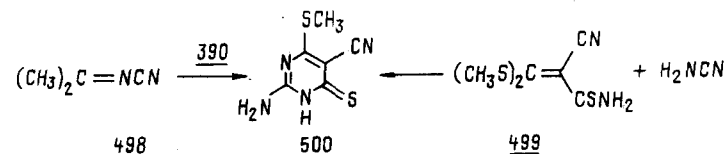


Цианотиоацетамид с изотиоцианатами реагирует по метиленовой и аминогруппам с образованием тиамидов (496), а с тозилоксииминомалононитрилом — 6-амино-3,5-дициано-2(1H)-пиразинтиона (497) [545]:



При взаимодействии 1,1-диметилтио-2,2-дицианоэтилена с цианотиоацетамидом образуется 6-амино-3,5-дициано-4-метилтио-2(1H)-пиридинтион, используемый в синтезе 3,6-диаминотиено[2,3-*b*]пиридинов [308].

Синтез 2-амино-6-метилтио-5-циано-4(3H)-пиримидинтиона (500) осуществлен реакцией N-цианодиметилдитиоимидата (498) с цианотиоацетамидом [546, 547] и тиамида 3,3-диметилтио-2-цианоакриловой кислоты (499) с цианамидом [547]:



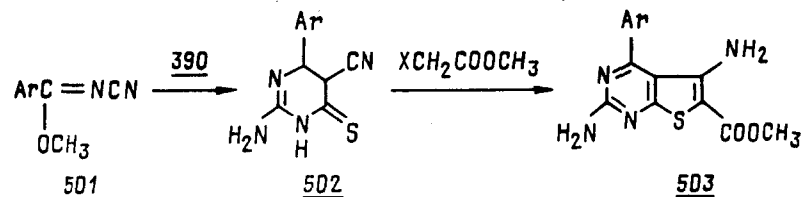
Строение пиримидинтиона 500 однозначно установлено рентгеноструктурным исследованием его комплекса с карбамидом [547]. Пиримидинтион 500 применяется в синтезе 3,6-диамино-4-метилтиотиено[2,3-*d*]пиримидинов [547]. Его реакция с йодистым аллилом [546] и 3-бром-1-циклогексенон протекает высоко региоселективно [547].

2-Амино-6-метилтио-5-циано-4(1H)-пиримидинтион 500 [547].

а. К приготовленному алколятату натрия из 100 ммоль натрия и 70 мл абсолютного этанола последовательно добавляют 100 ммоль цианотиоацетамида и 100 ммоль N-цианодиметилдитиоимидата 498. Реакционную смесь перемешивают 5 мин и нагревают до 40—50°С, затем перемешивают 3 ч при 25°С и подкисляют 10%-ной соляной кислотой до pH 5. Осадок отфильтровывают, промывают этанолом и гексаном. Выход соединения 500 составляет 17 г (86%), т. пл. 273—275°С (разл., из нитрометана).

б. К приготовленному алколятату натрия из 100 ммоль натрия и 70 мл абсолютного этанола последовательно прибавляют 100 ммоль цианоамида 393 и 100 ммоль соединения 499. Реакционную смесь кипятят 1 ч при перемешивании и выдерживают 1 сутки, затем обрабатывают кислотой как указано в методе а. Получают 9,2 г (42%) продукта (500), т. пл. 273—275°С (разл.).

2-Амино-6-арил-5-циано-5,6-дигидро-4(3H)-пиримидинтионы (502) получены аналогичным взаимодействием цианоимидатов (501) с цианотиоацетамидом. Гидрированные пиримидины 502 легко окисляются в соответствующие пиримидины. Так, алкилированием их синтезированы 3,6-диаминотиено[2,3-*d*]пиримидины (503) [548]:

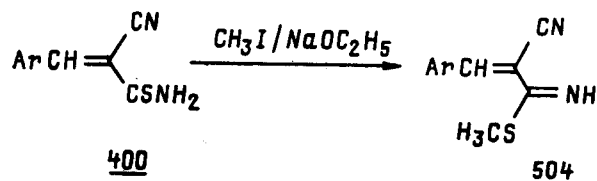


2-Оксо-4-тиоксо-5-цианопиримидины получены конденсацией N-метоксикарбонилимидатов с цианотиоацетамидом [549].

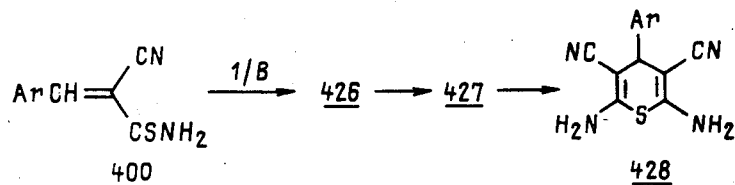
## 5.2. Илиденпроизводные цианотиоацетамида

Речь идет в основном об арилиденцианотиоацетамидах 400. Однако в последнее время стали появляться сообщения о цикло-алкилиден- [465] и гетарилиденпроизводных цианотиоацетамида [464]. Арилиденцианотиоацетамиды в зависимости от строения в ряде случаев являются лишь интермедиатами, поскольку они легко димеризуются [449, 450, 455], циклизуются при благоприятных возможностях в производные пиранов [449, 450, 469, 470], пиридинов [449, 450].

Арилиденцианотиоацетамиды алкилируются йодистым метилом до соответствующих метилтиоимидитов (504), используемых в синтезе гетероциклических систем 414, 415, 416 [471, 472]:

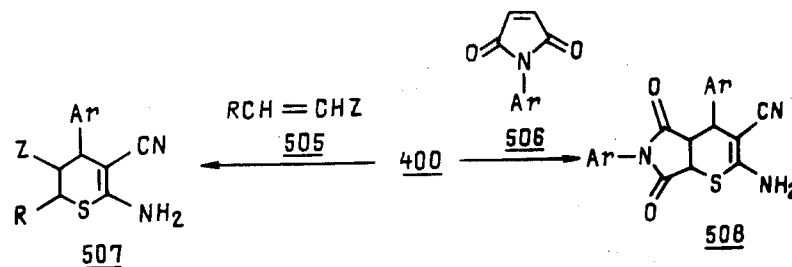


Арилиденцианотиоацетамиды 400 реагируют с малононитрилом в присутствии оснований в кинетически контролируемых условиях в 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны 428 [479—481]. При этом образуются интермедиаты 427, идентичные таковым в реакции арилиденмалононитрилов 399 с цианотиоацетамидом:



В случае таких этиленов с активированной двойной связью, как нитростирол, акрилонитрил, этилакрилаты (505), 2,5-пирро-

лидиндион (506), образуются в результате реакции Дильса—Альдера гидрированные тиопираны (507), (508) [550, 551]:



### 4-Арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны 428 [481].

а. Смесь 10 ммоль арилиденмалононитрила 399, 10 ммоль цианотиоацетамида 390 и 0,1—0,2 мл пиперидина в 25—30 мл этанола перемешивают при 25° С 3—4 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают этанолом, гексаном и перекристаллизовывают из этанола или нитрометана.

б. 4Н-Тиопираны 428 получают из 10 ммоль арилиденцианотиоацетамида 400 и 10 ммоль малононитрила 1 аналогично методу а.

в. 4Н-Тиопираны получают из 10 ммоль ароматического альдегида, 10 ммоль цианотиоацетамида 390 и 10 ммоль малононитрила 1 аналогично методу а. Синтезированные 4Н-тиопираны приведены в табл. 11.

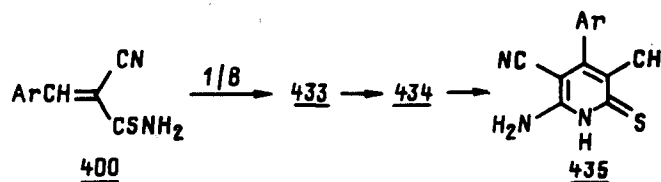
Таблица 11

4-Арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопираны (428) [481]

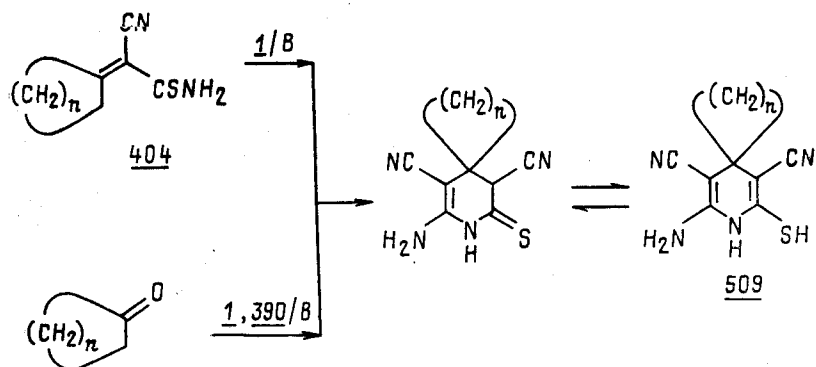
Аг	Метод получения	Выход, %	Т. пл., °С
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	а	94	181—183
	в	92	
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	а	80	166—167
	б	74	
	в	72	
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	а	88	189—190
	б	76	
	в	79	
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	а	83	183
	б	80	
	в	85	
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	а	82	155—156
	б	80	
	в	73	

Примечание: а) из арилиденмалононитрилов; б) из арилиденцианотиоацетамидов; в) трехкомпонентной конденсацией.

В термодинамически контролируемых условиях образуются замещенные 2(1H)-пиридинтионы 435 [455, 481, 487, 488, 490—491, 493]:

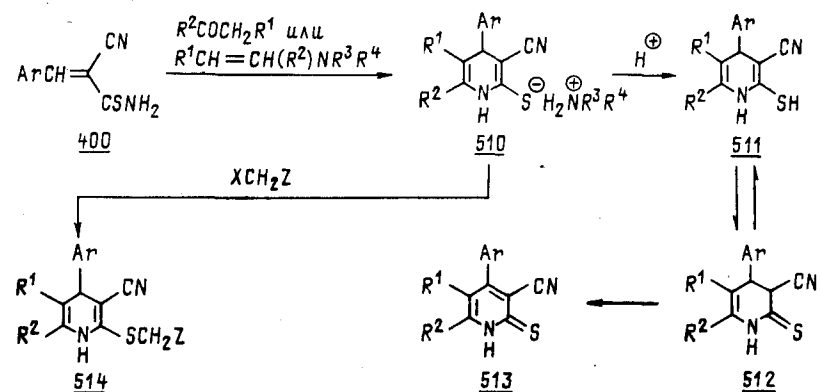


В работе [465] отмечается, что реакция циклоалкилиденцианотиоацетамидов с малонитрилом идет с образованием 6-амино-3,5-дициано-1,4-дигидро-4-спиропиридинов (509), которые получают также одностадийным синтезом:



В синтезе 3-циано-2(1H)-пиридинтионов и их гидрированных аналогов широко применяются арилиденцианотиоацетамиды с  $\alpha$ -метилена (метил) карбонильными соединениями или их енаминами. В зависимости от строения карбонильного соединения и условий проведения синтеза реакцию можно остановить как на стадии гидрированных пиридинтионов, так и на стадии 2(1H)-тионов. Монокарбонильные соединения — ацетон, метилэтилкетон, цикlopentanон или циклогексанон — взаимодействуют с арилиденцианотиоацетамидами 400 с образованием замещенных 4-арил-3-циано-2(1H)-пиридинтионов (513) [117, 490, 552—554]. При этом, как правило, выделить гидрированные пиридинтионы не удастся. Аналогичные результаты получены при реакции енаминов цикlopentanона и циклогексанона [117, 490]. Однако использование енаминов позволяет проводить реакции в более

мягких условиях без добавления основных катализаторов. При этом отмечено увеличение выходов конечных продуктов:



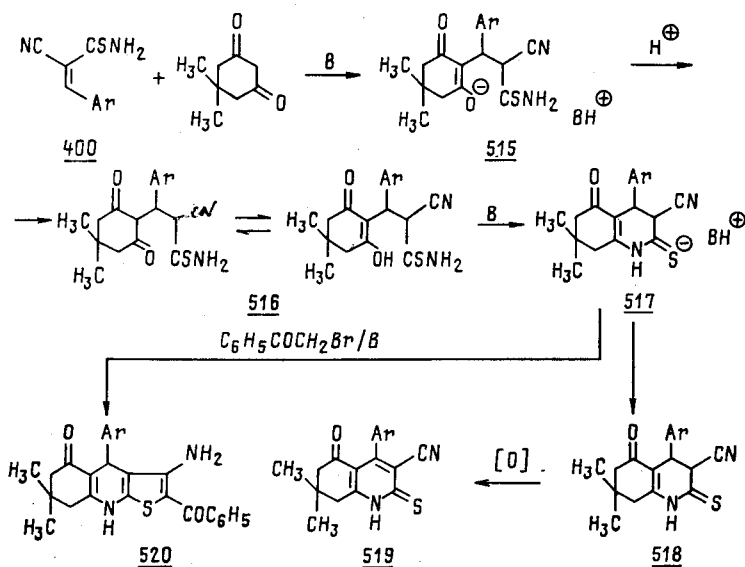
В случае несимметричных кетонов, например метилэтилкетона, реакция протекает высоко региоселективно с образованием наиболее замещенного 4-арил-5,6-диметил-3-циано-2(1H)-пиридинтиона. Этим методом с хорошим выходом получены 4-арил-(фурил, пиридил)-пиридинтионы. Однако, эти реакции имеют ограничения. В случае взаимодействия пиридинилиденцианотиоацетамида с цикlopentanоном или циклогексаноном в присутствии эквимольного количества основания реакция изменяет свое направление и приводит к образованию соли пиридин-2-тиолат [491]. Таким образом, циклические кетоны с относительно пониженной CN-кислотностью не вступают в реакцию с пиридин-3-илиденцианотиоацетамидами.

В отличие от монокарбонильных производных реакции 1,3-дикарбонильных соединений или их  $\beta$ -енаминов с арилиденцианотиоацетамидами 400 протекают с образованием гидрированных замещенных 3-циано-2(1H)-пиридинтионов (511), (512) [449—452, 494, 509, 555—557], выделяемых первоначально в виде солей (510). В ряде случаев удастся выделить тетрагидропиридин-2-тиолаты, последующая дегидратация которых приводит к 1,4-дигидропиридин-2-тиолатам.

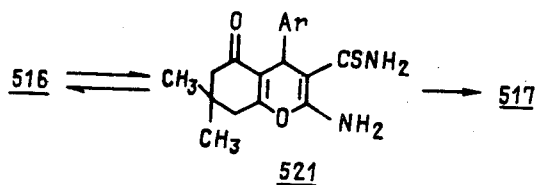
Следует подчеркнуть, что гидрированные соли пиридин-2-тионов 510 при алкилировании превращаются в замещенные 1,4-дигидропиридины (514) [494, 556].

С целью получения 2(1H)-пиридинтионов 513 реакцию можно осуществить в одну стадию без выделения гидрированных соединений [117, 558], исходя из ароматических альдегидов, 1,3-дикарбонильных соединений и цианотиоацетамида в присутствии органических оснований [509].

Введение в реакцию димедона позволило изолировать и изучить аддукты Михаэля (515) и (516) [559, 560]. Подкисление солей 515 приводит к образованию аддуктов 516. При нагревании солей аддуктов 516 в присутствии органических оснований образуются хиолин-2-тиолаты (517), которые при подкислении переводятся в гидрированные хиолин-2(1H)-тионы (518), а при нагревании в этаноле — в хиолин-2(1H)-тионы (519). Алкилирование солей 517 фенацилбромидом ведет к гидрированному тиено[2,3-*b*]хиолину (520). По-видимому, стабилизация аддукта Михаэля 516 объясняется его енолизацией:



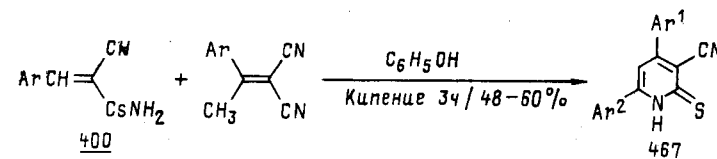
В неполярных растворителях аддукты Михаэля 516 циклизируются в 2-амино-4H-пираны (521). Реакция является обратимой, так что при нагревании пиранов 521 в спиртах образуются аддукты 516 и соответствующие гидрированные соединения 517 [560]:



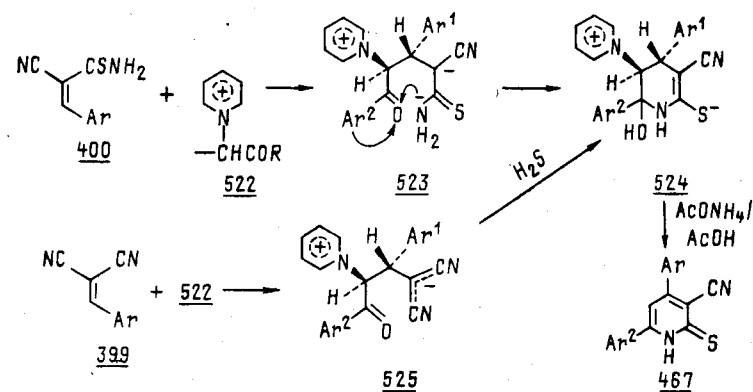
2-Окси-4-оксопиродо[3,2-*a*]-бензтиазолы переходят, по данным работы [561], в бензтиазоло[3,2-*d*]-1,6-нафтиридинил, однако строение их вызывает сомнение.

Отмечается, что взаимодействие арилиденцианотиоацетамидов 400 с цианотиоацетамидом приводит к образованию замещенных 6-амино-2-оксо-2H-пиранов и тиопиранов [562].

При нагревании арилиденцианотиоацетамидов 400 с 1,1-дициано-2-арил-2-метилэтиленами получают 4,6-диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионы 467 [563]:



Взаимодействие арилиденцианотиоацетамидов 490 с илидами пиридиния (522) протекает высоко региоселективно и стереоселективно с образованием бетаинов — 3,4-транс-1,2,3,4-тетрагидропиридин-2-тиолатов (524). Установлено, что высокая стереоселективность этих реакций определяется на стадии стереоселективного присоединения 522 к арилиденцианотиоацетамидам 400. При последующей циклизации аддуктов (523) и (525) транс-расположение атомов водорода в положениях 3 и 4 в соединении 524 сохраняется [514, 564, 565):



Нагревание тиолатов 524 в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония приводит к 4,6-диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионам 467.

## Замещенные 3,4-транс-1,2,3,4-тетрагидропиридины 524 [564].

Метод А. К кипящей смеси 10 ммоль соответствующей соли пиридиния 522 и 10 ммоль непредельного нитрила 400 в 25 мл этанола приливают 10 ммоль триэтиламина и раствор фильтруют через складчатый фильтр. Через 3—6 ч осадок отфильтровывают, промывают водой, этанолом и гексаном.

Метод Б. Аналогично получают соединения 524 из эквимольных количеств соответствующих солей пиридиния 522, ароматического альдегида и цианотиоацетамида. Соединения 524, полученные методами А и Б, идентичны и не различаются по температурам плавления и данным физико-химического анализа (табл. 12).

Таблица 12

5,6-Тетра-4-пентаметилен-3-циано-2(1H)-пиридинтионы (443)  
(R<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>))

R <sup>1</sup>	Метод получения	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
H	а	57	246—248	[499]
H	б	25	257—263	[498]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	б	45	238	[498]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	в		267—268	[135]
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	б	40	250—252	[498]
4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	в		258—259	
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	б	54	257—260	[498]
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	в		274—275	
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	б	45	262—273	[498]
4-O <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	б	45	>250	[498]

Примечание: а) из 2-(1-пиперидино)метиден-1-циклогептанона; б) из 2-арилиден-1-циклогептанона; в) рециклизацией енаминов ряда 1,3-дитиа-4-циклогексенов.

4,6-Дизамещенные-3-цианопиридин-2(1H)-тионы (467) [564]. Смесь 10 ммоль соединения 524, 15 ммоль ацетата аммония в 30 мл ледяной уксусной кислоты кипятят в течение 3 ч. Реакционную смесь охлаждают до 25°С и выливают на 100 г льда. Осадок отфильтровывают и промывают водой и после двухкратной перекристаллизации из уксусной кислоты получают тионы 467, приведенные в табл. 13.

Аналогичные закономерности наблюдаются при взаимодействии арилиденцианотиоацетамидов с илидами изохинолина [566].

Сравнительная характеристика методов получения 4,6-диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионов 467 приведена в работе [537] (см. табл. 13).

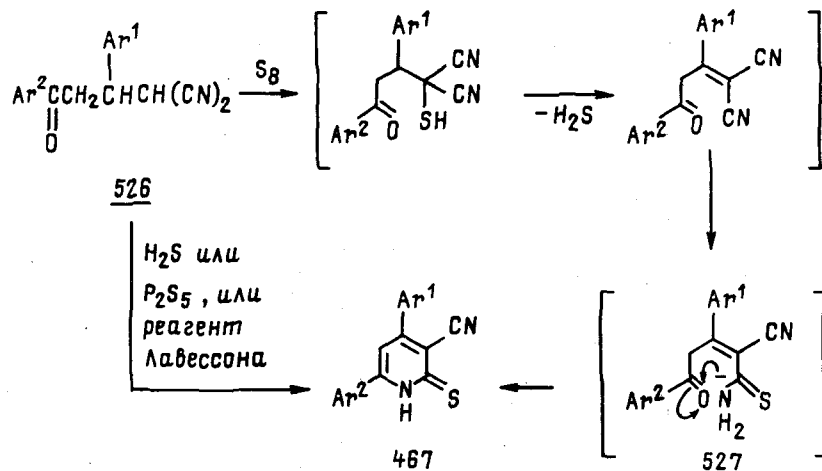
## 4,6-Диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионы (467)

Ar <sup>1</sup>	Ar <sup>2</sup>	Способ получения	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	а	89	227—229	[511, 537] [537]
		б	87		
		в	90		
		г	78		
		д	73		
		е	64	232	[508]
		ж	55		
		и	92	217—218	[567]
		а	87		
		е	69	222	[567]
2-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	а	74		
2-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	е	67	247—248	[567]
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	а	81		
		г	77		
		д	60	225—226	[511]
4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	е	73		
		а	72		
		е	71	190—192	[563] [567]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	з	55		
		а	92	224—225	[508]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	е	66		
		ж	52	223—225	[511]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	а	70		
		е	80	226—227	[508]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ж	50		
		а	83	200—202	[567]
4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	е	68		
		и	60	220—222	[564]
4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	г	73		
		е	71	234—236	[571]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> S	е	65		
		е	67	228—230	[563]
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OS	з	54		
		г	68	212—214	[510]
3-C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> N	2-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	з	50		
		г	64	210—212	[563]
				216—219	[510]

Примечание: а) из 2-бромпиридинов и NaHS; б) из мототиодибензоилметана; в) из енаминокетонов; г) из арилиденцианотиоацетамидов и кетонов или енаминов; д) рециклизацией 4-амино-5-циано-1,3-дитиа-4-циклогексенов; е) из 2-арил-3-арил-1,1-дицианопропанов; ж) из 1,5-кетонитрилов и пентасульфида фосфора; з) из арилиденцианотиоацетамидов и 1,1-дициано-2-арил-1-пропена.

1,5-Кетонитрилы использованы в синтезе 4,6-диарил-3-циано-2(1H)-пиридинтионов 467. Схему тиолирования 2-арил-3-проил-1,1-дицианопропанов (526) можно представить в следующем

виде [567]. По-видимому, реакция протекает через илиденцианотиоацетамиды (527):



Обработка 1,5-кетонитрилов сероводородом [506], пентасульфидом фосфора или реагентом Лавессона также приводит к тионам 467 [568].

Аналогичные превращения осуществлены в ряду стероидов [461].

О рециклизации 4-арил-2,6-диамино-3,5-дициано-4Н-тиопиранов [117, 120, 121, 129, 569] и 4-амино-6-арил-2,2-диалкил-1,3-ди-тиа-4-циклогексенов, протекающей через арилиденцианотиоацетамиды, говорилось выше [117, 134—141, 570], 3-циано-2(1Н)-пиридинтионы 467, получаемые рециклизацией, приведены в табл. 13—16.

Таблица 14

4-Арил-3-циано-2(1Н)-пиридинтионы (467) [136]

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ar	Выход, %	Т. пл., °C
H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	59	265—266
H	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	68	267—268
H	CH <sub>3</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	63	258—259
H	CH <sub>3</sub>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	70	250—251
H	CH <sub>3</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	74	267
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	77	268
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-ClC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	73	269—270
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	78	279—280
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	3-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	56	268—270
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	4-FC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	24	272—274
H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	50	263

Таблица 15

(5-Х-2-фурил)-3-циано-2(1Н)-пиридинтионы (467) (Ar=5-Х-2-фурил) [137]

R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	X	Выход, %	Т. пл., °C
H	CH <sub>3</sub>	H	48	291—292
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	47	235—236
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	H	H	54	276—278
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	2,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	—	265—266
CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	3,4-Cl <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub>	—	—	260—261

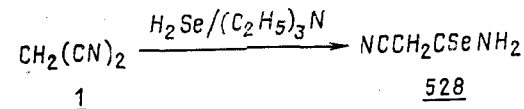
Таблица 16

4,6-Дифенил-3-циано-2(1Н)-пиридинтион (455)

Исходные реагенты	Выход, %	Т. пл., °C	Ссылка
2-Бром-4,6-дифенил-3-цианопиридины и NaHS	89	227—229	[537]
3-Бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан и сера	—	—	[511]
3-Бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан и H <sub>2</sub> S	—	232	[512]
3-Бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан и H <sub>2</sub> S	—	—	[508]
3-Бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан и P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	55	232	[506]
3-Бензоил-2-фенил-1,1-дицианопропан и P <sub>4</sub> S <sub>10</sub>	—	—	[508]
Монотиодибензоилметан и цианотиоацетамид	87	—	[568]
3-Бензоил-1-бром-1,1-дициано-2-фенилпропан и тиокарбамид	—	—	[537]
2-Бензоил-1-оксизетилтиоэтан и цианотиоацетамид	—	—	[537]
1-Бензоил-2-фенилэтилен и цианотиоацетамид	—	—	[507]
1-Бензоил	—	—	[508]
1-Бензоил	—	—	[514]
1-Бензоил	—	—	[552]

### 5.3. Цианоселеноацетамид

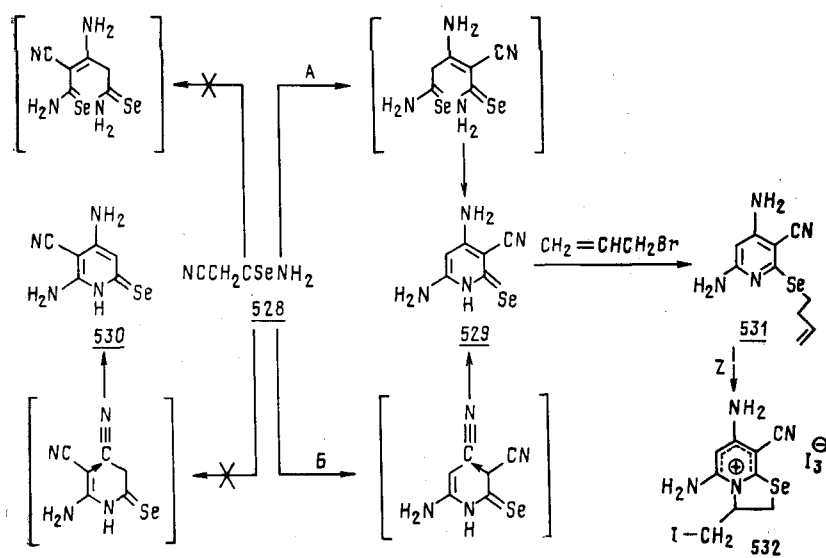
Цианоселеноацетамид 528 получен взаимодействием малонитрила с селеноводородом в эфире под действием триэтиламина [117, 572]:



Цианоселеноацетамид 528 [572]. Сухой селеноводород пропускают через раствор 16,5 г (0,25 моль) малонитрила в 150 мл сухого эфира при температуре не выше 5°С. Через 5—10 мин к реакционной массе прибавляют под аргоном 0,2 мл триэтиламина и продолжают пропускать сухой селено-

водород. Выделившиеся желтые кристаллы отфильтровывают. Получают 27,6 г (75%) продукта, который пригоден для разных целей без дальнейшей очистки.

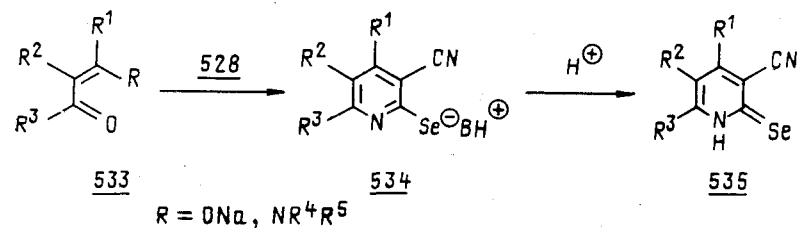
В качестве побочного продукта выделен 4,6-диамино-3-циано-2(1H)-пиридинселенон (529), который получен целенаправленно обработкой цианоселеноацетамида 528 этилатом натрия. При этом можно предположить два направления реакции А и Б. Показано, что изомерный селенон (530) не образуется. Вывод сделан на основании рентгеноструктурного исследования продукта алкилирования бромистым аллилом (531). Цисоидное расположение связей Se—C селеноаллильного заместителя относительно связи N—C пиридинового цикла во фрагменте NCSeC благоприятствует замыканию селеназольного кольца с образованием триодида 5,7-диамино-3-йодметил-8-циано-2,3-дигидроселеназола[3,2-а]пиридиния (532) [537]:



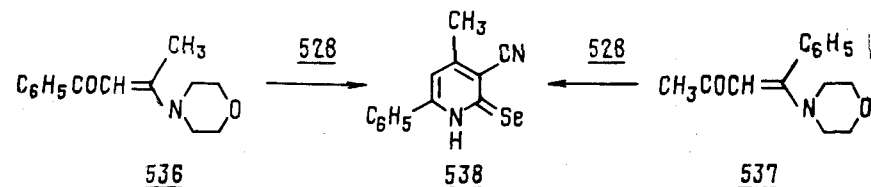
**4,6-Диамино-3-циано-2(1H)пиридинселенон 529** [573]. К раствору алкоголята, приготовленному из 0,1 г Na и 15 мл абсолютного спирта, под аргоном прибавляют 2,06 г (14 ммоль) цианоселеноацетамида 528 и смесь перемешивают 1 ч при 20—25°С, после чего разбавляют 3 мл 10%-ной HCl. Выход селенона 529 с т. пл. 230—232°С составляет 1,45 г (68%).

Взаимодействие α-(гидрокси-[117, 499, 520] 533 (X=ONa) и α-(аминометилен)кетонов 533 (X=NR<sup>4</sup>R<sup>5</sup>) с цианоселеноацетамидом является удобным методом синтеза замещенных

3-циано-2(1H)-пиридинселенонов (535) [117, 499, 520, 521, 540, 574—576, 578]:



Образующиеся соли 2-пиридинселенолов (534) при подкислении дают соответствующие селеноны 535. Интересно, что 2-бензоил-1-метил-1-(4-морфолинил)этилен (536) и изомерный ему 2-ацетил-1-(4-морфолинил)-1-фенилэтилен (537) превращаются с цианоселеноацетамидом 528 в один и тот же 4-метил-6-фенил-3-циано-2(1H)-пиридинселенон (538) [538]:



**5,6-Пентаметилен-3-циано-2(1H)-пиридинселенон 534** (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) [578].

Метод А. К раствору 2,28 г (0,011 моль) 2-(1-пиперидино)метил-1-циклопептанола 533 (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>=N(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) в 50 мл абсолютного этанола прибавляют под аргоном 0,63 мл ледяной уксусной кислоты и затем 1,63 г (0,011 моль) цианоселеноацетамида 528. Реакционную смесь нагревают до 40—50°С почти до полного растворения реагентов и быстро фильтруют через складчатый фильтр. Через 25—30 мин стояния при комнатной температуре выделившийся осадок отфильтровывают и перекристаллизуют из этанола. Получают 0,94 г (34%) продукта с т. пл. 232—234°С.

Метод Б. Селенон 534 (R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) получен аналогично методу А из 1,8 г (0,011 моль) натриевой соли гидроксиметиленциклопептанола 533 (R=Na, R<sup>1</sup>=H, R<sup>2</sup>-R<sup>3</sup>=(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>) и 1,63 г (0,011 моль) цианоселеноацетамида 528. Выход продукта с т. пл. 232—234°С составляет 0,55 г (20%).

Аналогично пиридинтионам 435 6-амино-4-арил-3,5-дициано-2(1H)-пиридинселеноны получены реакцией ариленмалонитрилов 399 с цианоселеноацетамидом 528 [480, 481, 577—579]. Также в кинетически контролируемых условиях образуются соответствующие 2,6-диамино-3,5-дициано-4-арил-4H-селенопираны (539), которые при нагревании в условиях реакции рециклизуются в пиридинселеноны (540). При этом выделяются селенолаты 539. В случае 2-фурфуриденмалонитрилов

нитрилов 399 ( $Ar=5-R-2-C_4H_5O$ ) соответствующие селенопираны являются лишь интермедиатами, которые в указанных условиях дают пиридинселеноны 540 ( $Ar=5-R-2-C_4H_5O$ ) [579]. Кроме того, 2(1H)-пиридинселеноны 540 синтезированы конденсацией ароматических альдегидов с малононитрилом и цианоселеноацетамидом в присутствии оснований [578].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее издание завершает сравнительно большую серию публикаций авторского коллектива, выпущенную в основном за последние 6 лет, по химическим превращениям одного из важнейших синтонов органической химии — малононитрилу (динитрилу малоновой кислоты). Монографии «Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и C—H, O—H, сера—H-групп» (Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. П. Литвинов, В. К. Промоненков, Ю. М. Воловенко, Изд. «Наукова думка», Киев, 1985 г.), «Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп» (Ф. С. Бабичев, Ю. А. Шаранин, В. К. Промоненков, В. П. Литвинов, Ю. М. Воловенко, Изд. «Наукова думка», Киев, 1987 г.), обзоры в «Итогах науки и техники», серия «Органическая химия, тт. 16, 17, Изд. ВИНТИ, 1989—90 гг. вместе с данной книгой (ч. I, II) задуманы как практически исчерпывающий фактографический материал, восполняющий пробел мировой химической информации.

Существенным будет заметить, что в нем самое полное отражение нашли работы отечественных специалистов. Помимо химических аспектов, авторское внимание было обращено на возможности практического использования структур, полученных на основе малононитрила и «родственных» ему синтонов, прежде всего, на их физиологическую активность. Можно с уверенностью сказать, что реализация всего потенциала лекарственных, пестицидных и иных свойств описанных в наших изданиях гетероциклических и иных соединений приведет к открытию не одного продукта самых высоких уровней значимости.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИНФОРМАЦИИ

1. Fatiadi A. J. // *Synthesis*.— 1978.— № 3.— P. 165—204.
2. Norden W., Sander V., Weyerstahl P. // *Chem. Ber.*— 1983.— 116, № 9.— S. 3097—3111.
3. 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.
4. Van der Plas H. C. *Ring transformation of heterocycles*.— N.-Y. Acad. Press. 1973.— 1.— 484 p.
5. Фокин А. В., Алахвердиев М. А., Коломиец А. Ф. // *Успехи химии*.— 1990.— 59, № 5.— С. 705—737.

6. Бабичев Ф. С., Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. и др. Внутримолекулярное взаимодействие нитрильной и аминогрупп. // Киев: Наукова думка.— 1985.— 200 с.
7. Matsuda T., Yamagata K., Tomioka Y., Yamazaki M. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1985.— 33, № 3.— P. 937—943.
8. Campaigne E., Ellis R. L., Bradfoot M. // *J. Heterocycl. Chem.*— 1969.— 6, № 2.— P. 159—162.
9. Соковищина И. Ф., Перекалин В. В., Лернер О. М., Андреева Л. М. // *Ж. орган. химии*.— 1965.— 1, № 3. С. 636—640.
10. Соковищина И. Ф., Зорина Л. Н. // XXVI Герценовские чтения. Химия. Научные доп. — Л.: 1973.— 2.— С. 105—107.
11. Соковищина И. Ф., Перекалин В. В. // *Ж. орган. химии*.— 1974.— 11, № 1.— С. 52—54.
12. Пат. 5255 Японии, МКИ 16 E 31, (с 07 d) / Ямадзаки К., Мацуда Т.— № 33—5217; Заявл. 06.08.69; Оpubl. 15.02.72.
13. Wamhoff H., Thiemig H. // *Chem. Ber.*— 1985.— 118, № 11.— S. 4473—4485.
14. Селиванов С. И., Шаранин Ю. А., Богаткин Р. Ф., Ершов Б. А. // *Ж. орган. химии*.— 1981, 17, № 3.— С. 666.
15. Ершов Б. А., Каунова Л. А., Клейман Ю. А., Маркина Г. В. // Там же.— 1968.— 4, № 10.— С. 1764—1767.
16. Yamagata K., Tomioka Y., Yamazaki M. et al. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1982.— 30, № 12.— P. 4396—4401.
17. Taguchi Y., Suhara Y. // *Bull. Chem. Soc. Jap.*— 1986.— 59, № 7.— P. 2321—2324.
18. Taguchi Y., Suhara Y. // *J. Nat. Chem. Lab. Ind.*— 1987.— 82, № 6.— P. 277—282.
19. Sonoda M., Kuriyama N., Tomioka Yu., Yamazaki M. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1982.— 30, № 7.— P. 2357—2363.
20. Buchholz B., Stamm H. // *Chem. Ber.*— 1987.— 120, № 7.— S. 1239—1244.
21. Kato T., Kubota Y., Tanaka M. et al. // *Heterocycles*.— 1978.— 9, № 7.— P. 841—844.
22. Kato T., Katagiri N., Sato R. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1981.— 29, № 8.— P. 2361—2366.
23. Nozoe T. // *Pure and Appl. Chem.*— 1971.— 28, № 2—3.— P. 239—280.
24. Мчалин В. Б., Поршнев Ю. Н. // *Успехи химии*.— 1977.— 46, № 6.— С. 1002—1040.
25. Nozoe T., Takase K., Nakazawa T., Nozoe T. // *Tetrahedron*.— 1979.— 27, № 15.— P. 3357—3368.
26. Takase K., Nakazawa T., Nozoe T. // *Heterocycles*.— 1981.— 15, № 2.— P. 839—842.
27. Nishiwaki T. // *Synthesis*.— 1975.— № 1.— P. 20—37.
28. Ciller J. A., Martin N., Seoane C., Soto J. L. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*.— 1985.— № 12.— P. 2581—2584.
29. Prasad A. S., Sandhu J. S., Baruah J. N. // *Heterocycles*.— 1983.— 20, № 5.— P. 787—790.
30. Konwar D., Borush R. C., Sandhu J. S. // *Ibid.*— 1985.— 23, № 10.— P. 2557—2560.
31. Litvinov V. P., Sharanin Yu. A., Babichev F. S. // *Sulfur reports*.— 1986.— 6, № 2.— P. 97—135.
32. Harman H. // *Z. Chem.*— 1971.— 11, № 11.— S. 421—422.
33. Harman H., Schafer H., Gewald K. // *J. prakt. Chem.*— 1973.— 315, № 3.— P. 497—504.
34. Czerney P., Harman H. // *Ibid.*— 1983.— 325, № 4.— P. 551—560.
35. Hirai K., Ishida T. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1972.— 20, № 11.— P. 2384—2393.
36. Hirai K., Ishida T. // *Ibid.*— 1971.— 19, № 10.— P. 2194—2197.
37. Yonemoto K., Shibuya J., Honda K. // *Bull. Chem. Soc. Jap.*— 1989.— 62, № 4.— P. 1086—1092.

38. Harris R. L. N., McFadden H. G. // Austral. J. Chem.— 1984.— 37, № 12.— P. 2479—2487.
39. Ghosh P., Ternal B. // J. Org. Chem.— 1972.— 37, № 7.— P. 1047—1049.
40. Gewald K., Hain U., Hartung P. // Monatsh. Chem.— 1981.— 112, № 12.— S. 1393—1404.
41. Ley K., Seng F., Eholzer U. et al. // Angew. Chem. Intern.— 1969.— 8, № 2.— S. 596.
42. Seng F., Ley K. // Ibid.— 1972.— 11, № 11.— S. 1010—1011.
43. Borah H. N., Boruah R. S., Sandhu J. S. // Heterocycles.— 1984.— 22, № 10.— P. 2323—2325.
44. Forster H.-J., Niclas H.-J., Lukyanenko N. G. // Z. Chem.— 1985.— 25, № 3.— S. 102—103.
45. Shibuya I. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1984.— 57, № 2.— P. 605—606.
46. Briel D., Leistner S., Wagner G. // Synthesis.— 1985.— № 5.— P. 535—537.
47. Chimirri A., Grasso S., Romeo G., Zappala M. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 8.— P. 1975—2003.
48. Martin D., Tittelbach F. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I.— 1985.— № 5.— P. 1007—1013.
49. Molina P., Argues A., Cartagena P. M. // Synt. commun.— 1987.— 17, № 16.— P. 1929—1923.
50. Molina P., Agues A., Valcarcen M. V. // Heterocycl. Chem.— 1986.— 22, № 5.— P. 1189—1193.
51. Junek H., Sterk H. // Monatsh. Chem.— 1967.— 98, № 1.— S. 144—150.
52. Van Alan J. A., Petropoulos C. C., Reynolds G. A., Maier D. P. // J. Heterocycl. Chem.— 1970.— 7, № 6.— P. 1363.
53. Dimroth K., Wolf K. H. Newer methods of preparative organic chemistry.— N.-Y.: Acad. Press, 1984.— 3, 357 p.
54. Dimroth K. // Angew. Chem.— 1960.— 72, № 2.— S. 331—342.
55. Dimroth K., Neubauer G. // Chem. Ber.— 1959.— 92, № 9.— S. 2046—2051.
56. Van Allan J. A., Reynolds G. A., Petropoulos C. C. // J. Heterocycl. Chem.— 1972.— 9, № 4.— P. 783—787.
57. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // Ibid.— 1974.— 11, № 3.— P. 395—396.
58. Reynolds G. A., Van allan J. A. // Ibid.— 1971.— 8, № 2.— P. 301—302.
59. Пат. 158396 ГДР, МКИ с 07 с 149/42 / Gewald K., Schaefer H.— № 2292462; Заявл. 15.04.81; Опубл. 12.01.83.
60. Верин С. В., Тосунян Д. Э., Кузнецов Е. В., Жданов Ю. А. // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 3.— С. 315—320.
61. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // J. Heterocycl. Chem.— 1977.— 14, № 1.— P. 119—122.
62. Oishi E., Yamada A., Ota S., Higashino T. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 1.— P. 238.
63. Coppola G. M. // Synthesis.— 1980.— № 7.— P. 505—536.
64. Cadin S. B., Lamphere C. H. // Ibid.— 1977.— № 7.— P. 500—501.
65. Пат. 4175193 США, МКИ 546/153, (с 07 D 215/56, с 07 D 221/04) / Cadin S. B.— № 890738; Заявл. 27.03.78; Опубл. 20.11.79.
66. Leysen D. L., Naemers A., Bollacrt W. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 6.— P. 1611—1616.
67. Алексеева Н. В., Яхонтов Л. Н. // Успехи химии.— 1990.— 59, № 6.— P. 888—917.
68. Сагиталин Р. С., Кост А. Н. // Ж. орган. химии.— 1980.— 16, № 3.— P. 658—659.
69. Ступникова Т. В., Лопатинская Х. Я. // Химия гетероцикл. соедин.— 1980.— № 11. P. 1566.
70. Charushin V. N., van der Plas H. C. // Rec. Trav. Chim. Pays Bas.— 1983.— 102, № 7—8.— P. 373—377.
71. Katon A., Omote Y., Kashima C. // Heterocycles.— 1984.— 22, № 4.— P. 736—766.
72. Katon A., Omote Y., Kashima C. // Chem. Pharm. Bull.— 1984.— 22, № 8.— P. 2942—2946.
73. Higashino T., Suzuki K., Hayashi E. // Ibid.— 1978.— 26, № 11.— P. 3485—3491.
74. Higashino T., Iwai Y., Hayashi E. // Ibid.— 1976.— 24, № 12.— P. 3120—3134.
75. Higashino T., Suzuki K., Hayashi E. // Ibid.— 1978.— 26, № 10.— P. 3242—3243.
76. Higashino T., Hayashi E. // Ibid.— 1973.— 21, № 12.— P. 2643—2652.
77. Su T.-L., Watanabe K. A. // J. Heterocycl. Chem.— 1982.— 19, № 5.— P. 1261—1262.
78. Su T.-L., Watanabe K. A. // Ibid.— 1984.— 21, № 5.— P. 1543—1547.
79. Bitter J., Toth G., Pete B. et al. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 1.— P. 69—75.
80. Заявка 58—192—879 Япония, МКИ с 07 D 333/38 / Нива Т., Химэ-но К., Маэда С., Сумидзу Ю.— № 57—7584; Заявл. 06.05.82; Опубл. 10.11.83.
81. Beak P., Brown R. A., Yamamoto J. et al. // J. Org. Chem.— 1976.— 41, № 21.— P. 3389—3391.
82. Hartmann H., Liebschher J., Czernev P. // Tetrahedron.— 1985.— 41, № 22.— P. 5371—5376.
83. Haffman K. R., Schaefer F. C., Peters G. A. // J. Org. Chem.— 1962.— 27, № 2.— P. 551—558.
84. Neef H., Kohnert K.-D., Schellenberger A. // J. prakt. Chem.— 1973.— 315, № 4.— P. 701—710.
85. Goya P., Ochoa C., Paez J. A. et al. // Heterocycles.— 1984.— 22, № 3.— P. 471—472.
86. Bercowitz W. F., Grenetz S. C. // J. Org. Chem.— 1976.— 41, № 1.— P. 10—13.
87. Takahashi M., Orihara T., Sasaki T. et al. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 10.— P. 2857—2862.
88. Eicher T., Stapperfenne U. // Synthesis.— 1987.— 7, № 1.— P. 619—626.
89. Eicher T., Ereihoff W. // Ibid.— 1986.— № 11.— P. 908—916.
90. Насакин О. Е., Лукин П. Н., Швердов В. П. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 6.— С. 846.
91. Насакин О. Е., Лукин П. Н., Швердов В. П. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1990.— № 7.— С. 996.
92. Гудринице Э. Ю., Палтис Э. Л., Баркан В. П. / Изв. АН Латв. ССР., Сер. хим.— 1983.— № 5.— С. 614—617.
93. Шаранин Ю. А., Баскаков Ю. А., Абраменко Ю. Т. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1508—1517.
94. Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В., Ногаева К. А. и др. / Ж. орган. химии.— 1986.— 22, № 2.— С. 264—269.
95. Абраменко Ю. Т., Иващенко А. В., Ногаева К. А., Шаранин Ю. А. // Химия гетероцикл. соедин.— 1986.— № 5.— С. 621—625.
96. Шаранин Ю. А., Хорошилов Г. Е., Нефедов О. М. и др. / Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 6.— С. 1315—1322.
97. Matsumoto Y. / Annual Rept Sukuo Ress Labs.— 1963.— 15, № 1.— P. 51—64.
98. Guinamant J. L., Robert A. // Tetrahedron.— 1986.— 42, № 4.— P. 1169—1177.
99. The chemistry of the cyanogroup / Z. Rappoport.— N.-Y.: Intersci. publ., 1970— 1044 p.
100. Ashwell G. L., Bryce M. R., Davies S. R., Hasan M. // J. Org. Chem.— 1988.— 53, № 19.— P. 4585—4587.
101. Catel J.-M., Molier Y. // Bull. Soc. Chem. Fr.— 1982.— part 2, № 11—12.— P. 342—351.

102. Zaleska B. // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 5.— P. 787—792.
103. Labbe G. // J. Heterocycl. Chem.— 1984.— 21, № 3.— P. 627—638.
104. Gohar A.-K., Abdel-Sadek G. G. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 9.— P. 823—829.
105. Пат. 7217797 Япония, МКИ 17 Е 35 (с 07 d) / Nakanishi M., Arimura K.— № 33—5622; Заявл. 27.03.68; Оpubл. 09.09.72.
106. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // J. Heterocycl. Chem.— 1971.— 8, № 2.— P. 367—371.
107. Cushman M., Mathen J. // J. Org. Chem.— 1981.— 46, № 24.— P. 4921—4923.
108. Reynolds G. A., Van Allan J. A., Petropoulos C. C. // J. Heterocycl. Chem.— 1970.— 7, № 5.— P. 1061—1069.
109. Briel D., Leistner S., Wagner G. // Synthesis.— 1986.— № 2.— P. 147—150.
110. Van Allan J. A., Reynolds G. A. // J. Heterocycl. Chem.— 8, № 6.— P. 923—929.
111. Otto H.-H., Rinus O. // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 1.— S. 115—119.
112. Markhalin S., Ilavsky D., Kovac J., Bruncko M. // Collect. Czech. Commun. Chem.— 1990.— 55, № 3.— P. 718—727.
113. Metwally M. A., Fadda A. A., Hassan H. M., Afsah E. // Org. Prep. and Proceed. Intern.— 1985.— 17, № 3.— P. 198—203.
114. Elgemeie G. E., Sallam M. M., Sherif S. M., Elnagdi M. N. // Heterocycles.— 1985.— 23, № 12.— P. 3107—3110.
115. Гудриныец Э. Ю., Пахурова Е. Ф., Лиепиньш Э. Э. // Ж. орган. химии. 1982.— 18, № 11.— С. 2361—2363.
116. Гудриныец Э. Ю., Пахурова Е. Ф. // Хим. технол. биол. актив. соедин.— 1974.— 1983.— С. 18—21.
117. Литвинов В. П., Промоненков В. К., Шаранин Ю. Ф., Шестопалов А. М. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орг. химия.— 1989.— 17.— С. 72—157.
118. Elgemeie G. E., Sherif S. M., Abd El Aal F. A., Elnagdi M. N. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 6.— S. 781—783.
119. Shams H. Z., Elkholi Y. M., Ibrahim N. S., Elnagdi M. N. // J. prakt. Chem.— 1989.— 330, № 5.— P. 817—819.
120. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. и др. // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 3.— С. 622—628.
121. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Нестеров В. Н. и др. // Там же.— 1989.— 25, № 6.— С. 1323—1330.
122. Шаранин Ю. А., Дьяченко В. Д. // Там же.— 1987.— 57, № 7.— С. 1662—1663.
123. Шаранин Ю. А., Дьяченко В. Д., Туров А. В., Литвинов В. П. // Укр. хим. ж.— 1988.— 54, № 6.— С. 615—618.
124. Дьяченко В. Д., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т. и др. // Ж. орган. химии.— 1989.— 59, № 4.— С. 881—891.
125. Шаранин Ю. А., Дьяченко В. Д. // Укр. хим. ж.— 1990.— 56, № 3.— С. 287—291.
126. Galil F. M., Sallam M. M., Sherif S. M., Elnagdi M. N. // Liebigs. Ann. Chem.— 1986.— № 9.— S. 1639—1644.
127. El-Torgoman A. M., El-Cousy S. M., El-Shahat K. Z. // Z. Naturforsch.— 1987.— 42, № 1.— S. 107—111.
128. Elgemeie G. E., Hafez E. A., Nawar G. A., Elnagdi M. N. // Heterocycles.— 1984.— 22, № 12.— P. 2829—2833.
129. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 6.— С. 1331—1335.
130. Gewald K., Schafer H. // Z. Chem.— 1981.— 21, № 5.— S. 183—184.
131. Augustyn E., Bogdanowicz-Szwed K. // Monatsh. Chem.— 1983.— 114, № 11.— S. 1189—1196.
132. Bogdanowicz-Szwed K., Feret H., Lipowska M. // Z. Naturforsch.— 1987.— 42, № 5.— S. 621—627.
133. Bogdanowicz-Szwed K. // Monatsh. Chem.— 1982.— 113, № 5.— S. 583—592.
134. Gewald K., Schafer H. // Z. Chem.— 1981.— 21, № 5.— S. 183—184.
135. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Родионовская Л. А. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1539—1553.
136. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Там же.— 1984.— 20, № 9.— С. 2012—2020.
137. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Там же.— 1984.— 20, № 9.— С. 2002—2011.
138. Litvinov V. P., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M. // Sulfur Lett.— 1985.— 3, № 4.— P. 99—106.
139. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Ж. орган. химии.— 1982.— 18, № 8.— С. 1728—1783.
140. Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Промоненков В. К. // Ж. орган. химии.— 1989.— 59, № 10.— С. 2395—2396.
141. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопалов А. М. // Там же.— 1982.— 18, № 9.— С. 2003—2005.
142. Morgenstern J., Mayer R. // Z. Chem.— 1966.— 34.— S. 116—138.
143. Abdelhamid A. O., Abed N. M. // Rev. port. quim.— 1985.— 27, № 3—4.— P. 500—504.
144. Gewald K., Hain U. // Synthesis.— 1984.— 1.— P. 62—63.
145. Taylor E. C., Garcia E. E. // J. Org. Chem.— 1964.— 29.— P. 2116.
146. Пат. 2824121 США, МКИ С 07 161/14 / Nicholl Z., Tausik P., Blohm H.; Заявл. 11.06.54; Оpubл. 18.02.58.
147. Ikawa K., Takami F., Fukui Y. // Tetrahedron Lett.— 1969.— № 38.— P. 3279—3281.
148. Schmidt H. W., Junek H. // Monatsh. Chem.— 1977.— 108, № 4.— S. 895—900.
149. Заявка 2635841 ФРГ, с 07 с 121/34 / Ackermann O., Breßinger D., Schneidevwind.— № 2635841; Заявл. 10.08.76; Оpubл. 16.02.78.
150. Dornow A., Grabhofer H. // Chem. Ber.— 1958.— 91, № 10.— S. 1824—1829.
151. Dornow A., Schleese E. // Ibid.— № 10.— 1830—1834.
152. Graboyes H., Jaffe G. E., Pacher I. J. et al. // J. Med. Chem.— 1968.— 11.— P. 568—573.
153. Kobayashi S. // Chem. Pharm. Bull.— 1973.— 21, № 5.— P. 941—951.
154. Ertel W., Friedrich K. // Chem. Ber.— 1977.— 110, № 1.— S. 86—95.
155. Gewald K., Bellmann P., Jansch H.-J. // Liebigs. Ann. Chem.— 1984.— № 10.— S. 1702—1710.
156. Пат. 126389 ГДР, МКИ С 07 Д 207/36 / Matschiner H., Schilling H., Gallien P. et al.— Заявл. 19.05.76; Оpubл. 13.07.74.
157. Заявка 2073741 Великобритания, С 2 С 1530. (С 07 D 213/85) / Sawyer T. S. B., Thompson R.— № 2073741; Заявл. 09.03.81; Оpubл. 21.10.81.
158. De Graw J. I., Tagawa H., Christie P. H. et al. // J. Heterocycl. Chem.— 1986.— 23, № 1.— P. 1—4.
159. Kurihara H., Mishima H. // Chem. Pharm. Bull.— 1977.— 41, № 6.— P. 1077—1079.
160. Пилосян А. Г., Дабаева В. В., Еномян Б. Дж. и др. // Арм. хим. ж.— 1988.— 41, № 11.— P. 687—692.
161. Fatiadi A. J. // Synthesis.— 1987.— № 9.— P. 749—789.
162. Noerenberg H., Kratzen H., Boldt P., Shidrick W. S. // Ber.— 1977.— 110, № 4.— P. 1284—1293.
163. Bamfield P., Gordon P. F. // Chem. Soc. Rev.— 1984.— 13, № 4.— P. 441—488.
164. Schmidt H.-W., Kores M. // Monatsh. Chem.— 1988.— 119, № 1.— P. 91—96.
165. Schmidt H.-M., Klade M. // Liebigs Ann. Chem.— 1988.— № 3.— P. 257—259.
166. Singh B. // Heterocycles.— 1985.— 23, № 6.— P. 1479—1482

167. *Czerney P., Hartmann H.* // *Z. Chem.*— 1982.— 22, № 11.— P. 406—407.
168. Пат. 57—6432 Япония, МКИ С 07 D 471/04, А 61 К 31/47 / Кобаяси Г.— № 49—81728; Заявл. 18.07.74; Оpubл. 4.02.82.
169. *Fuentes L., Vaquero J. J., Ardid M. I., Del Castillo J. C., Soto J.* // *Synthesis.*— 1984.— № 9.— P. 768—770.
170. *Cottis S. G., Tieckelmahh H.* // *J. Org. Chem.*— 1991.— 26, № 1.— P. 79.
171. *Zawisza T., Malinka W.* // *Acta pol. Pharm.*— 1987.— 44, № 1.— P. 32—41.
172. *Fuentes L., Vaguero J. J., Ardid M. I. et al.* // *Heterocycles.*— 1988.— 27, № 9.— P. 2125—2131.
173. *Курата К., Авая Х., Томинага И. и др.* // *Anal. Instrum.*— 1977.— 15, № 9.— P. 413—419.
174. *Schäfer H., Gewald K.* // *Chem.*— 1978.— 18, № 9.— P. 335—336.
175. *Kambe S., Saito K., Oki T.* // *Synthesis.*— 1984.— № 7.— P. 601—602.
176. *Natsuda Y., Gotou H.* // *Heterocycles.*— 1987.— 26, № 10.— P. 2757—2772.
177. *Schwartz A., Pal Z., Szabo L. et al.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1987.— 24, № 3.— P. 645—650.
178. *Deady L. W., Werden D. M.* // *J. Org. Chem.*— 1987.— 52, № 11.— P. 3930—3932.
179. *Kurata K., Awaya H., Goto H. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.*— 1985.— 33, № 7.— P. 3034—3037.
180. *Deady L. W., Mackay M. F., Werden D. M.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1989.— 26, № 1.— P. 161—168.
181. *Ilavsky D., Bobosik V., Martvin A.* // *Chem. Pap. (CSSR).*— 1985.— 39, № 4.— P. 527—536.
182. *Sardesai K. S., Sunthakar S. V.* // *J. Sci. Ind. Res.*— 1959.— 18.— P. 158.
183. *Milata V., Ilavsky D., Goljier I. et al.* // *Collect. Czech. Chem. Commun.*— 1990.— 55, № 4.— P. 1038—1048.
184. Заявка 65—125386 Япония, МКИ С 07 D 471/04 / Сизкадзу Т., Иосикадзу Н., Масаси Т.— № 56—125586; Заявл. 07.03.80; Оpubл. 01.01.81.
185. *Neidlein R., Jeromin G.* // *Chem. Ber.*— 1985.— 115, № 2.— P. 714—721.
186. *Katsuhiko N., Atsushi T.* // *Heterocycles.*— 1978.— 9, № 2.— P. 197—200.
187. *Fatiadi A. J.* // *Ibid.*— 1978.— № 4.— P. 241—282.
188. *Augustin M., Richter M., Salas S.* // *J. prakt. Chem.*— 1980.— 322.— P. 55—68.
189. Пат. 2073742 Великобритания, МКИ С 2 С 1530, (С 07 D 213/82) / *Sayer T. S. B., Thompson R.*— № 8107274; Заявл. 09.03.81, Оpubл. 09.03.81.
190. Заявка 2074565 Великобритания МКИ С 2 С (С 07 D 513/02, С 09 В 29/039) / *Sayer T. S. B., Thompson R.*— № 8109921; Заявл. 09.03.81, Оpubл. 04.11.81.
191. Пат. 36638 ЕПВ, МКИ А 01 № 43/40 / *Brand W. W., Gullo J. M.*— № 133256; Заявл. 24.03.80; Оpubл. 30.09.81.
192. Пат. 593282 Швейцария, С 07 D 471/04 / *Junek K. H., Schmidt H.*— № 593282; Заявл. 02.04.75; Оpubл. 30.11.77.
193. Пат. 2519816 ФРГ, С 07 D 471/02 / *Junek H., Smidt H.*— № 43735; Заявл. 20.11.75; Оpubл. 21.11.76.
194. *Schmidt H. W., Junek H.* // *Monatsh. Chem.*— 1977.— 108, № 3.— S. 517—524.
195. *Elnagdi M. N., Ohta M.* // *Bull. Chem. Soc. Japan.*— 1973.— 46, № 6.— P. 1830—1833.
196. *Gova P., Stud M.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1978.— 15, № 2.— P. 253—256.
197. *Ried W., Kuhnt D.* // *Liebigs. Ann. Chem.*— 1987.— № 6.— S. 551—553.
198. *Perez M. A., Soto J.* // *Synthesis.*— 1981.— № 12.— P. 955—958.
199. *Sundoro B., Chand Chai-yan, Aslanian R., Jordan F.* // *Ibid.*— 1983.— № 7.— P. 555—556.
200. *Mizzoni R. H., Lucas R. A., Smith R. et al.* // *J. Med. Chem.*— 1970.— 13.— P. 878—882.
201. *Singh B., Leshner G. Y.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1977.— 14, № 8.— P. 1413—1414.
202. *Kristen H., Raddatr M.* // *Z. Chem.*— 1981.— 21, № 3.— S. 101.
203. *Hartke K., Wolf H.-M.* // *Arch. Pharm.*— 1980.— 313, № 3.— P. 208—215.
204. А. с. 33353 НРБ, МКИ С 07 D 239/42 / *Робев С. К., Дичева М. А.*— № 55254; Заявл. 05.02.82.— Оpubл. 25.02.83.
205. А. с. НРБ, МКИ С 07 D 239/42 / *Робев С. К.*— № 55254; Заявл. 05.02.82.— Оpubл. 25.02.83.
206. А. с. 32170 НРБ, МКИ С 07 D 239/42 / *Робев С. К.*— № 55289; Заявл. 02.06.81.— Оpubл. 30.06.82.
207. *Robev S. K.* // Докл. Болг. АН.— 1980.— 33, № 5.— С. 635—638.
208. *Springer R. H., Sholten M. B., O'Brien D. E. et al.* // *J. Med. Chem.*— 1982.— 25, № 3.— P. 235—242.
209. *Elgemeie G. H., Elgandour A. H., Elshimy H. M.* // *J. prakt. Chem.*— 1989.— 331, № 3.— P. 466—474.
210. *Ried W., Aboul-Fetouh S.* // *Tetrahedron.*— 1988.— 44, № 23.— P. 7155—7162.
211. *Rietel J., Pongo L., Dvortsak P.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1987.— 24, № 4.— P. 1149—1154.
212. *Stuka J., Zikan V., Sova M., Danek J.* // *Cech. farm.*— 1988.— 37, № 5.— P. 221—225.
213. Пат. 491944 Швейцария, 07 D 85/48, С 07 D 91/42 / *Nair M. D., George T.*— № 491944; Заявл. 29.11.66; Оpubл. 31.07.70.
214. *Ceder O., Vernmark K.* // *Acta Chem. Scand.*— 1977.— 31, № 3.— P. 235—238.
215. *Okamoto Y., Kurasawa Y., Tacagi K. et al.* // *Chem. Pharm. Bull.*— 1974.— 22, № 2.— P. 243—247.
216. *Kakehi A., Ito S., Maeda T.* // *J. Org. Chem.*— 1982.— 47, № 2.— 369—371.
217. *Elnagdi M. H., Abdel-Galil F. M., Riad B. Y. et al.* // *Heterocycles.*— 1983.— 20, № 12.— P. 2437—2470.
218. *Elnagdi M. H., Elgemeie G. E. H., Abd-Elasal F. A.-E.* // *Ibid.*— 1985.— 23, № 12.— P. 3121—3153.
219. *Hafez E. A. A., Abed N. M., Elmoghayer M. R. H., El-Agamey A. G. A.* // *Ibid.*— 1984.— 22, № 8.— P. 1821—1877.
220. *Taylor E. S., Hartke K. S.* // *J. Amer. Chem. Soc.*— 1959.— 81, № 10.— P. 2456—2464.
221. *Nagahara K., Takagi K., Ueda T.* // *Chem. and Pharm. Bull.*— 1976.— 24, № 11.— P. 2880—2881.
222. Пат. 4517182 США, МКИ А 61 К 31/395, А 61 К 31/55, НКИ 514/413 / *Cheng C.-C.*— № 594919; Заявл. 03.04.84, Оpubл. 14.05.85.
223. Пат. 4622330 США, МКИ А 01 N 43/56, А 01 Т 43/78, НКИ 514/312; 514/314 / *Bochis R. A., Dybas K. A., Rogers E. F.*— № 622337; Заявл. 19.06.84; Оpubл. 11.11.86.
224. Пат. 3847908 США, МКИ С 09 В 23/14 / *Breuer H., Treuner U. D.*— Заявл. 05.03.73; Оpubл. 12.11.74.
225. Пат. 4563525 США, МКИ А 61 К 31/44; НКИ 514/282 / *Campbell J. B.*— № 537182; Заявл. 29.09.83; Оpubл. 28.01.86.
226. *Vishnu Ji. R., Hrishikesh P.* // *Arch. Pharm.*— 1979.— 312, № 8.— P. 703—707.
227. *Vishnu Ji. R.* // *Ibid.*— 1980.— 313, № 2.— P. 108—113.
228. *Hayaschi E., Higashino T., Suzuki S. et al.* // *J. Pharm. soc. Japan.*— 1977.— 97, № 12.— P. 1328—1333.
229. *Peet N. P.* // *J. Heterocycl. Chem.*— 1986.— 23, № 1.— P. 193—197.
230. Заявка 3420985 ФРГ, МКИ С 07 D 231/40, А 01 N 43/56 / *Gehring R.*

Klauke E., Schallner O. et al.— № 3420985.9; Заявл. 06.06.84; Оpubл. 25.04.85.

231. Пат. 4563210 США, МКИ Ф 01 N 43/56, С 07 D 213/14, НКИ 71/72. Beck J. R., Lynch P. M.— № 650135; Заявл. 13.09.84; Оpubл. 07.01.86.

232. Заявка 3707686 ФРГ, МКИ С 07 D 403/04, А 01 N 43/56 / Gehring R., Schallner O.— № 37076868.— Заявл. 11.03.87; Оpubл. 22.09.88.

233. Пат. 34945 ЕПВ, МКИ С 07 С 202/36 / Leslie R., Parnell E. W., Roberts D. A.— № 8016428; Заявл. 26.02.80; Оpubл. 02.10.81.

234. Kreutzberger A., Burdwidz K. // J. Heterocycl. Chem.— 1980.— 17, № 3.— Р. 256—266.

235. Peet N. P., Sunder S., Barbuch R. J. // Ibid.— 1983.— 20, № 3.— Р. 511—514.

236. Заявка 53—127492 Япония, кл. 16 E 611.1, (С 07 D 487/04) / Хаяси Э., Хигасино Т., Судзуки С.— № 52—42433; Заявл. 13.04.72; Оpubл. 07.11.78.

237. Заявка 53—127493 Япония, кл. 16 E 611.1, (С 07 D 487/04) / Хаяси Э., Хигасино Т., Судзуки С.— № 52—42434; Заявл. 13.04.77; Оpubл. 07.11.78.

238. Заявка 2105324 Великобритания, МКИ С 07 D 231/38, НКИ С 2 С / Hatton L. R., Roberts D. A., Parnell E. W.— № 8220498; Заявл. 15.07.82; Оpubл. 23.03.83.

239. Заявка 2123420 Великобритания, МКИ С 07 D 213/38, 231/40 / Hatton L. R., Roberts D. A., Parnell E. W.— № 8319006; Заявл. 15.07.82; Оpubл. 23.03.83.

240. Еремеев А. В., Андрианов В. Г., Пискунова И. П. // Химия гетероцикл. соедин.— 1979.— № 3.— С. 319—323.

241. Khan M. A., Careira F. A. C. // Rev. Latinoamer. quim.— 1982.— 13, № 3—4.— Р. 100—102.

242. Пат. 2136427 Великобритания, МКИ С 07 D 401/04, НКИ С 2 С / Hatton L. R., Parnell E. W.— № 8405980; Заявл. 07.03.84; Оpubл. 19.09.84.

243. Szilagyi G., Kasztreiner E., Tardos L. et. al. // Eur. J. Med.: Chem.— chim. ther.— 1979.— 14, № 5.— Р. 432—445.

244. Sunder S., Peet N. P. // J. Heterocycl. Chem.— 1980.— 17, № 11.— Р. 1527—1529.

245. Katsuhiko N., Atsushi T. // Heterocycles.— 1978.— 9, № 2.— Р. 197—200.

246. Senga K., Robins R. K., O'Brien D. // J. Heterocycl. Chem.— 1975.— 12, № 5.— Р. 899—901.

247. Vishnu Ji. R. // Arch. Pharm.— 1979.— 312, № 1.— Р. 19—25.

248. Adhicari V. A., Badiger V. V. // Ibid.— 1987.— 320, № 11.— Р. 1124—1131.

249. Разводовская Л. В., Пуцыкина Е. Б., Ерикова М. В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1989.— № 9.— С. 1990—1995.

250. Asevedo O. L., Krawczyk S. H., Townsend L. B. // J. Org. Chem.— 1986.— 51, № 7.— Р. 1050—1058.

251. Dhawan B., Soutwick P. // Org. Prep. and Proc. Int.— 1981.— 13, № 5.— Р. 379—382.

252. Пат. 3864359 США, кл. 260—310 R. (с 07 I 49/20) / Marsico J. W., Joseph J. P., Goldman Z.— № 27435; Заявл. 03.05.73; Оpubл. 04.02.75.

253. Пат. 231785 ГДР, МКИ с 07 D 231/38 / Ianer E., Forster E., Mayer R.— № 2663608; Заявл. 17.08.84; Оpubл. 08.01.86.

254. Dooley M. J., Quinn R. J., Scamells P. J. // Austral. J. Chem.— 1989.— 42, № 5.— Р. 747—750.

255. Yamazaki C. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1981.— 54, № 6.— Р. 1767—1772.

256. Miyamoto Y. // Chem. Pharm. Bull.— 1985.— 33, № 7.— Р. 2678—2687.

257. Middleton W. J., Engelhardt V. A. // J. Amer. Chem. Soc.— 1958.— 80.— Р. 2829—2832.

258. Dornow A., Teckenburg H. // Chem. Ber.— 1960.— 93, № 5.— С. 1103—1005.

259. Пат. 3679682 США, МКИ С 09 D 22/16 / Gibbons L. K.; Заявл. 01.06.65; Оpubл. 13.07.71.

260. Schmidt H.-W., Koitz G., Junek H. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 5.— Р. 1305—1307.

261. Okamoto Y., Ueda T. // J. Chem. Soc. Chem. Commun.— 1973.— Р. 367.

262. Okamoto Y., Takagi K. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 4.— Р. 885—893.

263. Soto J. L., Lorente A., Garcia N., Jose L. // An. Quim. ser. C.— 1981.— 77, № 3.— Р. 255—257.

264. Lorente A., Garcia Navio J. L., Vaguero J. J., Soto J. L. // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 22, № 1.— Р. 49—51.

265. Giori P., Veronese A. C., Vicentini C. B., Guarneri M. // Ibid.— № 4.— Р. 1093—1096.

266. Yokoyama M., Imamoto T. // Synthesis.— 1984.— № 10.— Р. 797—824.

267. Tominaga Y., Matsuda Y. // J. Heterocycl. Chem.— 1985.— 22, № 4.— Р. 937—949.

268. Анисимов А. В., Викторова Е. А., Колосова Т. А. и др. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.— 1988.— 29, № 2.— С. 115—131.

269. Fuentes L., Vaguero J. J., Ardid M. I et. al. // Synthesis.— 1984.— № 9.— Р. 768—770.

270. Soderback E. // Acta. Chem. Scand.— 1963.— 17, № 1.— Р. 362—376.

271. Jensen K. A., Herniksen L. // Ibid.— 1968.— 22, № 4.— Р. 1107—1128.

272. Wobig D. // Liebigs Ann. Chem.— 1990.— № 1.— С. 115—117.

273. Hartke K., Peshkan L. // Arch. Pharm. und Ber. Dtsch. pharmaz. ges.— 1968.— 301, № 8.— С. 601—610.

274. Заявка 62—270556 Япония, МКИ С 07 С 149/237, С 07 С 148/00 / Икуда Х., Кавамура М., Като К., Канадзава Т.— № 61—116488; Заявл. 20.05.88; Оpubл. 24.11.87.

275. Hummel H. U., Procher H., Foerner W. // Z. Anorg. Allg. Chem.— 1987.— 553.— С. 95—105.

276. Tominaga Y., Matsuoka Y., Kohra Sh., Hosomi A. // Heterocycles.— 1987.— 26, № 3.— Р. 613—616.

277. Tominag Y., Matsyoka Y., Hosomi A. // Ibid.— 1988.— 27, № 12.— Р. 2791—2794.

278. Hartke K., Radau S. // Liebigs Ann. Chem.— 1974.— № 12.— С. 2110—2123.

279. Пат. 509272 Швейцария, МКИ с 07 с 121/02 / Torjl W., Orelli M.— Заявл. 07.10.65; Оpubл. 13.08.71.

280. Gewald K. // J. prakt. Chem.— 1966.— 31, № 3—4.— Р. 214—220.

281. Gewald K. // Chem. Ber.— 1968.— 101, № 2.— С. 383—390.

282. Yokoyama M. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1970.— 43, № 9.— Р. 2938—2941.

283. Henricson L., Baltzer B. // Int. J. Sulfur. Chem.— 1972.— 2, № 3.— Р. 220—221.

284. Пат. 276283 ГДР, МКИ С 07 С 333/38 / Briel D., Wagner G., Will S., Lohmann D., Laban G.— № 3209347; Заявл. 20.10.88; Оpubл. 21.02.90.

285. Briel D. // Pharmazie.— 1990.— 45, № 12.— Р. 895—899.

286. Chida T., Sato H., Kato T. // Chem. Pharm. Bull.— 1983.— 31, № 78.— Р. 2480—2483.

287. Hartke K., Goltz G. // Liebigs Ann. Chem.— 1973.— № 10.— С. 1644—1651.

288. Заявл. 63150274 Япония, МКИ с 07 D 339/06 / Мукаи Т., Ямасита К., Судзуки Т.— № 61—298373; Заявл. 15.12.86; Оpubл. 22.06.88.

289. Дрозд В. Н., Комарова Е. Р. // Ж. орган. химии.— 1988.— 24, № 8.— С. 1773—1774.

290. Комарова Е. Н., Юфит Д. С., Стручков Ю. Т., Дрозд В. Н. // Там же.— 1989.— 25, № 7.— С. 1512—1519.

291. Пат. 272462 ГДР, МКИ С 07 D 263/14 / Evers R., Faix G., Peskes I., Warhar G.— № 3165383; Заявл. 08.06.88; Оpubл. 22.06.88.

292. Wang X.-J., Huang Z.-T. // Acta Chem. sin.— 1989.— 47, № 9.— P. 89—895.
293. Пат. 266101 ГДР, МКИ с 07 D 239/74 / Spingler J., Peseke K., Kemper G., Klepel M.— № 3071923; Заявл. 24.09.87; Оpubл. 22.03.89.
294. Ried W., Laotidis J. // Liedigs Ann. Chem.— 1990.— № 2.— S. 207—208.
295. Пат. 24902 ГДР, МКИ с 07 D 495/04 / Bohm R., Pech R., Laban G.— № 2875885; Заявл. 05.03.86; Оpubл. 26.08.87.
296. Пат. 143616 ГДР, кл. с 07 D 413/04 / Kristen H., Raddatz M.— № 212987; Заявл. 18.05.79; Оpubл. 03.09.80.
297. Gompfer R., Topf W. // Chem. Ber.— 1962.— 95.— S. 2881—2884.
298. Заявка 3712072 ФРГ, МКИ с 07 D 231/48, а 01 N 43/56 / Linding M., Becker B.— № 3712072; Заявл. 09.04.87; Оpubл. 20.10.88.
299. Ram Y. J., Strimal R. C., Kushwaha D. S., Mishra L. // J. prakt. Chem.— 1990.— 332, № 5.— P. 629—639.
300. Molina P., Argues A., Cartagena I. et al. // Liebigs. Ann. Chem.— 1988.— № 2.— S. 133—139.
301. Takeshima T., Yokoyama M., Fukuda N., Akano M. // J. Org. Chem.— 1970.— 35, № 7.— P. 2438—2440.
302. Rastogi R. R., Kumar A., Ila H., Junjappa H. // J. Chem. Soc. Perkin I.— 1978.— № 6.— P. 549—553.
303. Rastogi R. R., Kumar A., Ila H., Junjappa H. // Ibid.— 1978.— № 6.— P. 554—558.
304. Bartoli R., Diaz M., Quincoces J., Peseke K. // Chem. Rev.— 1988.— 22, № 3.— P. 44—49.
305. Пат. 150894 ГДР, с 07 D 213/85 / Peseke K., Schonhusen U.— № 150894; Заявл. 16.05.80; Оpubл. 23.09.81.
306. Peseke K., Quincoces J. // Pharmazie.— 1981.— 36, № 8.— P. 534—535.
307. Пат. 272840 ГДР, МКИ с 07 D 213/89 / Peseke K., Quincoces S. J., Bartoli R. R.— № 3165367; Заявл. 08.06.88; Оpubл. 25.10.89.
308. Пат. 275688 ГДР, МКИ с 07 D 495/04 / Briel D., Wagner G., Lohmann D., Laban G.— № 3201516; Заявл. 27.09.88; Оpubл. 31.01.90.
309. Tomigana Y., Kawade M., Hosomi A. // J. Heterocycl. Chem.— 1987.— 24, № 5.— P. 1325—1331.
310. Kohra S., Tominaga Y., Hosomi A. // Ibid.— 1988.— 25, № 3.— P. 959—968.
311. Пат. 235255 ГДР, МКИ с 07 с 149/237 / Peske K., Heide G., Michalik M.— № 2738836; Заявл. 07.03.85; Оpubл. 30.04.86.
312. Michalik M., Peseke K. // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 4.— P. 705—710.
313. Evers R., Wiss Z. // Naturwiss.— 1987.— 36, № 8.— S. 78—90.
314. Jensen K. A., Henriksen L. // Acta Chem. Scand.— 1970.— 24.— P. 3213—3229.
315. Пат. 244819 ГДР, МКИ с 07 с 152/317 / Peseke K., Rodrigues P. R., Gonzales F. J., Bohn I.— № 2839964; Заявл. 12.03.84; Оpubл. 15.04.87.
316. Peseke K., Mikhalik M., Schonhusen U., Quincoces J., Radeglia R. // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 5.— P. 887—884.
317. Peseke K., Mikhalik M., Schonhusen U., Streichardt I. // Z. Chem.— 1988.— 29, № 9.— S. 328—329.
318. Peseke K. // J. prakt. Chem.— 1981.— 323, № 3.— P. 499—505.
319. Пат. 142541 ГДР, с 07 с 149/42, с 07 с 149/415 / Peseke K., Bohn J.— № 211837; Заявл. 28.03.79; Оpubл. 02.07.80.
320. Пат. 136615 ГДР, с 07 D 213/84 / Peseke K., Michalik M., Bohn I.— № 205573; Заявл. 20.05.78; Оpubл. 18.07.79.
321. Пат. 157702 ГДР, МКИ с 07 D 471/04 / Peseke K., Spriesterbach E.— № 2287690; Заявл. 31.03.81; Оpubл. 01.12.82.
322. Пат. 157704 ГДР, МКИ с 07 D 471/04 / Peseke K., Spriesterbach E.— № 228769; Заявл. 12.11.78; Оpubл. 01.12.82.
323. Peseke K., Suarez J. Q., Steffens C. // Z. Chem.— 1983.— 23, № 11.— S. 406.
324. Peseke K., Suarez J. Q. // Ibid.— S. 404—405.
325. Peseke K., Suarez J. Q. // Ibid.— 1981.— № 11.— S. 404—405.
326. Rappoport Z., Ta-Shma R. // J. Chem. Soc. Bull.— 1971.— № 5.— P. 871—881.
327. Крохляк В. И., Ильченко А. Я., Ягупольский Л. М. // Ж. орган. химии.— 1981.— 17, № 2.— С. 268—272.
328. Пат. 265143 ГДР, МКИ с 07 D 215/54 I Gewald K., Hain U., Schwarzer G.— № 3073677; Заявл. 29.05.74; Оpubл. 22.02.89.
329. Пат. 25570 Япония, МКИ 16 В 684 / Фудзита К., Хагую К.— № 2367217; Заявл. 27.02.65; Оpubл. 28.10.69.
330. Schonberg A., Singer E., Stephan W. // Chem. Ber.— 1987.— 120, № 9.— S. 1581—1588.
331. Gandhi S. S., Gibson M. S. // Can. J. Chem.— 1987.— 65, № 12.— P. 2717—2721.
332. Пат. 221191 ГДР, МКИ с 07 В 57/02 / Czeruey P., Hartmann H.— № 2561643; Заявл. 01.11.83; Оpubл. 17.04.85.
333. Заявка 3804394 ФРГ, МКИ с 07 с 121/70 / Schefczik E.— № 3804397; Заявл. 12.02.88; Оpubл. 24.08.89.
334. Spritzner R., Schroth W. // J. prakt. Chem.— 1986.— 328, № 3.— P. 314—320.
335. Takahata H., Yamabe K., Yamazaki T. // Synthesis.— 1986.— № 12.— P. 1063—1065.
336. Takahata H., Yamazaki T. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 8.— P. 1953—1973.
337. Takahata H., Yamazaki T., Nakajima T. // Chem. and Pharm. Bull.— 1984.— 32, № 4.— P. 1658—1661.
338. Takahata H., Yamazaki T., Nakajima T., Wang E.-Ch. // Ibid.— 1987.— 35, № 8.— P. 3139—3145.
339. Yokoyama M., Tohnishi M., Kurihara A., Imamoto T. // Chem. Lett.— 1982.— № 128.— P. 1933—1936.
340. Coenen M., Faust J., Ringel C., Mayer R. // J. prakt. Chem.— 1965.— 27, № 5—6.— P. 239—250.
341. Abed N. M., Ibrahim N. S., Elnagdi M. N. // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 7.— S. 925—928.
342. Mittelbach M., Junek H. // Liebigs. Ann. Chem.— 1986.— № 3.— S. 533—544.
343. Podanyi B., Hermecz I., Horvath A. // J. Org. Chem.— 1986.— 51, № 15.— P. 2988—2994.
344. Пат. ГДР, МКИ с 07 D 207/34 / Gewald K., Schafer H., Echinder E.— № 208049; Заявл. 25.09.78; Оpubл. 05.12.79.
345. Робес С. К. // Докл. Болг. АН.— 1978.— 31, № 7.— С. 865—868.
346. Schafer H., Gewald K. // Monatsh. Chem.— 1978.— 109, № 3.— S. 527—535.
347. Schafer H., Gewald K., Sattler K. // J. prakt. Chem.— 1979.— 321, № 4.— P. 695—698.
348. Josey A. D. // J. Org. Chem.— 1964.— 29.— P. 707—710.
349. Von Walter R., Aboul-Fetoux Salex // Chem. Z. Tg.— 1989.— 113, № 5.— S. 181—185.
350. Abd-Elal F. A.-E., Hussein M. M., Flnagdi M. H., Elgemeie G. E. // Monatsh. Chem.— 1984.— 115, № 5.— S. 573—579.
351. Ibrahim N. S., Mohamed M. H., Elnagdi M. H. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 6.— P. 487—491.
352. Abdel-Galil F. M., Sallam M. M., Sherif Sh. M., Elnagdi M. N. // Heterocycles.— 1986.— 24, № 12.— P. 3341—3346.
353. Mittelbach M., Junek H. // J. Heterocycl. Chem.— 1980.— 17, № 11.— P. 1385—1387.
354. Elnagdi M. N., Elfahham H. A., Ghazlan S. A., Elgemeie G. E. // J. Chem. Soc. Perkin. Trans.— 1982.— 1, № 11.— P. 2667—2670.
355. Elangdi E. H., Fahmy S. M., Ezzat E. M., Ilias M. A. // Z. Naturforsch.— 1976.— 318, № 6.— S. 975—800.

356. Ibrahim N. S., Sadek K. U., Abdel-Al F. A. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 3.— P. 241—246.
357. Liebscher J., Kelboro Y. F. // Z. Chem.— 1989.— 29, № 5.— S. 170—172.
358. Taylor T. C., Palmer D. C., George T. J. et al. // J. Org. Chem.— 1983.— 48, № 25.— P. 4852—4860.
359. Смецкая Н. И., Мухина Н. А., Граник В. Г. // Химия гетероцикл. соедин.— 1984.— № 6.— С. 799—802.
360. Ершов Л. В., Граник В. Г. // Там же.— 1985.— № 5.— С. 646—649.
361. Kockritz P., Schmidt L., Liebscher J. // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 1.— P. 150—156.
362. Michalik M., Zahn K., Kockritz P., Liebscher J. // Ibid.— 1989.— 331, № 1.— P. 1—10.
363. Пат. 240010 ГДР, МКИ с 07 D 213/89 / Kochritz P., Liebscher J.— № 2743456; Заявл. 22.03.85; Оpubл. 15.10.86.
364. Liebscher J., Hartmann H. // J. prakt. Chem.— 1976.— 318, № 5.— P. 705—730.
365. Пат. 123527 ГДР, МКИ с 07 D 213/57 / Liebscher J., Hartmann H.— № 191186; Заявл. 11.02.76; Оpubл. 05.01.77.
366. Пат. 263760 ГДР, МКИ с 07 D 213/57 / Hagen V., Niedrich H., Jansch H.-J. et al.— № 2885782; Заявл. 01.04.86; Оpubл. 11.01.89.
367. Hagen V., Jansch H. J. // J. prakt. Chem.— 1990.— 332, № 5.— P. 748—754.
368. Красная Ж. А., Стыценко Т. С. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1981.— № 1.— С. 106.
369. Красная Ж. А., Стыценко Т. С. // Там же.— 1983.— № 4.— С. 855—862.
370. Красная Ж. А., Стыценко Т. С., Авдеева В. И., Шагалова Д. Я. // Там же.— 1989.— № 1.— С. 92—98.
371. Ege G., Fleury H. O., Schuck E. // Synthesis.— 1979.— № 5.— P. 376—378.
372. Пат. 1811973 ФРГ, МКИ с 07 I, A 61 K / Poetsch E.— № 2647213; Заявл. 08.11.68; Оpubл. 18.06.70.
373. Jones G., Shtiskovik D. R. // Adv. Heterocycl. Chem.— 1983.— 34, № 12.— P. 79—143.
374. Граник В. А., Жидкова А. М., Дубинский Р. А. // Химия гетероцикл. соедин.— 1982.— № 4.— С. 518—522.
375. Taylor E. C., Skolnicki J. S., Flether S. R. // J. Org. Chem.— 1985.— 50, № 7.— P. 1005—1010.
376. Taylor E. C., Fletcher S. R., Fitzjhn S. // Ibid.— P. 1010—1014.
377. Sazewski F., Gdaniec M., Osmiatowski K. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.— 1987.— № 5.— P. 1033—1037.
378. Сломинский Ю. А., Попов С. В., Качковский А. Д. // Ж. орган. химии.— 1989.— 59, № 2.— С. 459—465.
379. Groenen L. C., Verboom W., Nijhuis W. H. N., et al. // Tetrahedron.— 1988.— 44, № 14.— P. 4637—4644.
380. Tominaga Y., Kohra S., Okuda H. et al. // Chem. and Pharm. Bull.— 1984.— 32, № 1.— P. 122—129.
381. Brauniger H., Plagemann R., Shalike H. D. et al. // Naturwiss.— 1986.— 35, № 7.— S. 34—39.
382. Желтова Е. В., Чурусова С. Г., Козлов В. А. и др. // Ж. орган. химии.— 1990.— 60, № 3.— С. 505—508.
383. Gewald K., Hain U., Schmidt M. // J. prakt. Chem.— 1986.— 328, № 3.— P. 459—464.
384. Chiba T., Sato H., Kato T. // Chem. Pharm. Bull.— 1982.— 30, № 10.— P. 3548—3554.
385. Gante G., Mohr G. // Chem. Ber.— 1975.— 108, № 1.— P. 174—180.
386. Пат. 4562189 США, МКИ А 61 К 31/495, НКИ 514/252 / Тотсуйеик А. С., Мейер В. Е.— № 659116; Заявл. 09.10.84; Оpubл. 31.12.85.
387. Пат. 152937 ГДР, МКИ с 07 D 231/38 / Gewald K., Hain U., Roemhild G.— № 223797; Заявл. 09.10.80; Оpubл. 16.12.81.
388. Yokoyama M., Kurauchi M., Imamoto T. // Tetrahedron Lett.— 1981.— 22, № 24.— P. 2285—2288.
389. Gewald K., Hentschel M. // J. prakt. Chem.— 1976.— 318, № 2.— P. 343—346.
390. Shishoo C. J., Devani M. B., Ananthan S. et al. // J. Heterocycl. Chem.— 1988.— 25, № 3.— P. 759—765.
391. Junek H. // Monatsh. Chem.— 1962.— 93, № 1.— P. 44—48.
392. Anderson D. M. W., Bell F., Duncan J. L. // J. Chem. Soc.— 1961.— № 7.— P. 4705.
393. Fatiadi A. J. // Synthesis.— 1978.— № 3.— P. 165—204.
394. Taylor E. C., Hartke K. S. // J. Amer. Chem. Soc.— 1959.— 81, № 108.— P. 2452—2456.
395. Mittelbach M. // Monatsh. Chem.— 1985.— 116, № 5.— S. 689—691.
396. Walther P., Pollak P. // Chem. Ind. (Dusseldorf).— 1975.— 27, № 1.— S. 25—27.
397. Carboni R. A., Coffman D. D., Howald E. G. // J. Amer. Chem. Soc.— 1959.— 80, № 11.— P. 2838—2840.
398. Schorpp K., Kreutzer P., Beck W. // J. Organomet. Chem.— 1972.— 37, № 2.— P. 397—400.
399. Бартош Д., Олиус У. Д. Общая органическая химия. Азотсодержащие гетероциклы. Т. 8.— М.: Химия, 1985.— 752 с.
400. Зубов В. П., Терехин И. П., Кабанов В. А., Каргин В. А. Гетероцепные высокомолекулярные соединения.— Наука, 1964.— С. 147—186.
401. Mittelbach M., Sterk H., Junek H., Wagner U. // Liebigs. Ann. Chem.— 1987.— № 12.— S. 1131—1132.
402. Junek H., Widmer P., Thierichter B. // Synthesis.— 1977.— № 8.— P. 560.
403. Rajopadhye M., Poop F. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 6.— P. 1489—1502.
404. Gewald K., Kleinert M., Thiele B., Hentschel M. // J. prakt. Chem.— 1972.— 314, № 2.— P. 303—314.
405. Junek H., Uray G., Kotzent A. // Monatsh. Chem.— 1983.— 114, № 8/9.— S. 973—982.
406. Пат. 210262 ГДР, МКИ с 07 D 213/60 / Gewald K., Hain U.— № 2438577; Заявл. 08.10.82; Оpubл. 06.06.84.
407. Gewald K., Hain U., Gruner M. // Chem. Ber.— 1985.— 118, № 6.— S. 2198—2207.
408. Sadek K. U., Elnagdi M. H. // Synthesis.— 1988.— № 6.— P. 483—484.
409. Пат. 250117 ГДР, МКИ с 07 D 213/85 / Peseke K., Rodrigues P. R.— № 2914434; Заявл. 19.06.86; Оpubл. 30.09.87.
410. Elnagdi M. H., Ibrahim N. S., Abdelrazek F. M., Erian A. W. // Liebigs. Ann. Chem.— 1988.— № 9.— P. 909—911.
411. Elnagdi M. N., Aal F. A. M. A., Hafez E. A. A., Yassin Y. N. // Z. Naturforsch. Bull.— 1989.— 44, № 6.— S. 683—689.
412. Junek H., Mittelbach M., Thierichter B. // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 6.— S. 1279—1285.
413. Ducker J. W., Willoams E. K. // Austral. J. Chem.— 1978.— 31, № 10.— P. 2327—2331.
414. Ibrahim M. K. A., El-Reedy A. M., El-Gharib M. S., Farag M. M. // J. Indian. Chem. Soc.— 1984.— 64, № 6.— P. 345—347.
415. Mohareb R. M., Habashi A., Hafez E. A. A., Sherif S. M. // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 9.— P. 776—780.
416. Junek H., Thierichter B., Lukas G. // Chem. Ber.— 1980.— 113, № 3.— S. 1195—1200.
417. Khalifa M. A. E., Zayed E. M., Mohamed M. H., Elnagdi M. H. // J. Heterocycl. Chem.— 1983.— 20, № 6.— P. 1571—1573.
418. Mohamed M. H., Ibrahim N. S., Hussien M. M., Elnagdi M. H. // Heterocycles.— 1988.— 27, № 6.— P. 1301—1304.

419. Socchajer H., Gewald K. // J. prakt. Chem.— 1985.— 327, № 2.— P. 328—332.
420. Промоненков В. К., Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А. // Итоги науки и техники ВИНТИ. Сер. Орган. химия.— 1989.— 17.— С. 231—252.
421. Пат. 637153 Швейцария, МКИ С 09 В 43/00, С 09 В 46/00 / *Portmann R.*— № 6077/78; Заявл. 02.06.78; Оpubл. 17.07.83.
422. *Abed N. M., Ibrahim N. S., Fahmy S. M., Elnagdi M. H.* // Org. Prep. and proced. Intern.— 1985.— 17, № 2.— P. 107—114.
423. *Kandeel Z. E. S., Abdelrazek F. M., Elnagdi M. H.* // Heterocycles.— 1986.— 24, № 9.— P. 2455—2461.
424. *Elagamey A. G. A., El-Taweel F. M., Amer F. A.* // Collect. Czech. Chem. Commun.— 1986.— 51, № 10.— P. 2193—2198.
425. *Fahmy S. M., Abd Allah S. O., Mohareb R. M.* // Synthesis.— 1984.— № 11.— P. 976—978.
426. *Junek H.* // Monatsh. Chem.— 1963.— 94, № 1.— S. 192—196.
427. *Janek H., Thierrichter B., Widmer P.* // Monatsh. Chem.— 1979.— 110, № 2.— S. 483—492.
428. *Daboun H. A., Abdou S. E., Khader M. M.* // Arch. Pharm.— 1983.— 316, № 6.— P. 654—669.
429. *Abdou S., Fahmy S. M., Khader M. M., Elnagdi M. N.* // Monatsh. Chem.— 1982.— 113, № 8/9.— S. 985—991.
430. *Gohar A. K. M. N., Abdel-Latif F. F., El-Khatny M. S.* // Indian. J. Chem.— 1987.— 26b, № 3.— P. 274—276.
431. *Mittelbach M.* // Monatsh. Chem.— 1987.— 125, № 5.— S. 617—625.
432. *Sallam M. M., Ibraheim M. A., Elnagdi M. H.* // J. prakt. Chem.— 1985.— 327, № 2.— P. 333—336.
433. *Dworczak P., Sterk H., Junek H.* // Monatsh. Chem.— 1990.— 121, № 2—3.— S. 189—193.
434. Пат. 4845235 США, МКИ С 07 D 207/38 / *Matumoto H., Imai H., Tada S.*— № 49967; Заявл. 15.05.87; Оpubл. 04.07.89; Приор. 21.05.86, № 61—114682 (Япония), НКИ 548/550.
435. *Junek H.* // Monatsh. Chem.— 1964.— 95, № 6.— S. 1201—1206.
436. *Junek H., Wolfbeis O. S., Spritschik H., Wolny H.* // Ibid.— 1977.— 108, № 3.— S. 689—702.
437. Баскаков Ю. А., Шаранин Ю. А., Пуцыкин Ю. Г. и др. / Пестициды.— М.: НИИТЭХИМ, 1979.— С. 43—45.
438. Шаранин Ю. А., Хорошилов Г. Е. и др. // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 6.— С. 1315—1322.
439. *Junek H., Schaur R. J.* // Monatsh. Chem.— 1968.— 99, № 1.— S. 96—100.
440. *Svetlik J., Turecek F., Hanus V.* // J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.— 1988, № 7.— P. 2053—2058.
441. *Ibrahim N. S., Shams H. Z., El-Maksoup F. A., El-Aal A.* // J. prakt. Chem.— 1987.— 329, № 4.— P. 552—556.
442. *Sudek K. U., El-Maghraby M. A., Selim M. A., Elnagdi M. N.* // Bull. Chem. Soc. Japan.— 1988.— 61, № 2.— P. 539—541.
443. *Kelly R. B., Slomp G., Cabon E. L.* // J. Org. Chem.— 1965.— 30, № 8.— P. 1036.
444. *Kewe B.* // Acta Chem. Scand.— 1971.— 25.— P. 1975.
445. Пат. 7569019 Япония, МКИ 16 E 35 (с 07 D) / *Onoda T., Masai H.*; Заявл. 07.11.70; Оpubл. 12.03.75.
446. *Mohareb R. M., Fahmy S. M.* // Naturforsch.— 1985.— 40, № 11.— S. 1537—1540.
447. *Mohareb R. M., Habaswhi A., Shams H. Z., Fahmy S. M.* // Arch. Pharm.— 1987.— 320, № 7.— P. 599—604.
448. *Emde H., Domsch D., Feder H. et al.* // Synthesis.— 1982.— № 1.— P. 1—26.
449. *Ried B. Y., Negm A. M., Abdou S. E., Daboun H. A.* // Heterocycles.— 1987.— 26, № 1.— P. 205—238.
450. *Abdel-Galil F. M., Sherif S. M., Elnagdi M. H.* // Ibid.— 1986.— 24, № 7.— P. 2023—2048.
451. *Becher J., Stidsen C. S.* // Sulfur Reports.— 1988.— 8, № 3.— P. 105—152.
452. Comprehensive Heterocyclic Chemistry. Vol. 2 / *A. R. Katritzky, Ch. W. Rees.*— Oxford: Pergamon Press, 1984.— Part 2A.— 690 pp.
453. *Schmidt U., Kubitzek H.* // Chem. Ber.— 1960.— 93, № 8.— S. 1559—1565.
454. Гринштейн И. Я., Шеринь Л. А. // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим.— 1963.— № 4.— P. 469—474.
455. *Brunskill J. S. A., De Asish, Ewing D. F.* // J. Chem. Soc.— 1978.— 59, № 6.— P. 629—633.
456. Заявка 2920183 ФРГ, МКИ С 07 D 417/04 / *Putner R., Buhmann U., Zorpien H.* № 2361219; Заявл. 17.05.79; Оpubл. 20.06.80.
457. *Mansour S. A., Eldeib W. M., Abdou S. E., Daboun H. A.* // Sulfur Lett.— 1987.— 6, № 6.— P. 181—1903.
458. *Tornetta B., Guerrera F., Ronsisvalle G.* // Ann. Chem.— 1974.— 64, № 11—12.— P. 833—842.
459. *Tornetta B., Guerrera F., Ronsisvalle G.* // Chimica Ind.— 1975.— 57, № 5.— P. 367.
460. Шаранин Ю. А., Клокол Г. В. // Химия гетероцикл. соедин.— 1988.— № 7.— С. 943—946.
461. Клокол Г. В., Шаранин Ю. В., Промоненков В. К. и др. // Ж. орган. химии.— 1989.— 25, № 8.— С. 1788—1798.
462. Пат. 580062 Швейцария, МКИ С 07 с 103/127, С 07 С 131/00 / *Kuhne M., Hubele A.*— № 15039/72; Заявл. 13.10.72; Оpubл. 30.09.76.
463. Пат. 3723448 США, МКИ 260/306. 8d; С 07 d / *Volpp G. P., Dounchis H.*— № 158117; Заявл. 29.06.71; Оpubл. 27.03.73.
464. *Taylor E. C., Fletcher S. R., Vc Carthy C.* // J. Org. Chem.— 1988.— 53, № 26.— P. 6118—6120.
465. *Abdel-Latif F. F.* // Pharmazie.— 1990.— 45, № 4.— P. 283—284.
466. Пат. 2042984 ФРГ, МКИ С 07 D 417/04 / *Eilingsfeld H., Niess R.*— № 2036233; Заявл. 06.11.64; Оpubл. 02.03.72.
467. *Gewald K., Schindler* // J. prakt. Chem.— 1980.— 332, № 28.— P. 223—228.
468. Гевальд К. // Химия гетероцикл. соедин.— 1976.— № 10.— С. 1299—1315.
469. *Elgemeie G. E. H., Elghandour A. H. H.* // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1990.— 63, № 4.— P. 1230—1232.
470. *Brunskill J. S., De A., Elagbar Z., et al.* // Synth. Commun.— 1978.— 8, № 8.— P. 533—539.
471. *Abdel Aziz M. A., Daboun H. A., Abdel Gawald S. M.* // J. Serb. Chem. Soc.— 1990.— 55, № 2.— P. 79—88.
472. *Abdel Aziz M. A., Daboun H. A., Abdel Gawald S. M.* // J. prakt. Chem.— 1990.— 332, № 5.— P. 610—618.
473. Кулиева Л. Н., Пелькис П. С., Лозинский М. О., Калинин В. Н. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 11.— С. 118—120.
474. *Mohareb R. M., Fahmy S. M.* // Z. Naturforsch.— 1986.— 41, № 1.— S. 105—109.
475. *Fahmy S. M., Mohareb R. M.* // Tetrahedron.— 1986.— 42, № 2.— P. 687—690.
476. *Riad B. Y., Aziz M. A. A.* // Sulfur Lett.— 1989.— 9, № 48.— P. 175—185.
477. Пат. 164397 ВНР, с 07 1 49/36 / *Schawrts J., Hornyar G.*— № 211156; Заявл. 03.09.71; Оpubл. 31.10.75.
478. *Rajappa S., Sreenivasan R.* // Indian J. Chem.— 1971.— 9, № 8.— P. 761—762.
479. *Elgemeie G. E., Sallam M. M., Sherif M. Sh., Elnagdi M. H.* // Heterocycles.— 1985.— 23, № 12.— P. 3107—3110.

180. Galil M., Sallam M. M., Sherif S. M., Elnagdi M. H. // *Liebigs. Ann. Chem.*— 1986.— № 9.— С. 1639—1644.
481. Elgemeie G. E., Sherif S. M., Abd El Aal F. A., El-Nagdi M. H. // *Z. Naturforsch.*— 1986.— 41b, № 6.— С. 781—783.
482. Дьяченко В. Д., Нестеров В. Н., Стручков Ю. Т., Шаранин Ю. А., Шкловер В. Е. // *Ж. орган. химии.*— 1989.— 59, № 4.— С. 881—891.
483. Шаранин Ю. А., Дьяченко В. Д., Туров А. В., Литвинов В. П. // *Укр. хим. ж.*— 1988.— 54, № 6.— С. 615—618.
484. Fahmy N. M., Abdel Motti F. M., Elgemeie G. E. // *Arch. Pharm.*— 1988.— 321, № 9.— Р. 509—512.
485. Abdel-Latif F. F. // *Bull. Chem. Soc. Jap.*— 1989.— 62, № 11.— Р. 3768—3770.
486. Galil F. M., Elnagdi M. H. // *Liebigs. Ann. Chem.*— 1987.— № 5.— С. 477—479.
487. El-Torgoman A. M., El-Kousu S. M., El-Shahat K. Z. // *Z. Naturforsch.*— 1987.— 42, № 1.— С. 107—111.
488. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П., Клокол Г. В., Мортиков В. Ю., Демерков А. С. // *Ж. орган. химии.*— 1988.— 24, № 4.— С. 854—861.
489. Шестопалов А. М., Мортиков В. Ю., Нестеров В. Н. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1984.— № 10.— С. 2408—2409.
490. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Мортиков В. Ю. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1986.— № 1.— С. 153—159.
491. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П. // *Ж. орган. химии.*— 1986.— 22, № 9.— С. 1962—1971.
492. Daboun H. A., Riad B. Y. // *Indian J. Chem.*— 1984.— 23b, № 7.— Р. 675—676.
493. Elgemeie G. G. H., Hafez E. A., Elnagdi M. H. // *Heterocycles.*— 1984.— 22, № 12.— Р. 2829—2833.
494. Краузе А. А., Витолина Р. О., Романова М. Р., Дубур Г. Я. // *Хим.-фарм. ж.*— 1988.— 22, № 8.— С. 955—959.
495. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Родиновская Л. А. и др. // *Ж. орган. химии.*— 1984.— 20, № 11.— С. 2442—2448.
496. Краузе А. А., Лиупиньш Э. Э., Дубур Г. Я. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1990.— 31, № 1.— С. 115—119.
497. Шестопалов А. М., Шаранин Ю. А. // *Ж. орган. химии.*— 1986.— 22, № 6.— С. 1291—1297.
498. Vieweg H., Leistner S., Wagner G. // *Pharmazie.*— 1988.— 43, № 5.— Р. 358—359.
499. Litvinov V. P., Sharanin Yu. A., Rodinovskaya I. A., Nesterov V. N., Shklover V. A., Struchkov Yu. T. // *Chem. Scripta.*— 1989.— 29.— Р. 327—332.
500. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Мортиков В. Ю. и др. // *Ж. орган. химии.*— 1989.— 25, № 9.— С. 1980—1984.
501. Rubio M. J., Seoane C., Soto J. L. // *Heterocycles.*— 1983.— 20, № 5.— Р. 783—786.
502. Encinas J. R., Seoane C., Soto J. L. // *Liebigs. Ann. Chem.*— 1984.— № 2.— С. 213—222.
503. Encinas J. R., Seoane C., Soto J. L., Susaeta A. // *Ibid.*— 1986.— № 1.— С. 210—219.
504. Raniagna E., Rudio M. J., Seoane C., Soto J. L. // *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*— 1987.— 106, № 11.— Р. 554—557.
505. Hishmat O. H., Abdel Galil F. M., Farrad D. S. // *Pharmazie.*— 1990.— 45, № 10.— Р. 792—793.
506. Краузе А. А., Калме З. А., Пелчер Ю. Э. и др. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1983.— № 11.— С. 1515—1520.
507. Краузе А. А., Дубур Г. Я. // *Там же.*— 1988.— № 8.— С. 1142.
508. Soto J. L., Seoane C., Rubio M. J., Botija J. M. // *Org. Prep. Proced. Int.*— 1984.— 16, № 1.— Р. 11—24.

509. Краузе А. А., Витолина Р. О., Романова М. Р., Дубур Г. Я. // *Хим.-фарм. ж.*— 1988.— 22, № 5.— С. 548—553.
510. Vieweg H., Hanfeld V., Leistner S., Wagner G. // *Pharmazie.*— 1984.— 44, № 9.— Р. 639—640.
511. Краузе А. А., Бомика З. А., Шестопалов А. М. и др. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1981.— № 3.— С. 377—382.
512. Краузе А. А., Витолина Р. О., Зариньш Г. В. и др. // *Хим.-фарм. ж.*— 1985.— 19, № 5.— С. 540—545.
513. Краузе А. А., Лиупиньш Э. Э., Пелчер Ю. Э., Дубур Г. Я. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1987.— № 1.— С. 124—128.
514. Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Промоненков В. К. // *Там же.*— 1990.— № 3.— С. 370—375.
515. Родиновская Л. А., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. и др. // *Ж. орган. химии.*— 1986.— 22, № 1.— С. 223—224.
516. Taylor E. C., Palmer D. C., George T. J. et al. // *J. Org. Chem.*— 1983.— 48, № 25.— Р. 4852—4860.
517. Litvinov V. P., Арунова Ye. A., Sharanin Yu. A. et al. // *Sulfur Lett.*— 1985.— 3, № 4.— Р. 107—116.
518. Литвинов В. П., Апенкова Е. Э., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1984.— № 10.— С. 2408.
519. Литвинов В. П., Апенкова У. Э., Шаранин Ю. А. и др. // *Там же.*— 1986.— № 1.— С. 145—153.
520. Родиновская Л. А., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Шведов В. И., Шестопалов А. М., Литвинов В. П., Мортиков В. Ю. // *Ж. орган. химии.*— 1985.— 21, № 7.— С. 1578—1580.
521. Родиновская Л. А., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М., Литвинов В. П. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1988.— № 6.— С. 805—812.
522. Нестеров В. Н., Родиновская Л. А., Литвинов В. П. и др. // *Там же.*— 1987.— № 1.— С. 140—145.
523. Vieweg H., Krasselt U., Bohm et al. // *Pharmazie.*— 1990.— 45, № 10.— Р. 731—733.
524. Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Клокол Г. В. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1986.— № 7.— С. 1656—1659.
525. Шестопалов А. М., Нестеров В. Н., Шаранин Ю. А. и др. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1989.— № 4.— С. 557—563.
526. Нестеров В. Н., Литвинов В. П. и др. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*— 1986.— № 6.— С. 1378—1383.
527. Schmidt U., Giesselmann G. // *Chem. Ber.*— 1960.— 93, № 8.— С. 1590—1596.
528. Sato Y., Wada Y., Taira N. // *Heart and Vessels.*— 1986.— 2, № 48.— Р. 213—220.
529. Нарушявичус Э. В., Гаралене В. Н., Краузе А. А., Дубур Г. Я. // *Хим.-фарм. ж.*— 1989.— 23, № 12.— С. 1459—1463.
530. Wagner G., Vieweg H., Leistner S. et al. // *Pharmazie.*— 1990.— 45, № 28.— Р. 102—109.
531. Wallenfels K., Schuly H. // *Ber.*— 1959.— 621, № 1.— С. 215—221.
532. Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А., Литвинов В. П. и др. // *Ж. орган. химии.*— 1985.— 21, № 3.— С. 683—684.
533. Литвинов В. П., Шаранин Ю. А., Родиновская Л. А. и др. // *Там же.*— 1985.— 21, № 11.— С. 2439—2444.
534. Hanfeld V., Leistner S., Wagner G. // *Pharmazie.*— 1988.— 43, № 11.— Р. 762—764.
535. Краузе А. А., Лиупиньш Э. Э., Пелчер Ю. Э. и др. // *Химия гетероцикл. соедин.*— 1987.— № 1.— С. 75—80.
536. Oka Y., Itoh K., Miyake A., Tada N. et al. // *Chem. Pharm. Bull.*— 1975.— 23, № 10.— Р. 2308—2317.
537. Промоненков В. К., Шаранин Ю. А., Шестопалов А. М. и др. // *Ж. орган. химии.*— 1985.— 21, № 9.— С. 1963—1968.
538. Hagen V., Ramler A., Reck G. et al. // *Pharmazie.*— 1989.— 44, № 12.— Р. 809—813.

539. Hagen Y., Rumler A., Reck G. et al.— Pharmazie.— 1989.— 44, № 12.— Р. 809—813.
540. Литвинов В. П., Родиновская Л. А., Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А. // Ж. орган. химии.— 1988.— 58, № 4.— С. 840—848.
541. Литвинов В. П., Шаранин Ю. А., Промоненков В. К. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим.— 1984.— № 8.— С. 1869—1870.
542. Шахназаров А. К., Граник В. Г. // Химия гетероцикл. соедин.— 1987.— № 3.— С. 423—424.
543. El Shafei A. K., El-Sayed A. M., Soliam A. M. // Gazz. Chim. ital.— 1987.— 117, № 7.— Р. 385—389.
544. Kambe S., Saito K., Sakurai A., Midorikawa H. // Synthesis.— 1981.— № 7.— Р. 531—533.
545. Ibrahim N. S., Mohamed M., Elnagdi M. H. // Chem. and Ind.— 1988.— № 8.— Р. 270—271.
546. Шаранин Ю. А., Шестопапов А. М., Нестеров В. Н. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1987.— № 10.— С. 1377—1384.
547. Perez M. A., Soto J. L., Garrilo J. R. // Synthesis.— 1983.— № 5.— Р. 402—404.
548. Perez M. A., Soto J. L. // Heterocycles.— 1983.— 20, № 2.— Р. 463—466.
549. Cuadrado F. J., Perez M. A., Soto J. L. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I.— 1984.— № 10.— Р. 2447—2449.
550. Riad B. Y., Abdou S. E., Attaby F. A., Mansour S. A. // Sulfur Lett.— 1987.— 6, № 4.— Р. 105—113.
551. El-Sharabasy S. A., Hussan S. M., Gawald S. A., Daboun H. A. // Indian. J. Chem.— 1988.— 27b, № 5.— Р. 472—474.
552. Elgemeie G. E., Elfahham H. A., Nadey H. A. // Sulfur Lett.— 1989.— 9, № 1—2.— Р. 47—55.
553. Elnagdi M. H., Abdelrazik F. M., Ibrahim N. S., Erian A. W. // Tetrahedron.— 1989.— 45, № 11.— Р. 3597—3604.
554. Elgemeie G. E., Regaila H. A., Shehata N. // Sulfur Lett.— 1989.— 9, № 6.— Р. 253—264.
555. Литвинов В. П., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Хим.— 1985.— № 9.— С. 2101—2108.
556. Шаранин Ю. А., Шестопапов А. М., Родиновская Л. А. и др. // Ж. орган. химии.— 1986.— 22, № 12.— С. 2600—2609.
557. Краузе А. А., Лиупинши Э. Э., Пелчер Ю. Э. и др. // Химия гетероцикл. соедин.— 1986.— № 5.— С. 630—635.
558. Elgemeie G. E., Elfahham H. A., Nadey H. A. // Bull. Chem. Soc. Jap.— 1988.— 61, № 12.— Р. 4431—4433.
559. Шаранин Ю. А., Гончаренко М. П., Шестопапов А. М. // Ж. орган. химии.— 1985.— 21, № 12.— С. 2470—2471.
560. Гончаренко М. П., Шаранин Ю. А., Шестопапов А. М. и др. // Там же.— 1990.— 26, № 70.— С. 1578—1588.
561. Hussain S. M., Al-Reedy A. M., Adbin T. M. // Gazz. Chem. Ital.— 1988.— 118, № 9.— Р. 623—627.
562. Riad B. Y., Hassan S. M. // Sulfur Lett.— 1989.— 10, № 1—2.— Р. 1—8.
563. Elgemeie G. E. // Heterocycles.— 1990.— № 1.— Р. 123—127.
564. Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Родиновская Л. А. // Докл. АН СССР.— 1990.— 314, № 4.— С. 870—875.
565. Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Родиновская Л. А. // Ж. орган. химии.— 1990.— 26, № 7.— С. 1588—1593.
566. Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Родиновская Л. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1990.— № 11.— С. 2593—2599.
567. Шестопапов А. М., Промоненков В. К., Шаранин Ю. А. и др. // Ж. орган. химии.— 1984.— 20, № 7.— С. 1517—1538.
568. Jorgenser K. A., Ghattas A., Lawesson S. O. // Tetrahedron.— 1982.— 38, № 6.— Р. 1163.
569. Shams H. Z., Elkholy Y. M., Ibrahim N. S., Elnagdi M. H. // J. prakt. Chem.— 1988.— 330, № 5.— Р. 817—819.

570. Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А., Литвинов В. П., Промоненков В. К. // Ж. орган. химии.— 1989.— 59, № 10.— С. 2395—2396.
571. Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Шестопапов А. М. // Там же.— 1982.— 18, № 3.— С. 630—631.
572. Litvinov V. P., Mortikov V. Yu., Sharanin Yu. A., Shestopalov A. M. // Synthesis.— 1985.— № 1.— Р. 98—99.
573. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Шаранин Ю. А., Дяченко В. Д. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1989.— № 11.— С. 2585—2590.
574. Литвинов В. П., Апенцова Б. Э., Шестопапов А. М., Шаранин Ю. А. // Ж. орган. химии.— 1985.— 21, № 3.— С. 669—670.
575. Апенцова Б. Э., Шаранин Ю. А., Золотарев Б. М., Литвинов В. П. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1985.— 21, № 3.— С. 669—670.
576. Нестеров В. Н., Шкловер В. Е., Стручков Ю. Т., Литвинов В. П., Апенцова Б. Э., Мортиков В. Ю., Шаранин Ю. А. // Изв. АН СССР. Сер. хим.— 1988.— № 2.— С. 477—480.
577. Шаранин Ю. А., Дяченко В. Д. // Ж. орган. химии.— 1987.— № 7.— С. 1662—1663.
578. Шаранин Ю. А., Дяченко В. Д. // Укр. хим. ж.— 1990.— 56, № 30.— С. 287—291.
579. Дяченко В. Д., Туров А. В., Шаранин Ю. А. // Там же.— № 1.— С. 65—69.

УДК 547.461.3.

Шаранин Ю. А., Промоненков В. К., Литвинов В. П. Малононитрил (часть II) // Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Органическая химия.— 1991.— 20.— С. 1—123.

Обзор. Вторая часть в основном посвящена процессам конденсации и рдециклизации гетероциклических структур на основе малононитрила. Для основных типов веществ приведены методики синтеза и характерные физико-химические свойства. Табл. 16. Библ. 579.

## СОДЕРЖАНИЕ

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

<b>Малононитрил</b>	
1. Введение	3
2. Рециклизация карбо- и гетероциклических соединений	3
3. Алкокси-, алкилтио-, аминометилмалононитрилы и родственные соединения	23
3.1. Алкоксиметилмалононитрилы	24
3.2. Алкилтиометилмалононитрилы	36
3.3. Аминометилмалононитрилы	45
3.3.1. Аминовинилметилмалононитрилы	51
3.3.2. 1-Амино-1-алкилтио-2,2-дицианоэтилены	55
4. Ди-, соди, и олигомеры малононитрила	59
5. Цианотио- и селеноацетамиды	73
5.1. Цианотиоацетамид	73
5.2. Илденпроизводные цианотиоацетамида	92
5.3. Цианоселеноацетамид	101
6. Заключение	104
Список использованных источников информации	104

Технический редактор Л. В. Кутакова

Корректор З. К. Медведева

Сдано в набор 09.09.91      Подписано в печать 31.01.92      ЛР № 040228 от 22.01.92  
 Формат бумаги 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>      Бум. кн.-журн.      Литературная гарнитура.  
 Высокая печать.      Усл. печ. л. 7,75      Усл. кр.-отт. 7,84      Уч.-изд. л. 8,30  
 Тираж 760 экз.      Заказ 6894      Цена 4 р. 10 к.

Адрес редакции: 125219, Москва А-219, ул. Усиевича, 20а. Тел. 152-59-81

Производственно-издательский комбинат ВИНТИ  
 1400010. Люберцы, 10, Московской обл., Октябрьский просп., 403