

Б. И. Бузыкин\*

## ФОРМАЗАНЫ В СИНТЕЗЕ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

### II.\*\* СИНТЕЗ АЗИНОВ

#### (ОБЗОР)

Обзор посвящен применению формазанов в синтезе азинов.

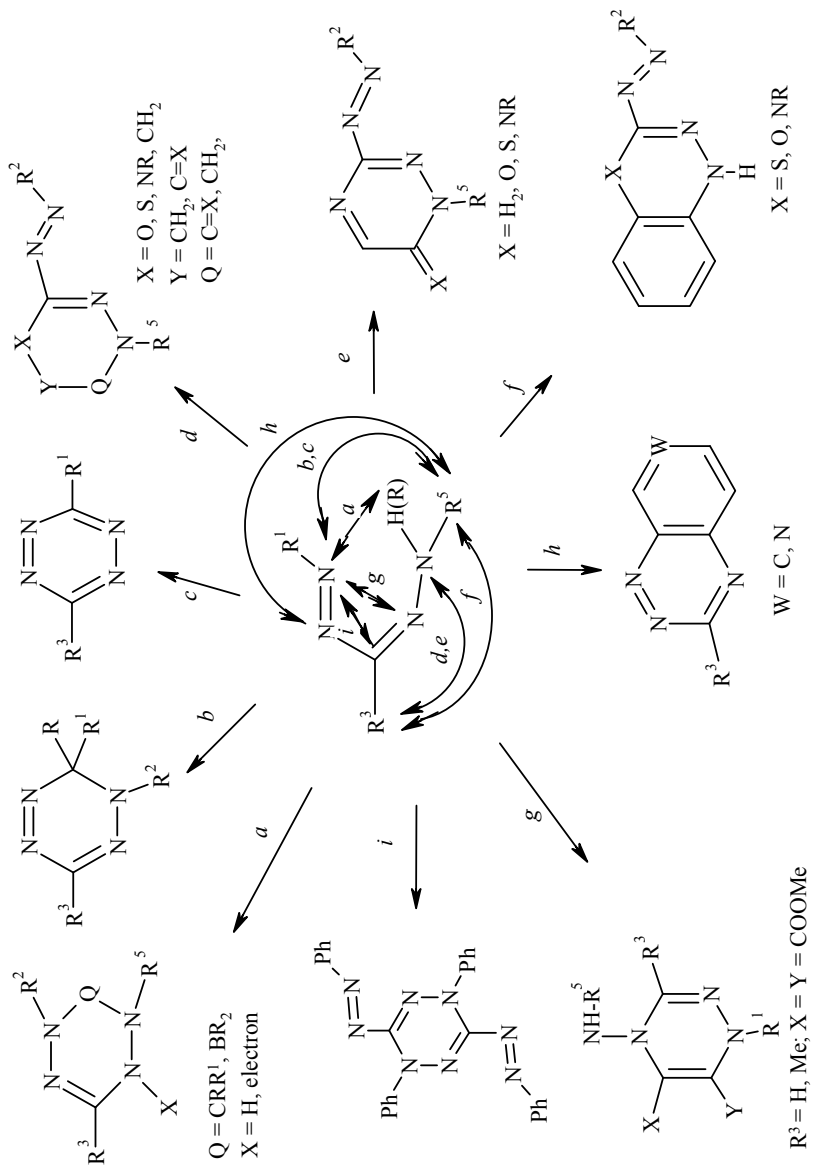
**Ключевые слова:** азины, бензо-1,2,4-триазин, бора-2,3,5,6-тетразин, вердазили, гетероциклы, 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразин, 1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразин, 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразин, 1,2,4,5-тетразин, 1,3,4-тиадиазин, 1,2,4-триазин, аннелиро- ванные 1,2,4-триазины, формазаны.

Доступность различных типов формазанов, перспективность использования их в синтезе гетероциклов и принципы построения различных гетероциклических систем на основе формазанового фрагмента в общих чертах уже обсуждались в первой части нашего обзора, посвященной синтезу азолов из формазанов [1]. Поэтому приведем лишь более подробную схему возможных путей образования шестичленных гетероциклических систем из формазанов. Как и в случае азолов, принципы построения азиновых циклов базируются на способности формазанового фрагмента полностью или частично входить в образующийся гетероцикл (схема 1) [2–11]. Большинство из описанных путей (*a–g* на схеме 1) относятся к внутримолекулярной циклизации, довольно часто без выделения предшественника. Имеется лишь два примера межмолекулярного [4+2]-циклоприсоединения формазанов как 1,2,4-триазабута-1,3-диенов с использованием только одного типа диенофилов (путь *h*) [12], поскольку показано, что образование 1,4-диарил-3,6-бис(арилазо)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразинов из 1,5-диарил-3-хлорформазанов (путь *i*) является двухступенчатым процессом и может рассматриваться как вариант внутримолекулярной циклизации пути *d* (схема 1).

Во внутримолекулярных реакциях циклизации формазанов в производные азинов по схеме [6+0] чаще всего участие принимают атом N-1 и один из атомов заместителя при атоме N-5 формазанового фрагмента (пути *a–c*, описано для атомов C и B). В других случаях образование шестичленного цикла по схеме [6+0] происходит как нуклеофильное замещение фрагментом *мезо*-заместителя (из R<sup>3</sup>) по атому N-5 формазанового фрагмента (пути *d–f*, возможно и *i*). Циклизация формазанов с потерей одного из атомов азота описана только для случаев образования бензо-1,2,4-триазинов (путь *h*) [2–5, 10, 11].

\* Здесь и далее в номере фамилия автора, с которым следует вести переписку, отмечена звездочкой.

\*\* Часть I см. [1].



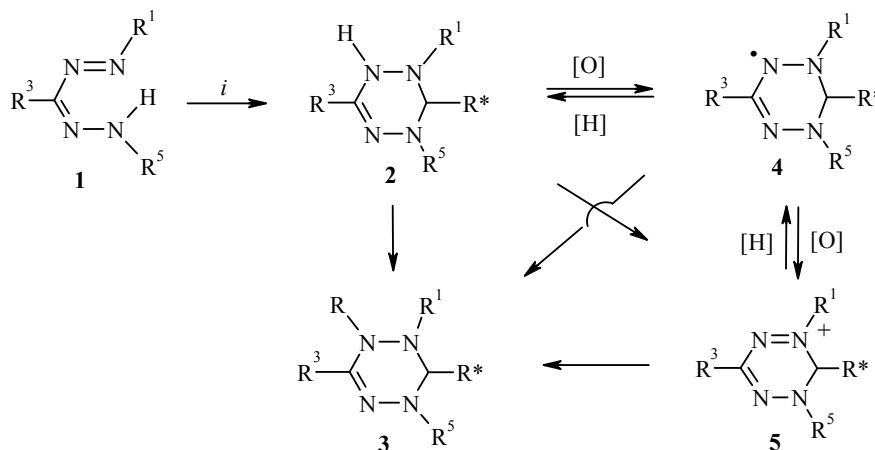
Изученность приведенных путей получения азинов из формазанов весьма различна. Например, синтезы производных тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов (вердазилов и др.) настолько хорошо изучены, что им посвящены многие обзоры и книги [2–4, 7], а их описание включено даже в студенческие практикумы [13]. Весьма популярен и конкурентоспособен метод синтеза бензо-1,2,4-триазинов из формазанов [2–5, 10, 11]. Синтезы других азинов (1,3,4-тиадиазинов и их бензоаналогов) представлены единичными примерами (путь *c-f*) или еще не осуществлены (1,3,4-оксадиазины и их бензоаналоги), или приводят к малостабильным системам (путь *b*) [2–4, 14]. В целом синтетический потенциал представленных и потенциально возможных реакций синтеза азинов из формазанов явно недооценен.

## 1. Производные 1,2,4,5-тетразина

### 1.1. 1,2,3,4-Тетрагидро-1,2,4,5-тетразины

Формазаны **1** как прекурсоры занимают очень важное место в синтезе хорошо изученных 1-Н- (лейковердазилов **2**) и 1-*R*-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов **3**, свободных радикалов вердазилов **4** и вердазильных катионов **5** (схема 2) [3–8, 15, 16]. Химия этих четырех типов 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов тесно взаимосвязана (схема 2) [3, 4, 7, 17]. Все они получают по пути *a* схемы 1, так как в процессе циклизации образуется связь N–C с участием атома азота N-1 и атома углерода второго заместителя при атоме N-5. Этот заместитель, например алкильная группа, или имеется в прекурсоре, или вводится в процессе реакции.

Схема 2



R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> = Ar; R<sup>3</sup> = H, Ar, Alk, Het, 3-Py, 4-Py, 2-Py, CN, COOR, AlkS, AlkO, RSO<sub>2</sub>; Bn, CMe<sub>3</sub>, ацил, C(O)NHR, фрагменты сахаров;  
R\* = H, Alk, OH, NAlk<sub>2</sub>; N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O, 1,2,3,4-тетрагидроизохинолино;  
*i* = MeI, PhCH<sub>2</sub>Br, бензотриазинилCH<sub>2</sub>R\*, CH<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>O+HNR<sub>2</sub>

Доступность исходных формазанов и высокая стабильность вердазильных радикалов привлекали и привлекают внимание химиков, биологов и физиков [2–14, 18–33]. Регулярно синтезируются новые вердазиловы [15–17, 19, 33], комплексы их с металлами [16, 21–25, 27, 28, 30] и с π-акцепторами

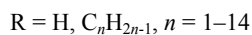
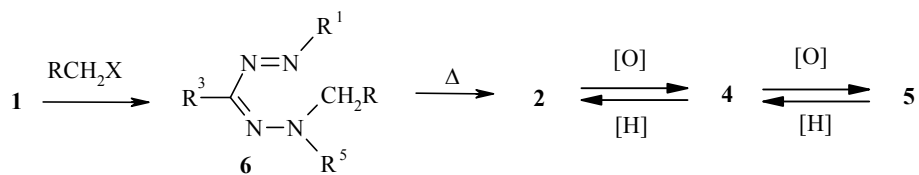
[26, 29, 31, 32], изучаются новые свойства известных вердазилов [16, 18, 19] и изыскиваются новые аспекты их применения, например для создания линейных и винтообразных полимеров, органических магнитных материалов, полупроводников, люминофоров и т. д. [20, 21, 25, 27, 30]. Вердазины **4** обратимо восстанавливаются в лейковердазины **2** и окисляются в вердазил-катионы **5**, образуют комплексы с бензолом, бензохинонами и другими *n*- и  $\pi$ -акцепторами [2–4, 7, 26, 29–33], что позволяет использовать их для решения многих проблем органической химии, в том числе для изучения процессов одноэлектронного переноса. Вердазильный метод (метод Дворко) успешно применяется для изучения кинетики и механизмов мономолекулярного гетеролиза галогенорганических соединений, в том числе и используемых в промышленности [7, 34, 35], хотя основы метода и подвергаются ревизии [36].

Несмотря на то, что системы "вердазил–лейковердазил" и "вердазил–вердазил-катион" подобны по спектральным и цветовым характеристикам системе "формазан–тетразолиевая соль", они не получили столь широкого применения в биологии, как последние, хотя попытки и были. С этой целью были синтезированы и водорастворимые вердазины, содержащие остатки сахаров в положении 3 или сульфогруппы в арильных фрагментах [7, 37].

Вначале формазаны превращали в вердазины ради получения стабильных радикалов. Поэтому значительное внимание уделялось влиянию природы заместителей на соответствующие реакции, попыткам синтеза соединений с двумя, тремя и четырьмя формазановыми группировками для получения поливердазилов, в том числе и полимеров с боковыми вердазильными фрагментами. По мере изучения свойств вердазилов в центре внимания оказались и синтезы лейковердазилов **2**, их N(1)-замещённых производных **3**, вердазил-катионов **5**, и свойства разнообразных представителей этих трех групп 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинон (схема 2) [2–12]. Больше внимания стало уделяться и исходным 5-алкил-1,5-диарил-3-R-формазанам. Многие 1-N-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразины **2** нашли применение в органической химии как объекты для изучения инверсии гетероцикла, аннулярной таутомерии и определения прочности связи N–N в тетрагидротетразиновом цикле. 4-(Тетразолил)лейковердазины оказались сильнейшими антиоксидантами [7].

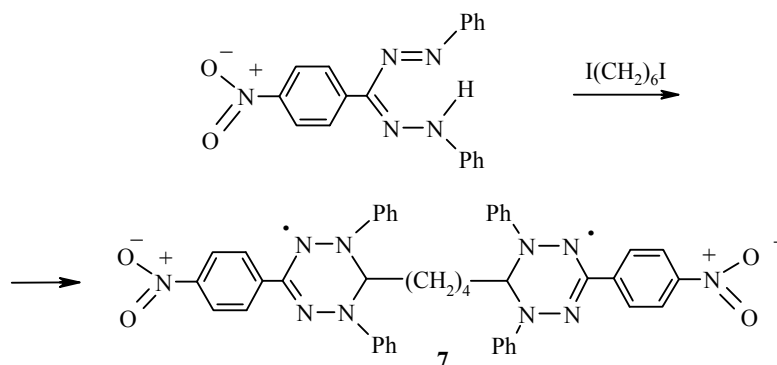
5-Алкил-1,5-диарил-3-R-формазаны **6** являются основными прекурсорами в синтезе производных 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразина **2–5** (схема 3). До сих пор 5-алкилформазаны **6** получают только алкилированием формазанов. Для этих целей чаще всего используют метилиодид и алкилбромиды, реже другие галогеналканы или диметилсульфат [4, 7, 17]. Как и при алкилировании представителей других групп гидразонов, в этих случаях необходим основной катализ и реакция протекает с участием формазанатионов [2–4, 7, 17]. В зависимости от условий проведения алкилирования формазанов **1** вместо 5-алкилформазанов **6** можно сразу получить лейковердазины **2**, вердазины **4** или вердазил-катионы **5**. Все варианты получения производных 1,2,4,5-тетразина используют на практике, хотя механизм реакции циклизации 5-алкилформазанов еще не обсуждался.

Схема 3



В реакциях формазанов **1** с метиленидиодидом, как и с метилиодидом или бромалканами, образуются только моновердазилы **4**, а при использовании гексаметилендиодида получали дивердазил **7**.

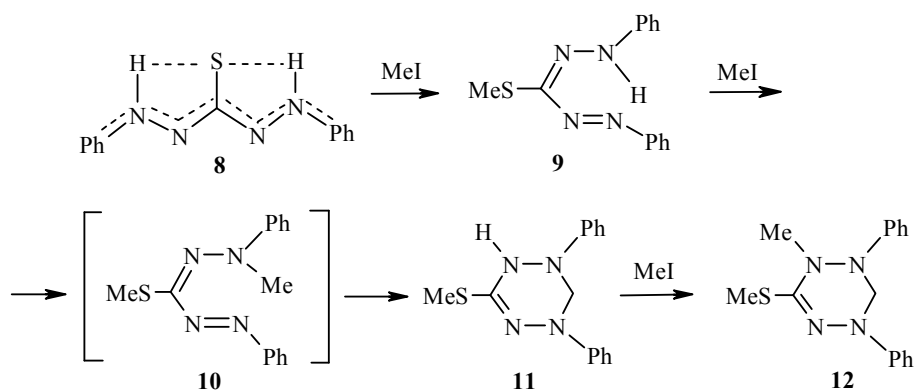
Схема 4



1,5-Диарил-3-R-формазаны, имеющие в положениях 1 и 5 заместители, близкие по электронным характеристикам, в растворах существуют в виде двух таутомеров [2–4]. При алкилировании таких формазанов образуются два изомерных 5-алкил-1,5-диарилформазана, но они оба превращаются в один лейковердазил [4, 7].

Алкилирование дитизона **8** или 3-алкилсульфанил-1,5-дифенилформазанов **9** остановить на стадии 5-алкилпроизводных **10** не удастся (схема 5). При этом из реакционной смеси можно выделить лейковердазил **11** и алкилировать его ещё и до 1-алкил-6-алкилсульфанил-2,4-дифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразина **12** [4, 37].

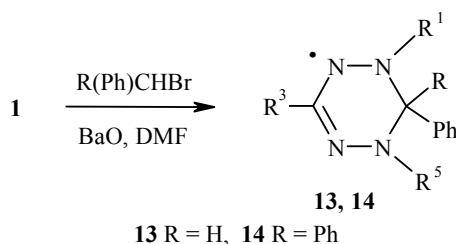
Схема 5



Алкилгалогениды могут иметь длинную (до  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}$ ) или разветвленную цепь, арильные или гетарильные заместители [2–4, 17]. Так, с использова-

нием бензилбромид из формазанов **1** получают тетрафенилвердазилы **13**, а с использованием бензгидрилбромид – пентафенилвердазил **14** (схема 6).

Схема 6



Многие из 5-алкилформазанов **6** – малостабильные вещества, и часто их и не стремятся получать, так как для этого иногда требуется даже создание особых условий (бескислородная среда и т. д.) [2–4, 7]. Уже в условиях алкилирования они могут претерпевать циклизацию в тетрагидротетразины **2**. Превращение выделенных 5-алкилформазанов **6** в лейковердазилы **2** можно проводить при повышенной температуре под действием кислот или оснований [4, 7]. Лейковердазилы **2** также легко могут окисляться в вердазилы **4**, поскольку щелочная среда способствует как циклизации 5-алкилформазанов **6** в лейковердазилы **2**, так и окислению их в вердазилы **4**.

Склонность 5-алкилформазанов **6** к циклизации и устойчивость лейковердазилов **2** определяются природой арильных заместителей в исходных формазанах **1** [2–4, 7, 16]. Наличие электроноакцепторных заместителей в группах  $R^1$ ,  $R^5$  и даже в  $R^3$  затрудняет как алкилирование формазанов **1**, так и последующие процессы. Так, в отличие от 1,3,5-трифенилформазана (**1a**) алкилирование 1,5-дифенил-3-(пентафторфенил)формазана MeI приводит только к лейковердазилу **2a** ( $R^* = \text{Me}$ ,  $R^1 = R^5 = \text{Ph}$ ,  $R^3 = \text{C}_6\text{F}_5$ ). Изомерный 5-(пентафторфенил)-1,3-дифенилформазан в тех же условиях образует смесь N-метилформазана **6b** и лейковердазила **2b** ( $R^* = \text{Me}$ ,  $R^1 = R^3 = \text{Ph}$ ,  $R^5 = \text{C}_6\text{F}_5$ ), а алкилирование 1,5-ди(пентафторфенил)-3-фенилформазана останавливается на стадии 5-метилформазана **6** ( $R = \text{H}$ ,  $R^1 = R^5 = \text{C}_6\text{F}_5$ ,  $R^3 = \text{Ph}$ ) [38]. Электроноакцепторные заместители  $R^3$  в мезоположении формазана повышают стабильность тетрагидротетразинов **2**, а донорные – способствуют их окислению до вердазилов **4**. Акцепторные заместители в арильных кольцах при атомах азота затрудняют алкилирование формазанов **1**, но повышают стабильность вердазильных радикалов **4**, что позволяет использовать такие вердазилы для различных целей [2–4, 7]. В кислых средах процесс превращения 5-алкилформазанов **6**, как правило, завершается образованием вердазильевых солей **5**, которые легко можно восстановить до вердазилов **4** [7].

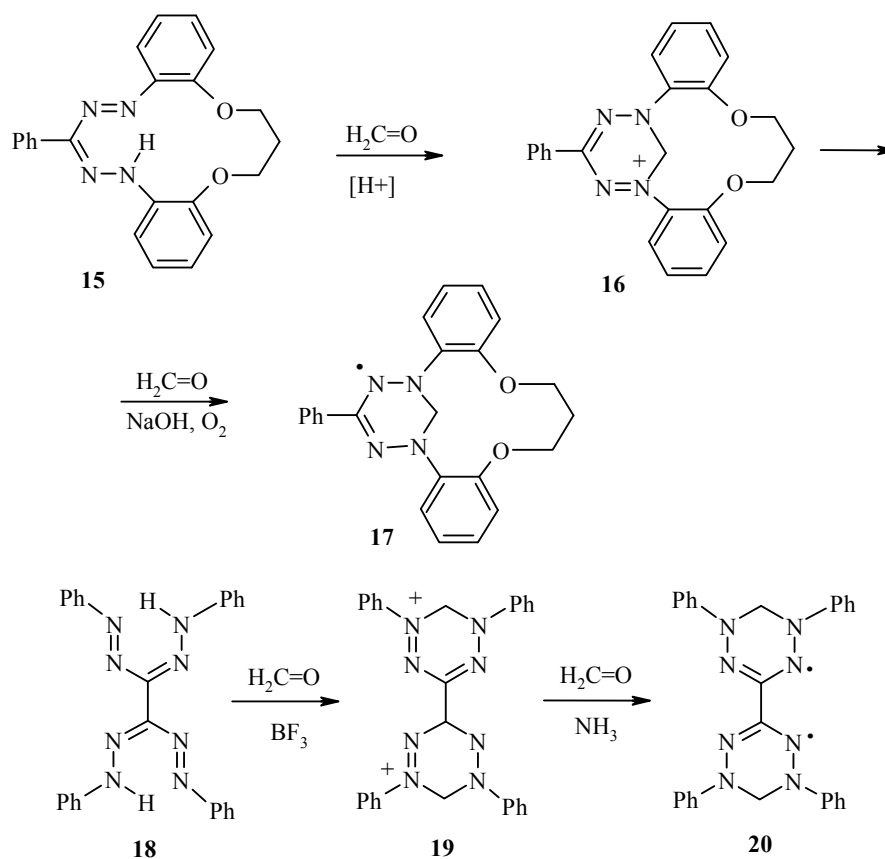
Второй способ синтеза вердазилов из формазанов основан на реакции с альдегидами, в основном с формальдегидом, в щелочной среде. Как правило, процесс проводят в одну стадию, но в два этапа, изменяя pH среды от кислой вначале до щелочной на втором этапе [2–4, 7, 39–41]. Это

наиболее удобный и экономически выгодный способ получения вердазилов, который позволяет синтезировать их даже с непредельными заместителями, например, с пропаргиллоксифенильными [39]. Если реакцию

формазанов **1** с формальдегидом проводить в  $\text{CHCl}_3$ , то с хорошим выходом образуются вердазилы **4** [40]. В кислой среде или в присутствии  $\text{BF}_3$  выделяются вердазильные соли **5**, которые восстанавливаются в вердазилы (спиртами в щелочной среде, гидросиламинами, аскорбиновой кислотой, гидразином и др.) [7, 38–40].

Формальдегидный способ был использован для синтеза из краун-формазана **15** макроциклического вердазил-катиона **16** и, далее, вердазила **17** [41], а из диформазана **18**, через стадию дикатиона **19** – 6,6'-дивердазила **20** (схема 7).

Схема 7

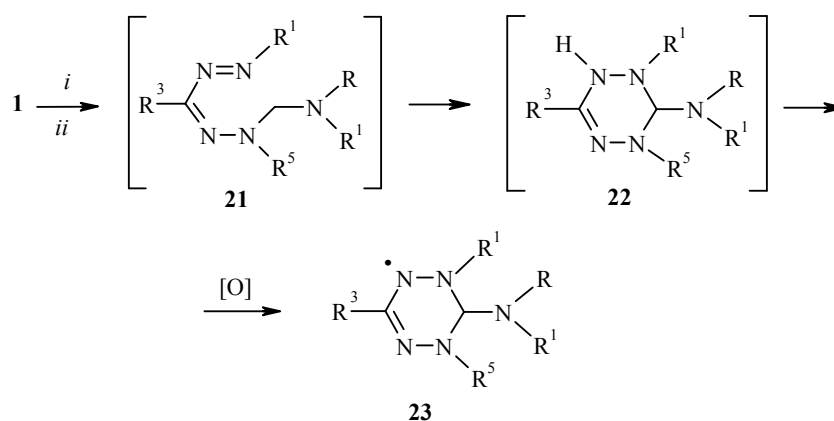


Синтез вердазилов из формазанов по реакции Манниха, который разработали Кун и Тришманн, также получил значительное развитие (схема 8) [3, 4, 7]. При этом промежуточные 5-( $\text{R}, \text{R}^1$ -аминометил)формазаны **21** и 3-( $\text{R}, \text{R}^1$ -амино)лейковердазилы **22** не были выделены ни в одном случае. С использованием смеси диалкиламинов или азациклов (пиперидина, морфолина и др.) и формальдегида этим методом были получены многие

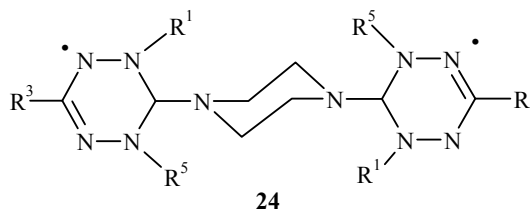
вердазилы **23**, содержащие в положении 3 самые разнообразные дизамещенные аминогруппы. Вместо смеси амина и формальдегида можно применять и аминометилаль  $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{NMe}_2$  [7]. Катрицкий с сотр. предложили вместо него применять 1-(диалкиламинометил)бензотриазо-

лы ( $\text{Btz}^1\text{NRR}^1$ ) (схема 8) [17]. Это позволило сильно разнообразить природу заместителей в целевых вердазилах **23**, поскольку использовались симметричные и несимметричные диалкиламинные [метилбензиламино-, метил(2-фурил)амино-, и т. д.], а также и гетероциклические фрагменты (морфолино, пиперидино, тетрагидроизохинолино). Именно этим путем были получены и дивердазилы **24**, в которых дигидротетразиновые фрагменты связаны по положениям 3 пиперазиновым циклом (схема 8).

Схема 8



$i = \text{H}_2\text{C}=\text{O} + \text{HNR}_2$ ;  $\text{NR}_2 = \text{NMe}_2, \text{NAlk}_2, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ , где X = связь,  $\text{CH}_2$ , O, NR;  
 $ii = \text{Btz}^1\text{-NRR}^1$ ;  $\text{NRR}^1 = \text{NMe}_2, \text{NEt}_2, \text{N}(\text{Me})\text{Bn}, \text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{Fur-2-yl}, \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{X}$ ; X =  $\text{CH}_2$ , O



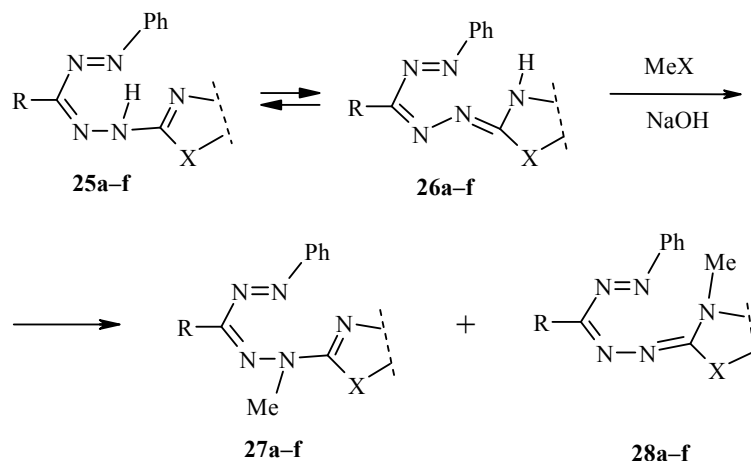
Функционализация вердазилов как метод синтеза новых типов базируется на использовании более доступных формазанов. Один из вариантов основан на способности вердазилов вступать в химические реакции без потери радикального центра, другой – на предварительном переводе их в лейковердазилы **2**.

Гетерилформазаны для синтеза соответствующих N-гетерилвердазилов использовались значительно меньше, чем их арильные аналоги. Описано получение лишь бензотиазол-2-ил-, пирид-2-ил- и, наиболее подробно, тетразол-5-илвердазилов [3, 4, 7, 42, 43]. Алкилирование 1-арил-5-гетерилформазанов **25a–f**, различающихся природой гетероцикла, во многих случаях осложняется предпочтительностью алкилирования по гетероциклу, что можно объяснить изменением центра основности или таутомерией "формазан **25**–формазен **26**". Вследствие этого вместо 5-алкилформазанов **27a–f** или N-гетерилвердазилов образуются гетероциклические формазены **28a–f**, неспособные замыкать дигидротетразиновый цикл 1,6-электроциклизацией 1,2,4,5-тетраазагекса-1,3,5-триенового фрагмента. Чем стабильнее формазеновый таутомер **26**, тем вероятнее образование алкилированного формазена **28**. Так, формазаны, имеющие в положении 5



фталазиновый цикл, существуют исключительно как 1-арил-3-*R*-5-(4-*R*-1,2-дигидрофталазин-1-илиден)формазаы (формазаы **26d,e**), а не как 5-фталазинилформазаы **25d,e**, что предполагалось в первых работах. При алкилировании они образуют только фталазинилиденовые изомеры **28d,e** (схема 9) [4].

Схема 9

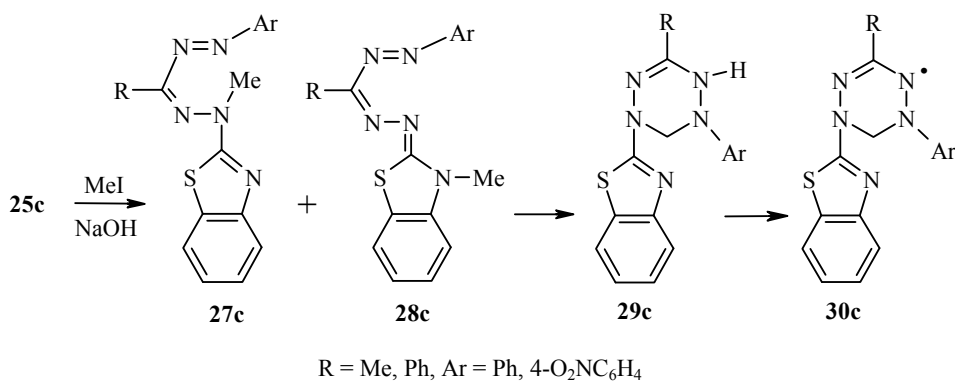


*R* = Me, Ph; **a** 5-гетарил = 1-алкилбензимидазол-2-ил, **b** бензоксазол-2-ил, **c** бензотиазол-2-ил, **d** фталазин-2-ил, **e** 4-хлорфталазин-2-ил, **f** 1-метилтетразол-5-ил

Поведение 1-арил-5-(бензазол-2-ил)-3-метилформазаы **25a-c** неоднозначно и зависит от природы гетероцикла (1-алкилбензимидазолы, бензоксазолы и бензотиазолы) и условий алкилирования. Так, при действии на них MeI в щелочной среде получали исключительно формазаы **28a-c**. Более подробное изучение алкилирования 1-арил-5-(бензотиазол-2-ил)-3-*R*-формазаы **25c** (*R* = Me, Ph) показало, что при использовании 30% NaOH в этаноле образуется смесь трех трудноразделимых продуктов: (*E*)<sub>3,4</sub>- и (*Z*)<sub>3,4</sub>-изомеры 5-метилформазаы **27c** (*R* = Me, Ph) и 5-(3-метилбензотиазол-2-илиден)формазаы **28c** (*R* = Me, Ph). В условиях препаративной хроматографии выделены ещё и лейковердазилы **29c** и вердазилы **30c** (*R* = Me, Ph, Ar = 4-O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), которые образовались при элюировании из метилированных формазаы **27c** (схема 10) [43].

Формазаы **28c** термически стабильны, тогда как 5-алкил-5-гетерилформазаы **27c** превращаются при нагревании в лейковердазилы **29c**. При этом формазаы **27c**, имеющие фенильный заместитель (*R* = Ph), циклизуются легче (даже при комнатной температуре), чем формазаы **27c** с 3-метильным фрагментом (*R* = Me), а (бензотиазол-2-ил)лейковердазилы **29c** стабильнее арильных аналогов и превращаются в вердазилы **30c** только под действием PbO<sub>2</sub> [4, 43].

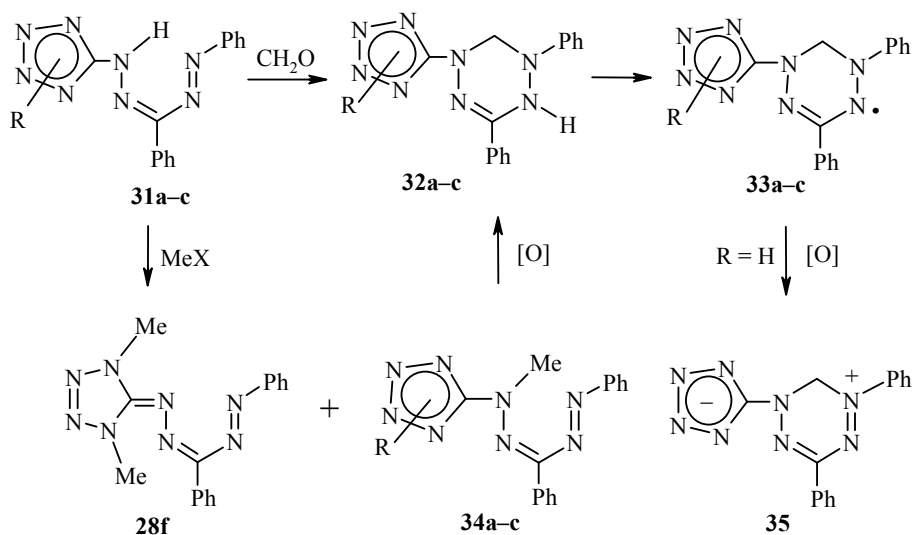
Схема 10



При обработке диазометаном 5-(1-алкилбензимидазол-2-ил)- **25a** и 5-(бензоксазол-2-ил)-1,3-дифенилформазанов **25b** выделены только продукты алкилирования по гетероциклу **28a,b**. 5-(Бензотиазол-2-ил)-3-метил-1-фенилформазан **25c** и в этом случае образует 5-(бензотиазол-2-ил)-3,5-диметил-1-фенилформазан **27c** (R = Me, Ar = Ph), который в условиях синтеза превращается в вердазил **30c** (R = Me, Ar = Ph) [4, 7, 43].

Из всех известных гетерилформазанов наиболее детально изучены 5-(R-тетразол-5-ил)формазаны **31a-c**, которые способны превращаться в (тетразол-5-ил)лейковердазилы **32a-c** и (тетразол-5-ил)вердазилы **33a-c**, содержащие незамещенные, а также 1-метил- и 2-метилтетразолильные группы (схема 11). Лейковердазилы **32a-c** получены как при алкилировании формазанов **31a-c**, так и при взаимодействии их с формальдегидом [4, 7, 42].

Схема 11



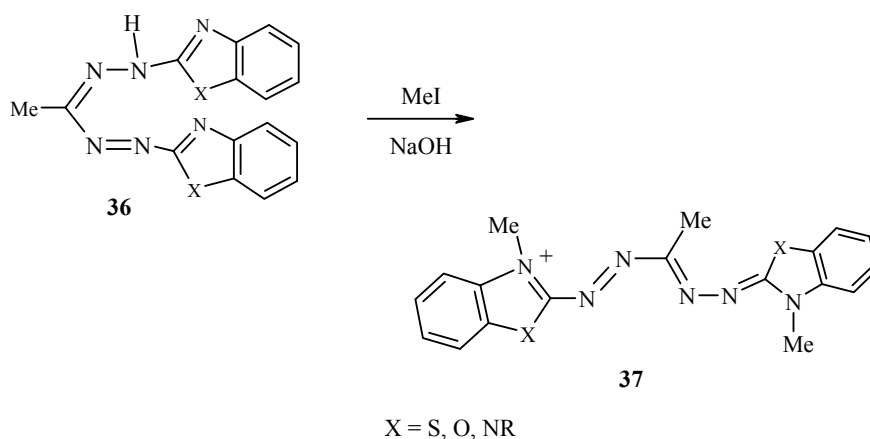
**31-34 a** R = H, **b** R = 1-Me, **c** R = 2-Me

5-Метил-5-(1- и 2-метилтетразол-5-ил)-1,3-дифенилформазаны **34b,c** более стабильны, чем 5-арильные аналоги. Только при нагревании они

циклизуются в (метилтетразолил)лейковердазилы **32b,c**, самопроизвольного превращения которых в 2-(метилтетразол-5-ил)вердазилы **33b,c** также не происходит (схема 11). Для их получения требуется использовать окислитель, обычно PbO<sub>2</sub>.

2,4-Дигетарил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразины типа **2** (R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> = Het) и соответствующие вердазилы **4** (R<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> = Het), по-видимому, ещё не описаны. Первые попытки их синтеза алкилированием 1,5-дигетерил-3-R-формаза-нов **36** закончились получением тетраазапентаметинцианинов **37**, т. е. алкилирование проходило по атомам азота обоих гетероциклов [4, 7, 42].

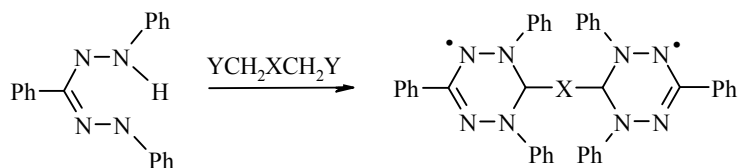
Схема 12



Формазаы явились прекрасными прекурсорами для синтеза самых различных по строению типов вердазилов, которые различались не только природой заместителей в тетрагидро-1,2,4,5-тетразиновом цикле, но и числом вердазильных фрагментов в молекуле. Такие структуры свободных радикалов требовались для изучения молекулярной парамагнитной восприимчивости и обменных взаимодействий в полирадикалах. Поэтому было синтезировано большое число как моно-, так и ди-, три-, тетра- и поливердазилов с различными связующими звеньями как по атомам углерода, так и по атомам азота тетрагидро-1,2,4,5-тетразинового цикла [2–4, 7, 9, 15, 17, 19]. С использованием различных по структуре исходных формазапов и различных методов синтеза была получена большая серия дивердазилов, содержащих разнообразные спейсеры между положениями 3,3'-, 4,4'- или 6,6'-гексагидротетразинового цикла (схема 13), в том числе и отмеченные выше **7**, **20**, **24**, а также и производные [2,2]-парацикофанов. Метилированием трис-фенилгидразона 1,3,5-триформилбензола синтезировали 1,3,5-трис-(вердазил-6-ил)бензол, а позднее исходя из тетракис-(4-формилфенил)метана формальдегидным методом получен и тетракис-(вердазил-6-ил)метан.

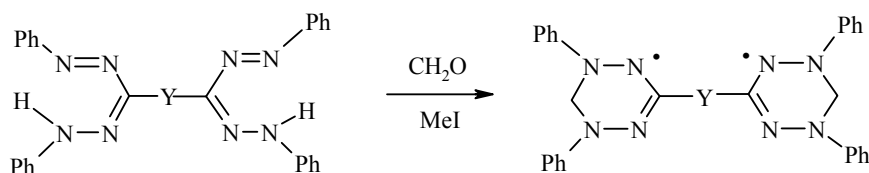
Схема 13

3,3'-Дивердазилы:



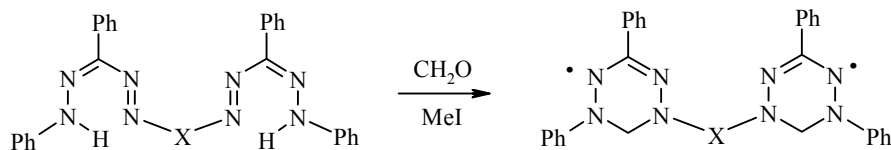
X = 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; (1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>, m = 1, 2, 3, 4; 1,5- и 2,6-нафтилен; 2,2'- и 3,3'-дифенилдиилы и [2,2]-парацикофандиилы; (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, n = 2, 4

6,6'-Дивердазилы:



Y = связь (например **20**); (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, m = 1, 2, 3

4,4'-Дивердазилы:



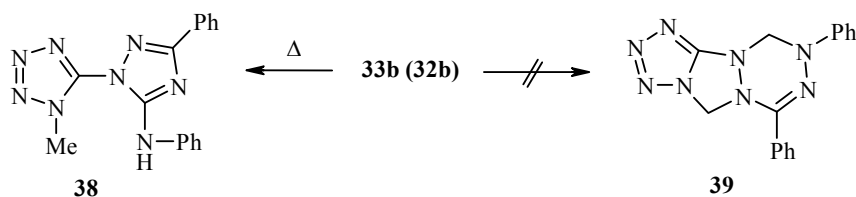
X = 1,4-(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; 1,3-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 1,4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

1-Замещённые 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразины **3**, представляющие интерес как биологически активные соединения, редко получают в одну стадию из формазанов. Удобнее их синтезировать взаимодействием вердазилов **4** с галогеналканами, даже такими, как адамантилбромид, или с адамантилтозилатами и 1,3-дикарбонильными соединениями, что повышает синтетический потенциал формазанов как прекурсоров в синтезе гетероциклов. С высокими выходами 1-R-тетрагидротетразины **3** образуются из вердазилов и со многими свободными радикалами, а также с литий-, алюминий- и магнийорганическими соединениями, хотя в этих случаях очень большую роль играет природа растворителя. При этом некоторые из растворителей, имеющие кратные связи, могут принять участие в реакции в качестве третьего компонента [7, 44].

Синтез из формазанов производных 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов типа **2–5** может осложняться побочными процессами. В зависимости от природы исходного формазана или от условий проведения реакции (нагревание, и т. д.) они могут превращаться и в другие продукты. Так, триарилвердазилы при повышенных температурах могут диспропорционировать в лейковердазилы **2** и 3-анилино-1,5-диарил-1,2,4-триазолы. Последние при более высокой температуре отщепляют анилин и превращаются в 1,5-диарил-1,2,4-триазолы [1, 4, 7]. Аналогичный процесс на-

блюдали не только при нагревании, но и при хранении, и даже при получении 4-(1-метилтетразол-5-ил)-2,6-дифенилвердазила **33b** или его лейкооснования **32b**. Оба вещества легко превращаются в 5-анилино-1-(1-метилтетразол-5-ил)-1,2,4-триазол **38** (схема 14), который ранее ошибочно был принят за 6,8-дифенилтетразоло[1,5-*a*][1,2,4]триазоло[1,2-*c*][1,2,4,5]-тетразин **39**. Ошибочные данные о синтезе трицикла **39** повторились позднее и в обзорах [8, 45].

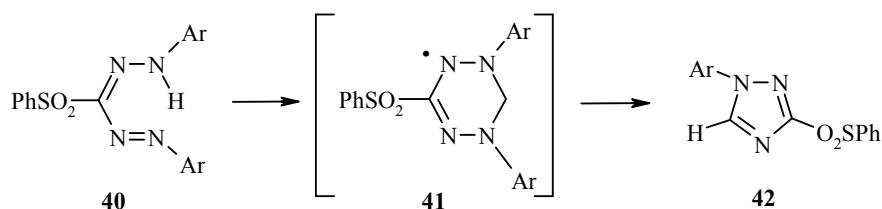
Схема 14



Подобные превращения иногда затрудняют синтез целевых продуктов из соответствующих формазанов. Так при метилировании формазана **31b** диметилсульфатом выход лейковердазила **33b** составил только 31%, а по формальдегидному методу – лишь 17%. В качестве основного продукта выделен 1,5-дифенил-1,2,4-триазол.

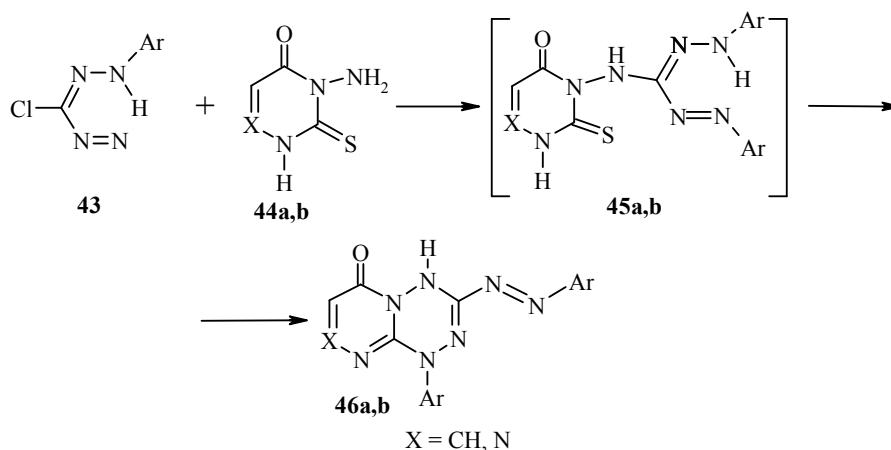
При обработке 1,5-диарил-3-(фенилсульфонил)формазанов **40** формальдегидом и сульфитом натрия вместо ожидаемых вердазилов **41** получены исключительно 1-арил-3-фенилсульфонил-1,2,4-триазолы **42** [1, 46]:

Схема 15



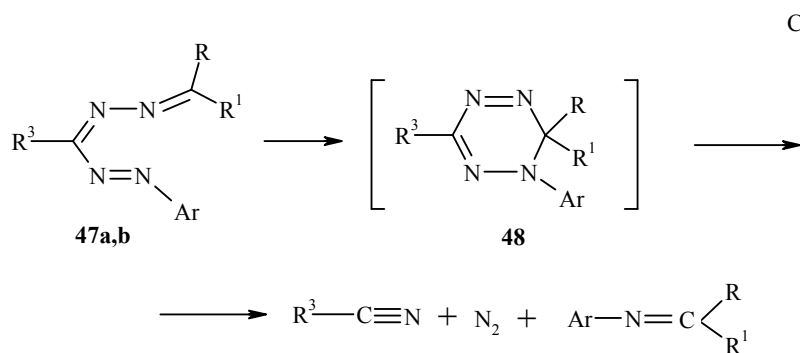
1,5-Диарил-3-галогенформазаны **43** оказались прекрасными прекурсорами и в синтезе аннелированных производных 1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинов, по пути *d* схемы 1. Например, с тиоксопиримидинами и тиоксо-1,2,4-триазинонами **44a,b** они взаимодействуют сначала по аминогруппе, а образовавшиеся промежуточные 3-(гетериламино)формазаны **45a,b** претерпевают внутримолекулярную циклизацию до пиримидо[1,2-*b*]- и 1,2,4-триазино[4,3-*b*]-1,2,4,5-тетразинов **46a,b** [47]:

Схема 16



## 1.2. 1,6-Дигидро- и 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразины

Примеры использования некоторых типов формазанов, например 1-арил-5-(R,R<sup>1</sup>-метилден)формазанов (формазанов **28a–c**, **47a,b**), в синтезе производных 1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразина **48** по пути *b* схемы 1 пока не описаны. Причиной этому может быть нестабильность данной гетероциклической системы. Так, легкость превращения кето- **47a** (R и R<sup>1</sup> ≠ H) и альдформазанов **47b** (R<sup>1</sup> = H) в нитрилы и арилимины была объяснена именно этим фактором (схема 17) [4]. Предполагалось, что промежуточный продукт 1,6-электроциклизации 1,2,4,5-тетразагекса-1,3,5-триеновой системы формазанов **47a,b** имеет структуру 1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразина **48**, которая быстро претерпевает ретро[2+2+2]циклизацию.

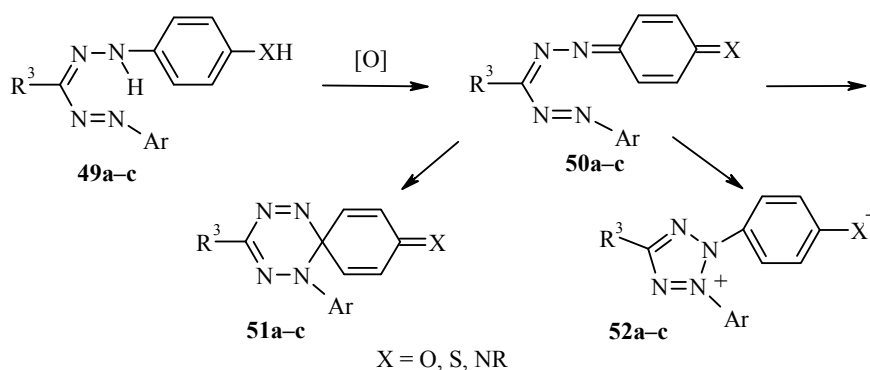


a R = Ar, Alk; R<sup>1</sup> = Ar; b R = Ar, Alk; R<sup>1</sup> = H

Позднее, было показано, что 1-арил-5-(гетарилиден)формазаны (например типа **26**, **28**, **37**) более стабильны, чем кетоформазаны **47a** с двумя

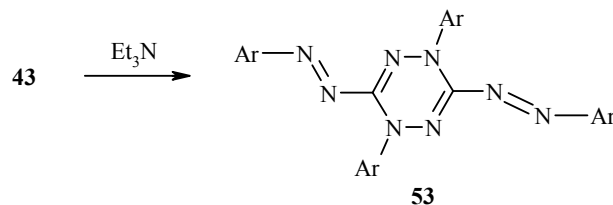
несвязанными заместителями, а альдформазены **47b** предпочтительнее претерпевают 1,5-элетроциклизацию [1, 4]. Учитывая эти факты можно предположить, что изменяя природу илиденового фрагмента в формазенах **47a,b** или в гетероформазенах **28**, можно получить стабильные производные 1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразина **48**. Например, при окислении формазанов **49a-c**, содержащих в 5-арильном заместителе функциональные группы XH (X = O, S, NR), можно будет получить формазены **50a-c**, которые возможно превратятся в стабильные спиро-производные 1,6-дигидро-1,2,4,5-тетразины **51a-c** (схема 18). Не исключено, конечно, что полиазаполиеновая система формазенов **50a-c** окажется более склонной к превращению в тетразолиевые соли **52a-c**.

Схема 18



Производные 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразина из формазанов получали только Шавали с сотр. [48]. Используя как прекурсоры 1,5-диарил-3-хлорформазаны **43**, они получали 1,4-диарил-3,6-бис(арилазо)-1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразины **53** (схема 19). На основе кинетических данных авторы постулировали двухступенчатый механизм этой реакции по пути *i* схемы 1, что позволяет классифицировать ее как частный случай пути *d* или пути *e* (схема 1). Вывод авторов не противоречит известным данным о том, что превращение гидразоноилгалогенидов, к которым относятся и 3-хлорформазаны **43**, в 1,4-дигидро-1,2,4,5-тетразины может протекать различными путями [4]. Кроме известной [3+3]-димеризации нитрилимидов, которые могут генерироваться из соответствующих прекурсоров, довольно часто происходят линейное 1,3-присоединение исходного галогенида гидразона (в данном случае 3-хлорформазана **43**) к образующемуся нитрил-имину и последующая внутримолекулярная циклизация промежуточного продукта гидразиновой структуры [4].

Схема 19

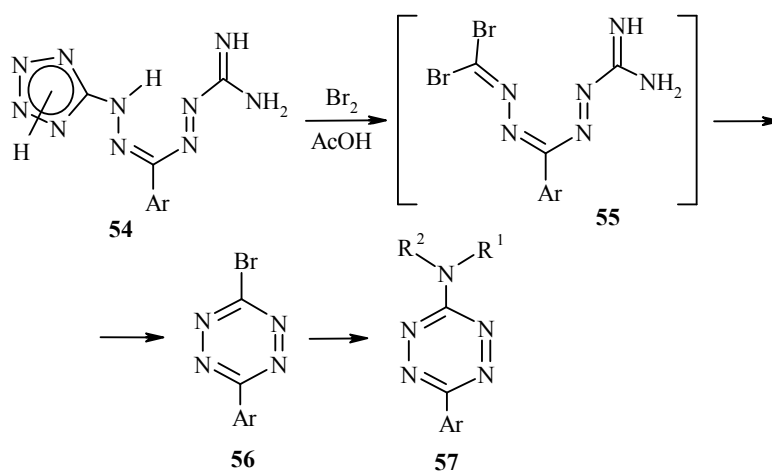


### 1.3. 1,2,4,5-Тетразины

Реализация синтеза 3,6-дизамещенных 1,2,4,5-тетразина по пути *c* схемы 1

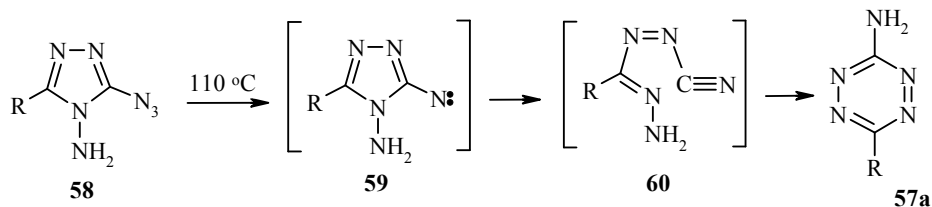
осуществлена лишь из 1(5)-амидино-5(1)-(1-Н-тетразолил)формазанов **54**, благодаря специфическим свойствам тетразольного цикла и амидинового фрагмента, связанных с атомами азота. Еще с XIX века было известно, что (1Н-тетразол-5-ил)гидразин и его гидразоны под действием брома раскрывают тетразольный цикл с образованием производных с дибромметилениминогруппами, а амидиновый фрагмент легко отщепляется от атома азота всех типов гидразонов, в том числе и из положения 5 формазанов [1, 4, 6, 8]. Совмещение обоих фрагментов в одной молекуле привело к тому, что формазаны **54** при обработке бромом в AcOH, по-видимому, через формазен **55**, образуют 6-арил-3-бром-1,2,4,5-тетразины **56** (схема 20). Этот метод оказался первым, которым можно было синтезировать несимметрично дизамещённые 1,2,4,5-тетразины **56**, а из них и другие производные, например амины **57**, обладающие высокой антималярийной активностью.

Схема 20



При термоллизе 3-азидо-4-амино-5-R-1,2,4-триазола **58** также получают аминок производные 1,2,4,5-тетразина, причем только не замещенные по аминогруппе, например, аминотетразин **57a** ( $R^1 = R^2 = H$ ). Его получение в этом случае объясняется образованием на первой стадии промежуточного нитрена **59**, и далее – 1-циано-3-R-формазана **60**, в котором осуществляется обычное присоединение аминогруппы к нитрильной группе (схема 21) [8].

Схема 21



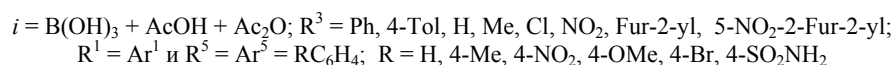
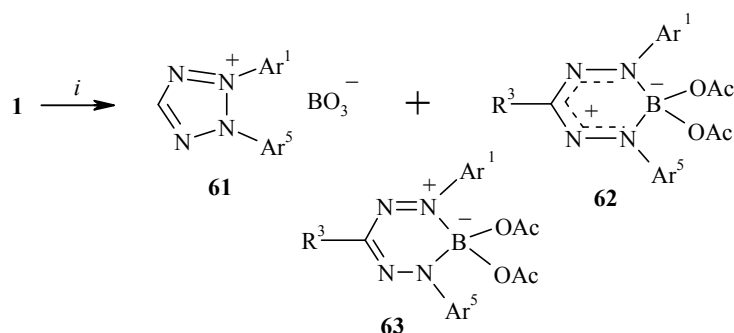
Из-за малой стабильности формазанов с незамещенным атомом N-5 [4] и специфичности заместителя при атоме N-1 обсуждаемая реакция, по-видимому, имеет только теоретическое значение.



## 2. 1-Бора-2,3,5,6-тетразины

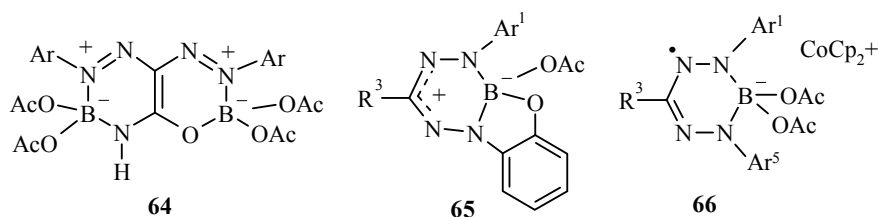
1,5-Диарил-3-*R*-формазаны **1** ( $R^1, R^5 = \text{Ar}$ ) являются единственными прекурсорами в синтезе боратетразинов (схема 22) [4, 13, 49–51]. Ранее отмечалось, что при взаимодействии 1,3,5-триарилформазанов с  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  образуются исключительно тетрафторбораты триарилтетразолия [1, 4]. Использование дибортетраацетата позволило Степанову с сотр. получить 2,4,6-триарил-1,1-диацетоксидибортатетразинов типа **62** или **63** [50, 51]. При этом наблюдались также окислительные процессы, и выход триарилтетразолийбората **61** (80%) значительно превышал выход боратетразина **62** (20%). Впоследствии удалось повысить выход боратетразинов **62** и вовлечь в эту реакцию 1,5-диарил-3-*R*-формазаны, незамещенные по положению 3 или имеющие там Cl, Me,  $\text{NO}_2$  [51], 2-фурильную или 5-нитро-2-фурильную группы [49].

Схема 22



Нитрильная группа 1,5-диарил-3-цианоформазанов в условиях этой реакции омыляется в амидную. При этом наряду с боратетразином **62** [ $R^3 = \text{C}(=\text{O})\text{NHAc}$ ] в соотношении 3:1 выделен ещё и бициклический продукт **64**. Каждый из его циклов образован с участием разных фрагментов формазана и разных гетероатомов амидной группы, что и позволяет получить сочленение двух разных гетероциклов [50].

Схема 23



Если в *орто*-положении арильного цикла 1,5-диарил-3-*R*-формазанов имеется группа  $\text{OH}$ , то она участвует в координации атома бора с образованием комплекса **65** (схема 23). Если же группы  $\text{OH}$  находятся в других положениях бензольных колец, то в процессе реакции они только ацилируются.

Структурная аналогия 1-бора-2,3,5,6-тетразиновых комплексов **62** с

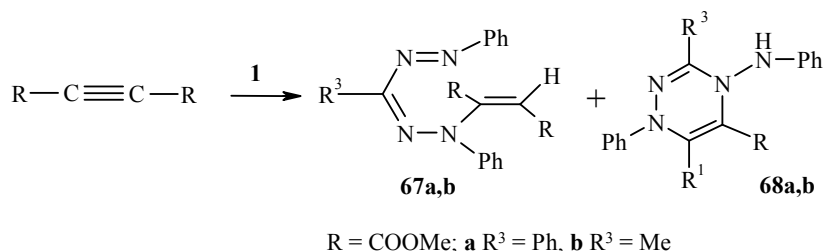
вердазил-катионами **5** обуславливает и схожесть их свойств. Они также являются редокс-системами. Например, с кобальтоценом они быстро восстанавливаются до зеленого "боравердазильного" анион-радикала **66** [51]. Малая стабильность образующихся анион-радикалов **66** снизила интерес к этой редокс-системе.

### 3. 1,2,4-Триазины и бензо-1,2,4-триазины

#### 3.1. 1,2,4-Триазины

Производные 1,2,4-триазина из формазапов могут быть получены несколькими путями (пути *g* и *h* в схеме 1) [2–4, 10–12]. Так, при взаимодействии 1,5-диарил-3-*R*-формазапов **1** ( $R^1 = R^5 = \text{Ph}$ ,  $R = \text{Ph}$ ,  $\text{Me}$ ) с ацетиленами протекают две конкурирующие реакции. Реакция присоединения группы NH формазапов по тройной связи с образованием 1,5-диарил-5-винилформазапов **67a,b** и реакция Дильса–Альдера с участием 1,2,4-триазабута-1,3-диеновой системы формазапа, приводящая к 4-ариламино-1,4-дигидро-1,2,4-триазинам **68a,b** (схема 24). Факторы, определяющие предпочтительность одного из направлений, практически не установлены, и синтетический потенциал этих реакций ещё не оценен по достоинству. Роль заместителей в арильных кольцах не выяснена, но можно предположить, что донорные заместители будут способствовать образованию триазинового цикла. У 3-метилформазапов вероятность циклоприсоединения выше, чем у 3-Н-формазапов [12].

Схема 24

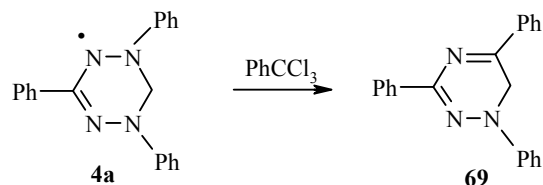


Производные 1,4- и 1,6-дигидро-1,2,4-триазина типа **68** и **69** (схема 25) мало доступны, но благодаря высокой биологической активности весьма востребованы [10, 11]. Синтез 1,4-дигидро-1,2,4-триазинов типа **68** по схеме 24 является первым способом их получения и представляется весьма перспективным благодаря доступности обоих прекурсоров.

Синтез 1,6-дигидро-1,2,4-триазинов типа **69** непосредственно из формазапов не описан, но их нетрудно получить через вердазилы **4**. Так 2,3,6-трифенил-1,2,3,4-тетрагидро-1,2,4,5-тетразинил (вердазил **4a**), весьма доступный из 1,3,5-трифенилформазапа **1a**, при нагревании с бензотрихлоридом образует 1,3,5-трифенил-5,6-дигидро-1,2,4-триазин **69** (схема 25) [7]. Предполагается, что реакция протекает через фенилкарбен. Несмотря

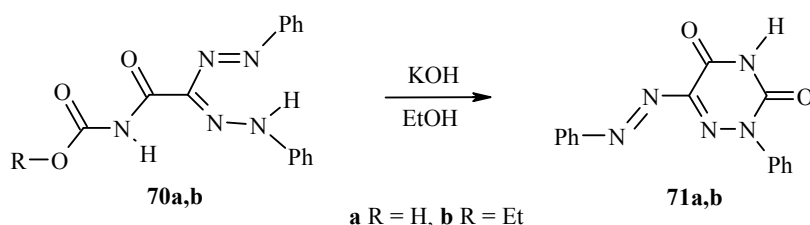
на небольшой выход (20%) 1,2,4-триазина **69** этот метод синтеза производных 1,6-дигидро-1,2,4-триазина может оказаться весьма плодотворным, если использовать более рациональные способы генерирования карбенов.

Схема 25



1,5-Дифенилформазаны **70a,b**, имеющие в положении 3 карбамоильную группировку, в щелочной среде с высоким выходом циклизуются в 1-фенил-3-(фенилазо)-1,2,4-триазин-4,6-дионы **71** (схема 26) [2–4].

Схема 26



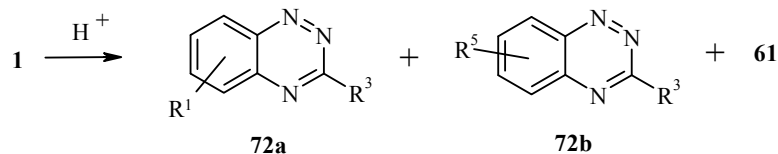
Согласно [4, 11], лучшим способом синтеза 1,2,4-триазинов является конденсация амидразонов с 1,2-дикарбонильными соединениями, но примеры участия в этой реакции 3-амино-1,5-диарилформазанов, представителей интереснейшей группы амидразонов, в литературе не обнаружены.

### 3.2. Бензо-1,2,4-триазины

Синтез бензо-1,2,4-триазинов **72a** внутримолекулярной циклизацией 1,5-диарилформазанов (по пути *h* схемы 1) под действием кислот является наиболее используемым способом их получения (схема 27, см. [2–5, 10, 11] и ссылки в них. Многие производные бензо-1,2,4-триазина нашли применение в медицинской химии, особенно фторсодержащие, обладающие противовирусной активностью [5, 10, 11, 52, 53], что стимулировало изучение данной реакции в последние годы.

Обычно для циклизации 1,5-диарилформазанов **1** используют  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в среде  $\text{AcOH}$ , но описаны и другие варианты, например  $\text{BF}_3$  в  $\text{AcOH}$  и т. д. [2–5, 10, 11]. Этот метод часто называют "формазильным методом" или "синтезом бензо-1,2,4-триазинов **72** по Бамбергеру", хотя Пехман также был в числе первооткрывателей этой реакции.

Схема 27

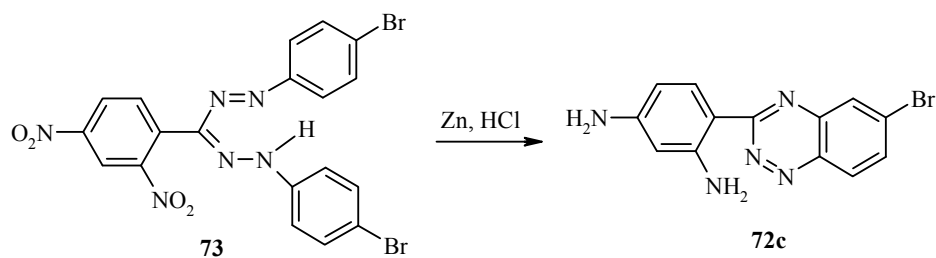


Симметричные 1,5-диарилформазаны **1** ( $\text{R}^1 = \text{R}^5$ ), в том числе, и содержащие сильные акцепторные группы в арильных циклах, естественно образуют один изомер бензо-1,2,4-триазина **72**, хотя иногда вмешиваются окислительные процессы и в качестве побочного продукта выделяют тетразолиевые соли **61** и, редко, феназины. При близкой электронной природе заместителей  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^5$  (например  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^5 = 4\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}$ ,  $4\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}$ ) образуются два бензо-1,2,4-триазина **72a** и **72b**, соотношение которых определяется долями 5-NH- и 1-NH-таутомеров исходного формазана в реакционной смеси [4, 5]. При значительном различии в электроакцепторном характере заместителей при N-5 и N-1, как известно [4, 54, 55], формазаны **1** не склонны к 5-NH – 1-NH-таутомерии и существуют в форме только одного таутомера. В обсуждаемой реакции в таких случаях образуется только один бензо-1,2,4-триазин **72a** [2–5, 10, 11], например в случаях  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^5 = 4\text{-HO}_3\text{SC}_6\text{H}_4$ ;  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^5 = 3,4\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_3$  или  $\text{R}^1 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^5 = 3\text{-F-4-(AlkO)C}_6\text{H}_3$  [52, 53]. 5-Нафтил-1-фенилформазаны циклизируются по нафталиновому кольцу до нафто-1,2,4-триазинов.

Заместители в положении 3 также могут существенно влиять на соотношение изомерных бензотриазин **72a,b**. Так, при действии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на 3-Н- и 3-метил-5(1)-(4-метоксифенил)-1(5)-фенилформазаны выделены оба изомерных бензотриазина **72a** ( $\text{R}^3 = \text{H, Me}$ ;  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) и **72b** ( $\text{R}^3 = \text{H, Me}$ ;  $\text{R}^5 = 6\text{-OMe}$ ), а 3-фенильный аналог в тех же условиях образовал только 6-метокси-2-фенилизомер **72b** ( $\text{R}^3 = \text{Ph}$ ,  $\text{R}^5 = 6\text{-OMe}$ ).

Характер заместителя в *мезо*-положении формазанной группы может влиять на направление циклизации, но обычно мало сказывается на выходе бензотриазин **72**. 3-Алkil-, 3-ацил- и 3-гетарилзамещённые 1,5-диарилформазаны циклизируются в бензо-1,2,4-триазины так же легко, как и 1,3,5-триарилформазаны [2–5, 10, 11]. 3-(Арилазо)-, 3-(5-нитро-2-фурил)- и 3-(1-фенилхинолиний-4-ил)замещённые 1,5-диарилформазаны также не являются исключением. Но и в этих случаях наличие нескольких акцепторных группировок в 3-арильном заместителе может повысить стабильность формазанов к действию кислот, вследствие резкого понижения их основности. Так, 1,5-бис-(4-бромфенил)-3-(2,4-динитрофенил)формазан **73** не изменяется даже в горячей соляной кислоте, тогда как превращение обеих нитрогрупп в аминные сопровождается быстрой циклизацией в 6-бром-2-(2,4-диаминофенил)бензо-1,2,4-триазин **72c** с хорошим выходом.

Схема 28

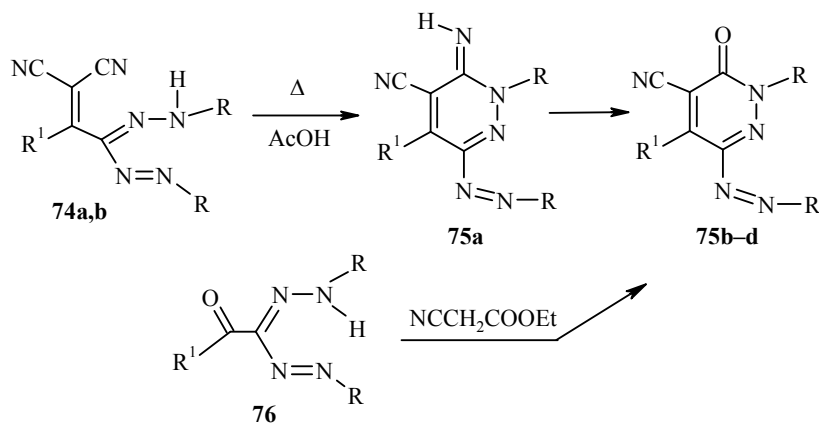


Наличие арилгидразонного или оксимного фрагментов в *мезо*-положении формазанов типа **1** ( $R^3 = RC=NOH$ ,  $RC=NNHAr$ ) изменяет направление реакции и под действием кислот вместо бензо-1,2,4-триазинов с высоким выходом образуются производные 1,2,3-триазола **32** [1–4].

#### 4. Пиридазины и аннелированные пиридазины

Использование формазанов как гидразонов особого типа в синтезе пиридазинов основано на классической реакции внутримолекулярного присоединения по кратным связям в  $\gamma$ -положении к гидразонной группе (путь *d* в схеме 1) [4]. Так, 1,5-диарил- и 1,5-ди(3-фенилпиразол-5-ил)-3-(1-фенил-2,2-дицианоэтиленил)формазаны **74a,b** (схема 29), как и исходные (3-фенилпиразол-5-ил)- и арилгидразоны 2-фенил-3,3-дицианоакролеина [4], при нагревании в AcOH с высоким выходом превращаются в дигидропиридазины **75a**. В случае пиразолилзамещенных формазанов **74a** реакция завершается на стадии иминов **75a**, а арильные аналоги **74b** омыляются до 2,3-дигидропиридазин-3-онов **75b**.

Схема 29



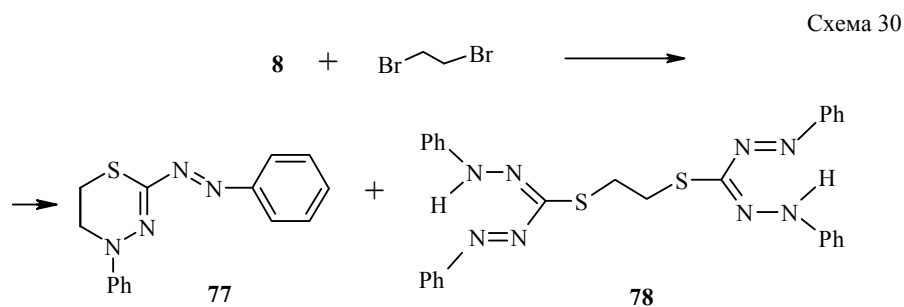
**74a, 75a:** R = 3-фенилпиразол-5-ил, R<sup>1</sup> = Ph;  
**74b, 75b–d** R = Ar, **75b** R<sup>1</sup> = Ph, **c** R<sup>1</sup> = H, **d** R<sup>1</sup> = Et; **76** R = Ar, R<sup>1</sup> = Et

Конденсацию 1,5-диарил-3-ацилформазанов **76** с эфирами циануксусной

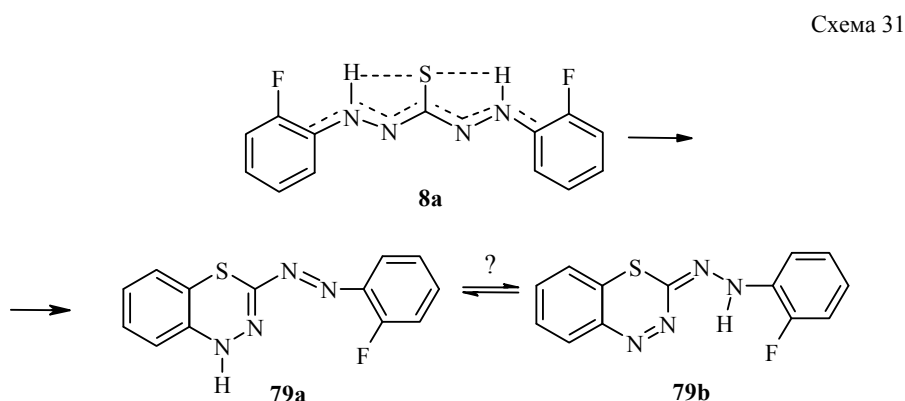
кислоты трудно остановить на стадии эфиров (1,5-диарилформаза-3-ил)-цианоакриловой кислоты (аналоги 3-винилформаза **74**). В реакционной массе сразу происходит внутримолекулярное ацилирование до 2,3-дигидропиридазин-3-онов **75d** [56].

### 5. 1,3,4-Тиадиазины и бензо-1,3,4-тиадиазины

Если в заместителях  $R^1$ ,  $R^3$  и  $R^5$  формаза **1** имеются характерные группы, то, как уже отмечалось ранее [1], возможны различные внутримолекулярные циклизации: между заместителем в  $R^3$  или в  $NR^{1(5)}$  и фрагментом NH формаза, между заместителем в  $NR^{1(5)}$  и фрагментом в  $R^3$  и т. д., в том числе с образованием шестичленных и более циклов (схема 1, пути *d-f*) [3, 4, 14]. Так, алкилирование 1,*n*-дигалогеналканами ( $n = 2-4$ ) дитизона **8** через 3-(бромалкилсульфанил)формаза приводит к тиадиазациклам. В частности, в реакции его с 1,2-дибромэтаном образуется 4-фенил-2-(фенилазо)-5,6-дигидро-1,3,4-тиадиазин **77** и немного бис-сульфида **78**, продукта бисалкилирования по атомам серы двух молекул дитизона **8**.



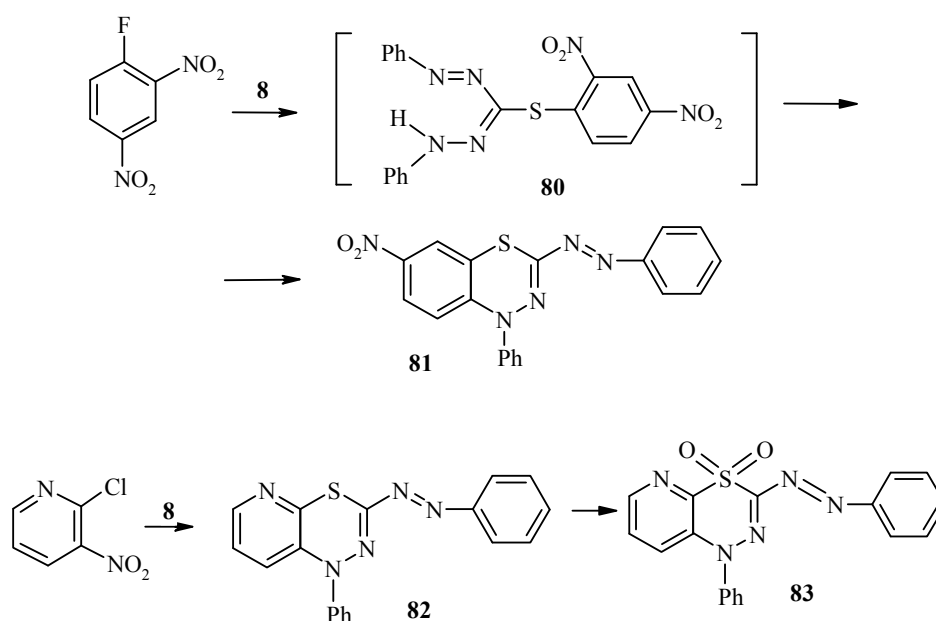
2,2'-Дифтордитизон **8a** при кипячении в спиртах циклизуется в 2-(2-фторфенилазо)-1,3,4-бензотиадиазин **79**, свойства которого, в частности таутомерия **79a** – **79b**, изучены ещё недостаточно полно [14].



Ещё легче аналогичный продукт образуется при обработке дитизона **8** 2,4-динитрофторбензолом. Уже при комнатной температуре первичный

продукт арилирования по атому серы, формазан **80**, претерпевает циклизацию в 1,3,4-бензотиадиазин **81** (схема 32). Удивляет с какой легкостью в этих случаях замещается малоактивированная нитрогруппа. Несколько труднее подобная циклизация происходит при использовании в этой реакции 3-нитро-2-хлорпиридина с образованием пиридо[3,2-*e*]-1,3,4-тиадиазина **82** (схема 32) [14]. Следует подчеркнуть, что 2-(арилазо)бензо-1,3,4-тиадиазины **79**, **81** и **82** сами являются многоцелевыми прекурсорами в синтезе S,S-диоксидных (например тиадиазин **83**) и аминокпроизводных бензо-1,3,4-тиадиазинов [4, 14].

Схема 32



Образование 3-(арилазо)бензо-1,2,4-тиадиазинов из продуктов окисления дитизона (из дегидродитизона и его аналогов) подробно рассмотрено в первой части данного обзора [1] и может быть дополнительной иллюстрацией синтетических возможностей получения разнообразных гетероциклических систем при использовании различных типов формазанов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Б. И. Бузыкин, *XГС*, 483 (2010). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **46**, 379 (2010)].
2. A. W. Nineham, *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955).
3. R. Pütter, in: *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, E. Müller (Ed.), Stuttgart, Thieme, 1965, Bd. 10/3, S. 627.
4. Б. И. Бузыкин, Г. Н. Липунова, Л. П. Сысоева, Л. И. Русинова, *Формазаны*, Наука, Москва, 1992, 376 с.
5. A. McKillop, A. J. Boulton, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, I, A. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, 1984, vol. 2, pt. 2, p. 67.
6. F. Kurzer, L. E. A. Godfrey, *Chem. Rev.*, **75**, 1157 (1963).

7. О. М. Полумбрик, *Химия вердазильных радикалов*, Киев, Наукова думка, 1984, 252 с.
8. N. Neunhoefer, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, I*, A. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), 1984, vol. 3, pt. 2B, p. 531.
9. J. Sauer, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, II*, A. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, 1996, vol. 6, pt. 6.21, p. 901.
10. H. Neunhoeffer, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, I*, A. R. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, 1984, vol. 3, pt. 2B, p. 385.
11. H. Neunhoeffer, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, II*, A. R. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, 1996, vol. 6, p. 507.
12. В. М. Черкасов, И. А. Насыр, В. Т. Цыба, *ХГС*, 1704 (1970). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **6**, 1592 (1970)].
13. D. E. Berry, R. G. Hicks, J. E. Gilroy, *J. Chem. Educ.*, **86**, 76 (2009).
14. R. K. Smalley, in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry, I*, A. R. Katritzky, Ch. W. Rees, E. F. V. Scriven (Eds.), Elsevier, 1996, vol. 6, p. 737.
15. A. R. Katritzky, S. Belyakov, O. V. Denisenko, U. Maran, N. S. Dalal, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 611 (1998).
16. R. G. Hicks, B. D. Koivisto, M. T. Lemaire, *Org. Lett.*, 1887 (2004).
17. A. R. Katritzky, S. A. Belyakov, H. D. Durst, Ruixin Xu, N. S. Dalal, *Can. J. Chem.*, **72**, 1849 (1994).
18. В. И. Бузулуков, К. Н. Нищев, В. Н. Южалкин, О. В. Томилини, *Журн. физ. хим.*, **71**, 849 (1997).
19. J. Bosch, C. Rovira, J. Veciana, C. Castro, F. Palacio, *Synt. Met.*, **55**, 1141 (1993).
20. E. K. Y. Chen, S. J. Teertstra, D. Chan-Seng, P. O. Otieno, R. G. Hicks, M. K. Georges, *Macromol.*, **40**, 8609 (2007).
21. B. Pilawa, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **8**, 191 (1999).
22. R. G. Hicks, *Aust. J. Chem.*, **54**, 597 (2001).
23. I. Ciofini, C. A. Daul, *Coord. Chem. Rev.*, **238–239**, 187 (2003).
24. M. T. Lemaire, *Pure Appl. Chem.*, **76**, 277 (2004).
25. K. Mukai, D. Shiba, K. Mukai, K. Yoshida, H. Histaou, K. Ohara, Y. Hosokoshi, N. Azuma, *Polyhedron*, **24**, 2513 (2005).
26. T. Touché, Y. Teki, *Polyhedron*, **24**, 2337 (2005).
27. B. D. Koivisto, R. G. Hicks, *Coord. Chem. Rev.*, **249**, 2612 (2005).
28. L. Keeney, M. J. Hynes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 133 (2005).
29. S. Nakatsuji, A. Takai, M. Mizumoto, H. Anzai, K. Nishikawa, Y. Morimoto, N. Yasuoka, G. Kaupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **334**, 177 (1999).
30. K. Mukai, S. Jinno, Y. Shimobe, N. Azuma, Y. Hosokoshi, K. Inoue, M. Taniguchi, K. Tanaka, *Polyhedron*, **20**, 1537 (2001).
31. J. Jornet, M. Deumal, J. Ribas-Arifio, M. J. Bearpark, A. Robb, R. G. Hicks, J. J. Novoa, *Chem. Eur. J.*, **12**, 3995 (2006).
32. V. Polo, A. Alberola, J. Andres, J. Anthony, M. Pilkington, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 857 (2008).
33. Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, *Успехи химии*, **60**, 2089 (1991).
34. Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, Н. Е. Пономарев, В. В. Зализный, И. В. Коций, *ЖОХ*, **77**, 1462 (2007).
35. G. F. Dvorko, M. E. Ponomarev, E. A. Ponomareva, M. V. Stambirsky, *Prog. React. Kinet. Mech.*, **32**, 73 (2007).
36. И. М. Серебряков, Е. Б. Крыжановская, С. С. Джуриная, *ЖОХ*, **76**, 836 (2006).
37. F. A. Neugebauer, H. Fischer, *Chem. Ber.*, **107**, 717 (1974).
38. О. М. Полумбрик, И. Г. Рябоконт, Л. Н. Марковский, *ХГС*, 266 (1978). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **14**, 218 (1978)].
39. L. Dulog, J. Breitenbucher, *Liebigs Ann. Chem.*, 201 (1993).



40. A. R. Katrytzky, S. A. Belyakov, *Synthesis*, 17 (1997).
41. С. А. Беляков, В. М. Островская, Г. Г. Романова, О. М. Полумбрик, Д. М. Дзиомко, Л. Н. Марковский, *ЖОрХ*, **27**, 420 (1991).
42. Н. П. Беднягина, И. Я. Постовский, А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, *Успехи химии*, **44**, 1052 (1975).
43. А. В. Ельцов, Н. Б. Ольховикова, А. И. Поняев, Г. Н. Липунова, *ЖОХ*, **60**, 931 (1990).
44. Г. Ф. Дворко, Э. А. Пономарева, И. Ф. Яворская, А. Г. Юрченко, *ЖОрХ*, **26**, 598 (1990).
45. A. S. Shawali, S. M. Elshekh, *J. Heterocycl. Chem.*, **38**, 541 (2001).
46. M. Takashi, S. Ohnishi, *Heterocycles*, **43**, 2465 (1996).
47. A. S. Shawali, A. R. Sayed, *J. Chem. Res.*, 399 (2004).
48. A. S. Shawali, A. A. Abdelkhalek, A. R. Sayed, *J. Chin. Chem. Soc.*, **48**, 693 (2001).
49. D. T. Nguen, Th. D. Ha, H. T. Nguen, *Tap. Chi Hoa Hoc*, **25**, 12 (1987); *Chem. Abstr.*, **109**, 129090 (1988).
50. М. Насер, Г. В. Авраменко, З. В. Безуглая, Б. И. Степанов, С. Н. Таранова, *ЖОХ*, **61**, 1035 (1991).
51. J. B. Gilroy, M. J. Ferguson, R. McDonald, B. O. Patrickc, R. G. Hicks, *Chem. Commun.*, 126 (2007).
52. Е. Ф. Беланов, А. Г. Покровский, Л. С. Сандахчиев, Н. И. Бормотов, С. К. Котовская, О. Н. Чупахин, В. Н. Чарушин, В. Л. Русинов, Пат. РФ, 2252218 (2005), *Бюл. изобр.*, № 14 (2005); *Chem. Abstr.*, **142**, 4820733 (2005).
53. С. К. Котовская, Г. А. Жумабаева, Н. М. Перова, З. М. Баскакова, В. Н. Чарушин, О. Н. Чупахин, Е. Ф. Беланов, Н. И. Бормотов, С. М. Балахнин, О. А. Серова, *Хим.-фарм. журн.*, **41**, № 2, 5 (2007).
54. Г. Н. Липунова, Н. Б. Ольховикова, Б. И. Бузыкин, Г. И. Сегейкин, *Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии*, **48**, 5 (2003).
55. Г. И. Сегейкин, Г. Н. Липунова, И. Г. Перова, *Успехи химии*, **75**, 980 (2006)
56. S. M. Al-Mousawi, M. A. El-Asasery, N. Al-Kandery, M. H. Elnagdi, *J. Heterocycl. Chem.*, **45**, 359 (2008).

*Институт органической и физической химии  
им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН,  
Казань 420088, Россия  
e-mail: buz@iorg.knc.ru.*

*Поступило 18.07.2008  
После доработки 21.05.2010*