

Ю. Ю. Моржерин, Т. В. Глухарева, В. А. Бакулев

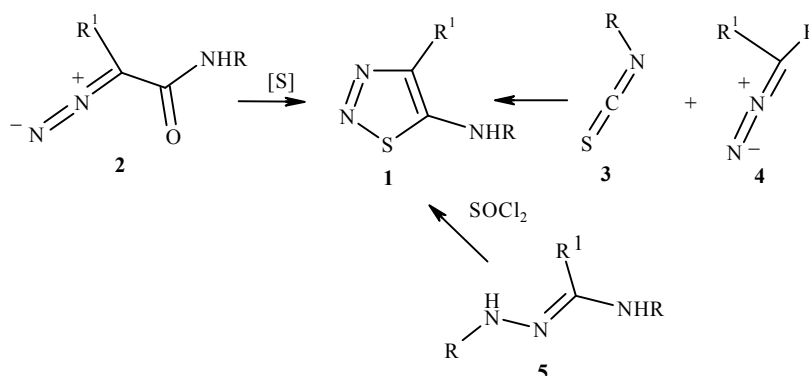
**ПЕРЕГРУППИРОВКИ И ТРАНСФОРМАЦИИ
1,2,3-ТИАДИАЗОЛОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

(ОБЗОР)

Обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов по использованию перегруппировок и трансформаций производных 1,2,3-тиадиазола в органическом синтезе.

Ключевые слова: азотсодержащие гетероциклы, алкилтиолаты, ацетилены, диазосоединения, серосодержащие гетероциклы, перегруппировки, тиокетены.

1,2,3-Тиадиазолы **1** могут быть легко получены одним из трех методов: 1) тионированием α -дiazокарбонильных соединений **2** (метод Вольфа [1–7]), 2) циклоприсоединением изотиоцианатов **3** к диазосоединениям **4** (метод Пехмана [8–11]), 3) реакцией гидразонов α -метилкетонов **5** с хлористым тионилом (метод Харда–Мори [12–15]).

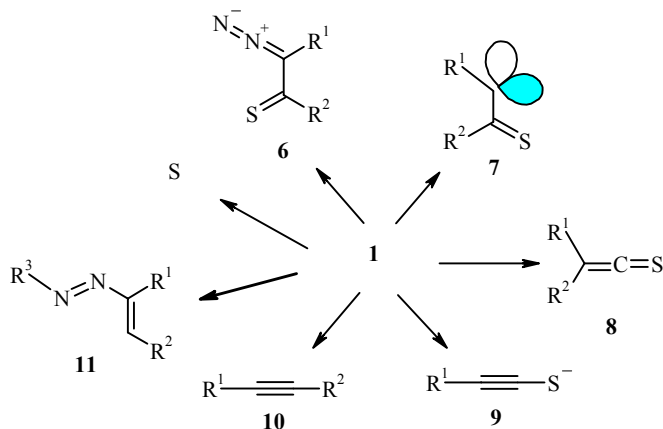


По данным "Chemical Abstracts", за последние двадцать лет опубликовано около 2000 научных статей и патентов, посвященных синтезу и изучению свойств производных 1,2,3-тиадиазола. Постоянно растущий интерес к этому классу соединений обусловлен, в первую очередь, биологической активностью производных этого гетероцикла. 1,2,3-Тиадiazольный цикл входит в состав таких препаратов как дефолиант тонковолокнистого хлопчатника *дропт* (тидiazурон) [16], антибиотик цефалоспоринового ряда *цефузонам* [17], препарат, стимулирующий иммунную систему растений, *бион* [18]. На основе 1,2,3-тиадиазолов созданы фото- и радиоллабильные полимеры [19]. В то же время 1,2,3-тиадиазолы широко используются в качестве синтонов в органическом синтезе.

В последнее время химии 1,2,3-тиадиазолов было посвящено несколько обзоров [20–25]. В них подробно описаны методы синтеза, структура и свойства данных гетероциклов. Два обзора [22, 24], опубликованные в 1990 и 1996 гг., включают данные по перегруппировкам 1,2,3-тиадиазолов. Однако как метод синтеза трансформации не рассматривались. В настоящем обзоре рассмотрены и систематизированы данные об использовании трансформаций и перегруппировок 1,2,3-тиадиазолов в органическом синтезе.

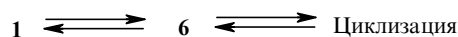
1. Интермедиаты в перегруппировках и трансформациях 1,2,3-тиадиазолов

Многообразие химических превращений 1,2,3-тиадиазольного цикла обусловлено, главным образом, тем, что они могут легко образовывать различные высокорекреационные соединения.



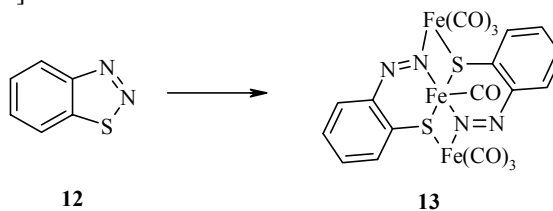
Разрыв связи N–S вызывает раскрытие цикла с образованием α -дiazотиона **6**, содержащего две реакционноспособные группы – тионную и диазо. Потеря молекулы азота приводит к α -тиокарбону **7**, который может перегруппировываться в другое высокорекреационное соединение тиокетен **8**. При обработке 1,2,3-тиадиазола основанием ($\text{R}^2=\text{H}$, Cl) образуется алкилтиолат **9**. Одновременная потеря молекулы азота и серы под действием облучения или тепла приводит к ацетилену **10**. При термической обработке возможно образование 1,2-диаза-1,3-бутадиена **11**.

1.1. α -Диазотионы



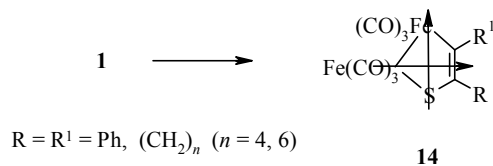
α -Диазотионы **6** постулируются как интермедиаты в перегруппировках 1,2,3-тиадиазолов в другие гетероциклические системы [22]. Однако выделить их удалось только в виде комплексов с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$. При

выдерживании 1,2,3-бензотиадиазола **12** с $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ в гексане был получен комплекс **13** [26]. Строение структуры **13** было подтверждено с помощью РСА. Аналогичные комплексы были выделены и для алифатических α -диазотионов [27].

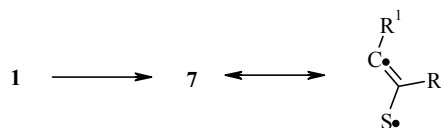


1.2. Тиоксокарбены. Бирадикалы

При термическом или фотохимическом разложении 4,5-дизамещенных 1,2,3-тиадиазолов **1** образуются карбены **7**, содержащие в α -положении тиокетонную группу [28–32]. Эти карбены были охарактеризованы в виде комплексов **14**.



Структура α -тиоксокарбена **7** подразумевает π -сопряжение орбитали карбена с π -электронами тионной функции. В ряде работ [33–35] карбенам **7**, образующимся при разложении 1,2,3-тиадиазолов, приписывают структуру бирадикалов.



Для этого интермедиата характерны как внутримолекулярные, так и межмолекулярные реакции, протекающие по радикальному или карбеновому механизму.

1.3. Тиокетены

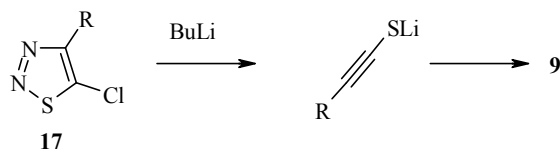
При термическом (пиролиз или флэш-термолиз) и фотохимическом разложении 1,2,3-тиадиазолов **1** возможно образование тиокетенов **8** [36–44]. Данное превращение включает следующие процессы – элиминирование азота из цикла и 1,2-сдвиг заместителя R^1 . Строение тиокетенов было подтверждено при помощи спектров ЯМР с использованием изотопных меток D и ^{13}C [37, 41], а также микроволновыми [40, 45] и ИК спектрами с преобразованием Фурье [42].

1.4. Алкинилтиолаты

Действием на 4-монозамещенные 1,2,3-тиадиазолы **15** сильными основаниями или облучением могут быть генерированы алкинилтиолаты **9** [46–49]. В работе [50] были получены комплексы алкинилтиолатов **16** с металлоценами.

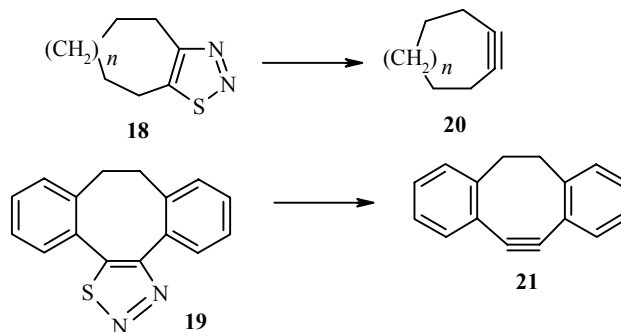


Алкинилтиолаты **9** были получены также при обработке 5-хлор-1,2,3-тиадиазолов **17** реактивами Гриньяра или литийорганическими соединениями [51].

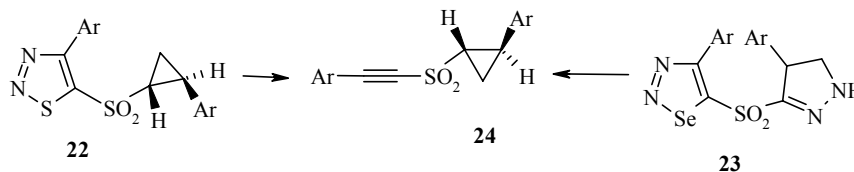


1.5. Ацетилены

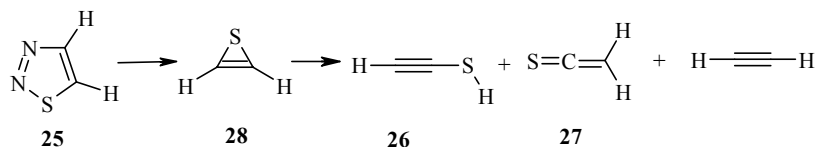
Показано, что при разложении 1,2,3-тиадиазолов **18**, **19** (одновременная потеря молекулы азота и атома серы) образуются алкины **20**, **21** соответственно [52, 53].



Пиролизом 1,2,3-тиадиазола **22** и 1,2,3-селенадиазола **23** были синтезированы арилацетиленсульфоны **24** [54].



Следует отметить, что при изучении термического разложения незамещенного 1,2,3-тиадиазола **25** [47] были зафиксированы алкинил-тиол **26**, тиокетен **27**, а также ацетилен.



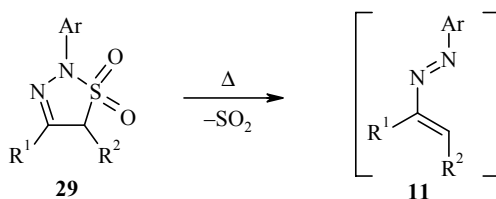
В работах [38, 39, 42] приводятся данные расчетов относительной стабильности таких структур полуэмпирическими методами и методами *ab initio*. Было показано, что тиокетен **27** более стабилен, чем этилмеркаптан **26** на 74 и тиирен **28** на 552 кДж/моль [38].

1.6 Сера

При разложении 1,2,3-тиадиазолов **1** может происходить отщепление не только азота, но и серы. Сера, в свою очередь, также может вступать в реакции с соединениями, присутствующими в реакционной массе [55]. Таким образом, 1,2,3-тиадиазолы могут выступать в качестве тионирующих реагентов.

1.7 1,2-Диаза-1,3-бутадиен

При термическом разложении (70–110 °C) [56] 2-арил-1,1-диоксо-1,2,3-тиадиазолинов **29** образуются высокореакционные диазабутадиены **11**, которые легко вступают в реакции циклоприсоединения.

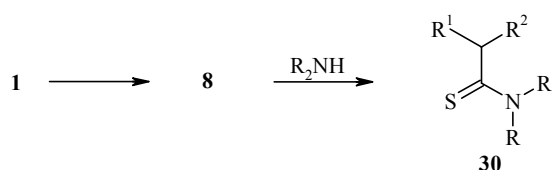


2. Синтез органических соединений с использованием перегруппировок и трансформаций 1,2,3-тиадиазолов

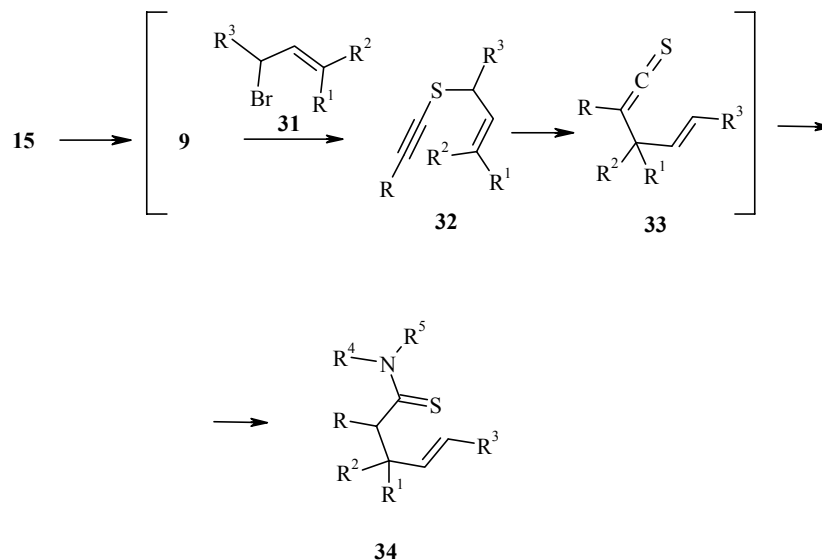
Высокореакционные частицы, генерируемые путем разрушения 1,2,3-тиадиазольного цикла, широко используются в органическом синтезе. Далее представлены примеры органических соединений, которые могут быть получены путем трансформации 1,2,3-тиадиазолов.

2.1. Ациклические соединения

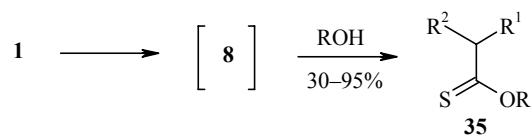
Фотохимическое разложение 1,2,3-тиадиазолов **1** в присутствии аминов приводит к образованию тиамидов **30** [36, 57, 58] с выходом 60–75%.



Оригинальный метод синтеза тиамидов трансформацией производных 1,2,3-тиадиазола цикла описан в работе [48]. Генерированные обработкой 1,2,3-тиадиазолов **15** BuLi этилтиолаты **9** были алкилированы бромаллильными производными **31**. Образующиеся соединения **32** претерпевали перегруппировку в тиокетены **33**, которые в реакции с аминами давали тиамиды **34**, содержащие в γ -положении двойную связь.

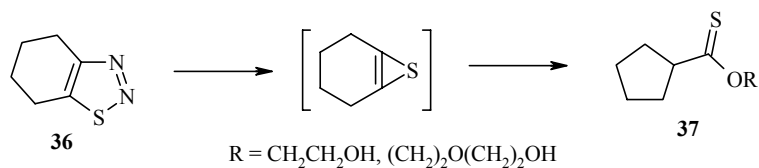


При термоллизе или фотолизе 1,2,3-тиадиазолов **1** в спирте были получены эфиры тиокислот **35** [59–62].

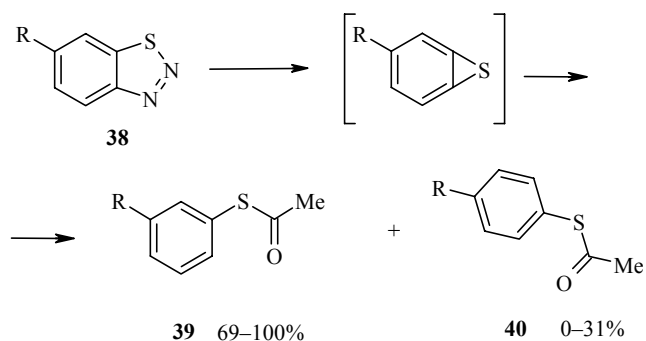


$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{Me}, \text{Et}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

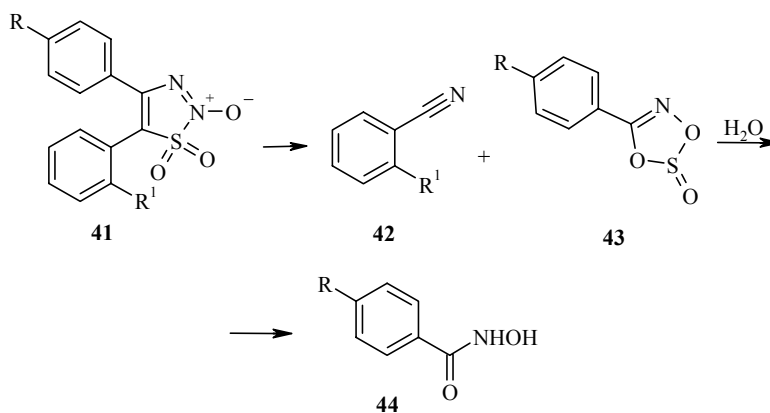
В работах [59, 61] было показано, что при термическом или фотохимическом разложении 4,5,6,7-тетрагидро-1,2,3-бензотиадиазола **36** в растворах гликолей (этиленгликоль или дигликоль) образуется эфир циклопентантиокарбоновой кислоты **37**, то есть данная реакция сопровождается сужением циклогексенового цикла в циклопентановый.



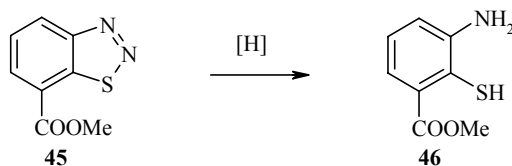
Тиоэфиры уксусной кислоты были получены при ацилировании продуктов разложения бензотиадиазолов **38**. Показано, что данная реакция протекает с образованием двух изомерных тиоэфиров **39** и **40** [63].



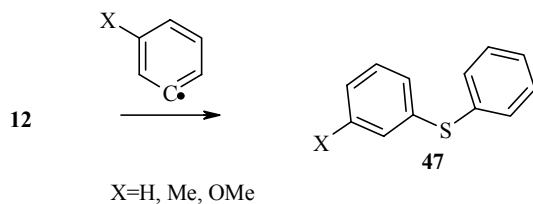
Разложением 1,2,3-тиадиазол-1,1,2-триоксидов **41** были синтезированы нитрилы **42** и 1,3,2,4-диоксатиазол-1-оксиды **43**, при гидролизе которых были получены гидроксамовые кислоты **44** с выходом 38–85% [64–66].



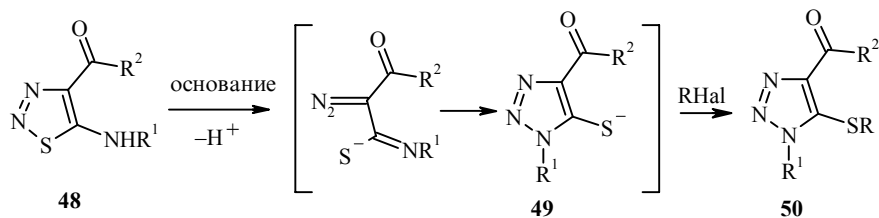
Показано, что при восстановлении бензотиадиазола **45** водородом на палладии образуется метил-3-амино-2-меркаптобензоат **46** [67].



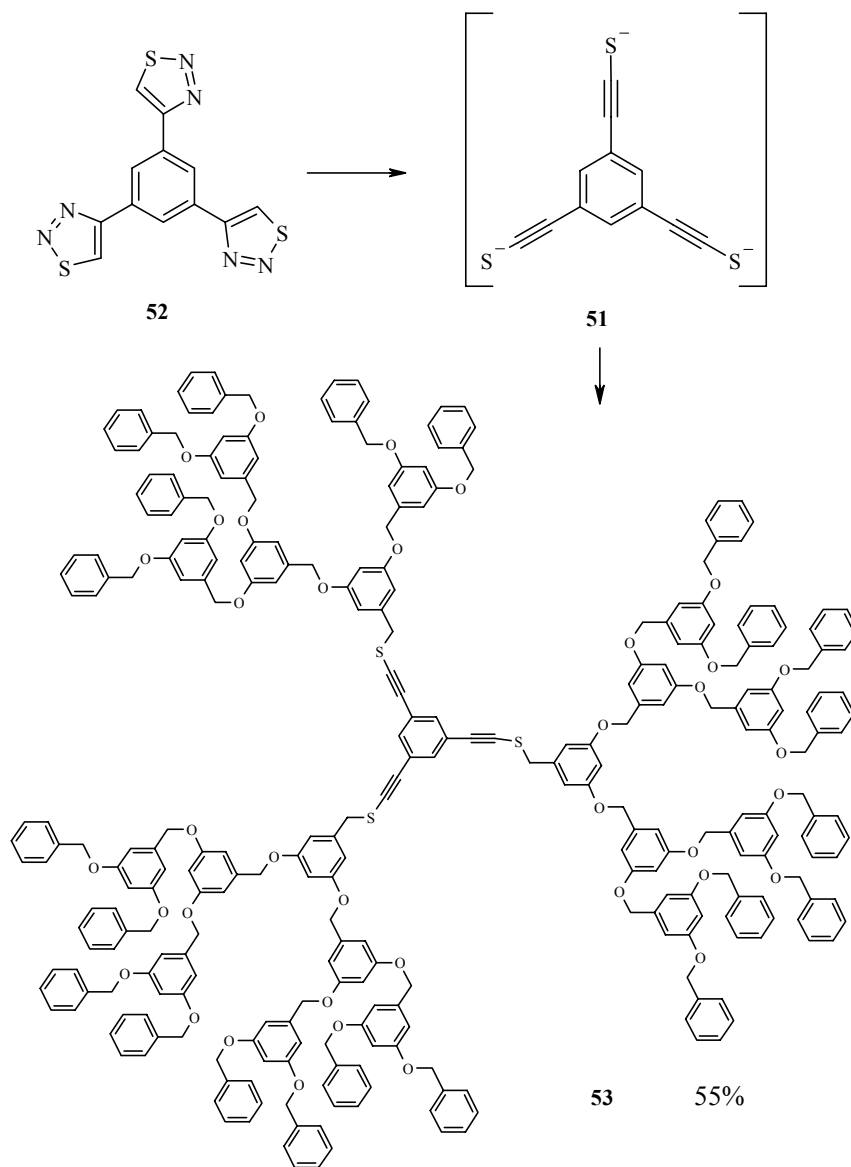
К образованию сульфидов **47** часто приводит разложение бензотиадиазола **12**, протекающее по радикальному механизму [68–72].



Синтез сульфидов, где ключевой стадией является перегруппировка Димрота 1,2,3-тиадиазольного цикла, описан в работах [73–75]: трансформация 5-амино-1,2,3-тиадиазолов **48** в 5-меркапто-1,2,3-триазолы **49** с последующей реакцией с алкил(гетарил)галогенидами с образованием 1,2,3-триазилилсульфидов **50** протекает с выходом 80–98%.

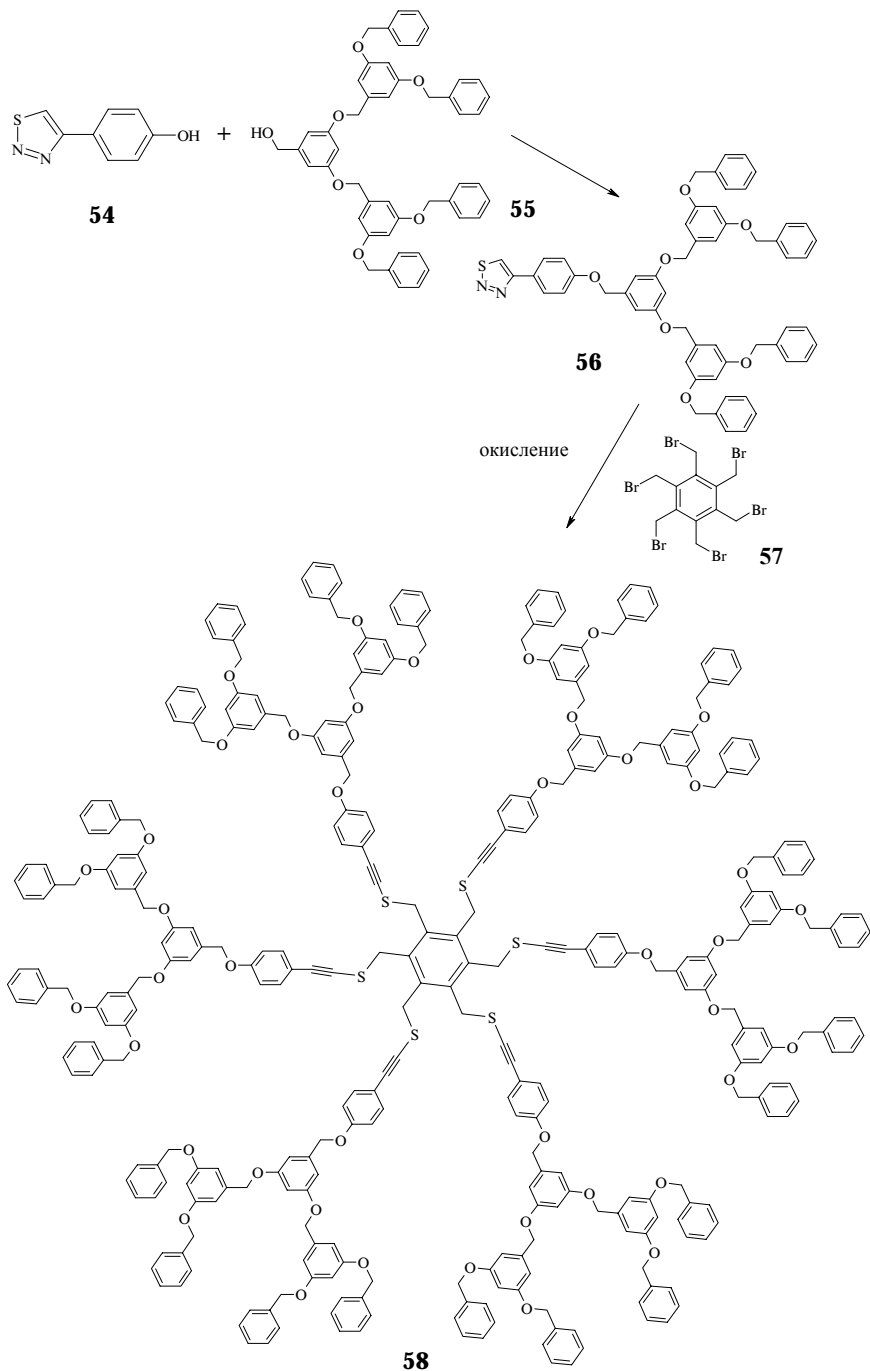


Реакция разложения 1,2,3-тиадиазольного цикла под действием оснований с образованием алкилтиолатов была использована для синтеза дендримеров различного строения [24]. Реакцией тристиолата **51**, генерируемого из тристиадиазолилбензола **52**, с бензилбромидом Фречета был получен дендример **53** [76].

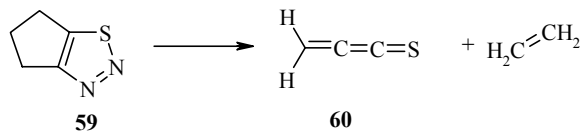


Другой пример синтеза дендримеров на основе трансформации 1,2,3-тиадиазолов – введение остатка дендрона Фречета в 1,2,3-тиадиазольный цикл, затем разложение тиадиазольного цикла и алкилирование образующегося тиолат. Так, реакцией Мицуноби 4-(4-гидроксифенил)-

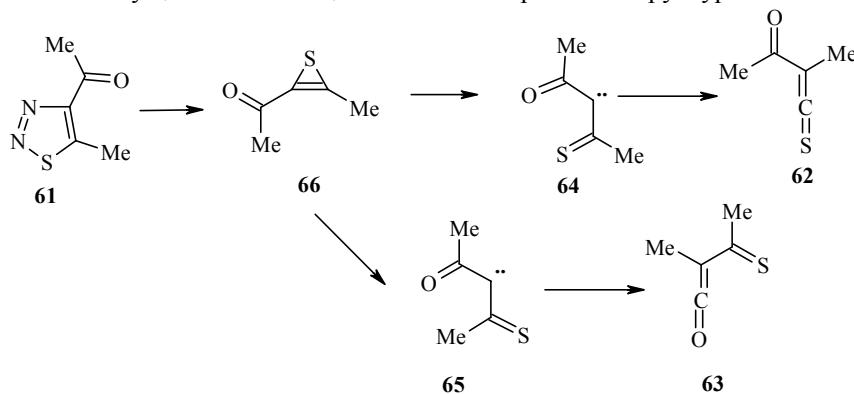
1,2,3-тиадиазола **54** с бензиловым спиртом **55** был получен эфир **56** [77]. При обработке основанием соединение **56** трансформировалось в алкилтиолат дендрона, который при взаимодействии с гекса(бромметил)-бензолом **57** преобразовался в дендример **58**.



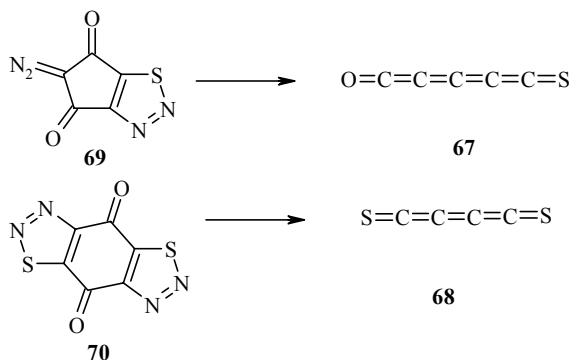
Реакции разложения 1,2,3-тиадиазольного цикла были использованы также для генерирования таких высокорреакционных интермедиатов, как гетерокумулены. Фотолизом циклопентено-1,2,3-тиадиазола **59** были получены пропадиентийон **60** и этилен [78, 79].



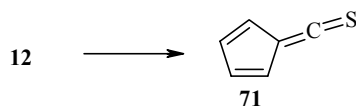
При изучении термического разложения 4-ацетил-5-метил-1,2,3-тиадиазола **61** было показано [31], что интермедиатами при получении тиокетена **62** и кетена **63** являются *s-cis-s-cis*- и *s-trans-s-cis*- стереоизомеры образующегося карбена **64** и **65** соответственно. Изомеризация объясняется существованием циклической тириеновой структуры **66**.



Гетерокумулены **67**, **68** были получены фотолизом тиадиазола **69** и бистиадиазола **70** [80, 81].



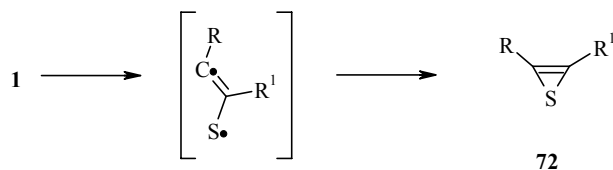
Бензотиадиазол **12** при термоллизе образует тиокетен **71** [39].



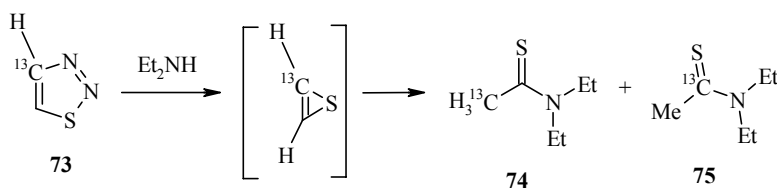
Трансформации 1,2,3-тиадиазолов более широко используются в синтезе различных гетероциклических систем, чем для получения линейных структур. В следующем разделе приведены примеры синтеза гетероциклов с использованием метода трансформаций и перегруппировок производных 1,2,3-тиадиазола.

2.2. Синтез трех- и четырехчленных гетероциклов

Образование из 1,2,3-тиадиазола **1** антиароматического цикла тиирена **72** долгое время было предметом дискуссий и детального изучения [29, 31, 37, 41, 57, 82–91].

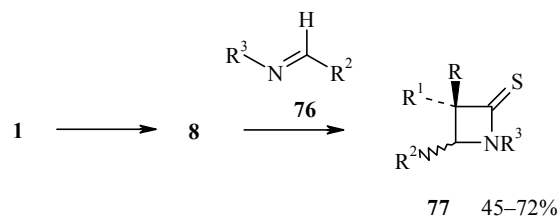


Для доказательства образования тиирена **72** были синтезированы 1,2,3-тиадиазолы, содержащие D [37], ^{13}C [83] в положениях 4 или 5. В продуктах трансформации 1,2,3-тиадиазола наблюдали равное распределение изотопов во всех случаях. Например, фоторазложение 4- ^{13}C -1,2,3-тиадиазола **73** в присутствии диэтиламина приводило к равномерному распределению изотопа ^{13}C в тиоамидах **74** и **75** [58]. Данные факты свидетельствуют в пользу существования промежуточной циклической структуры тиирена.

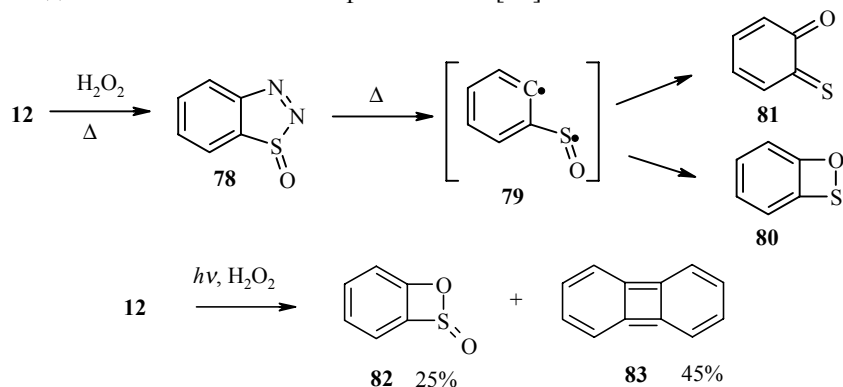


Позднее [85] тиирен **72** был охарактеризован при 8–20 К при помощи ИК спектроскопии. Было показано [86], что электроноакцепторные заместители стабилизируют этот 4π-электронный антиароматичный гетероцикл.

Одним из удобных методов синтеза β-тиолактамового цикла является циклоприсоединение тиокетенов к азометинам. Так, реакцией циклоприсоединения тиокетенов **8**, полученных разложением 1,2,3-тиадиазолов **1**, к азометинам **76** могут быть получены стереоизомерные производные β-тиолактамов **77** [92].

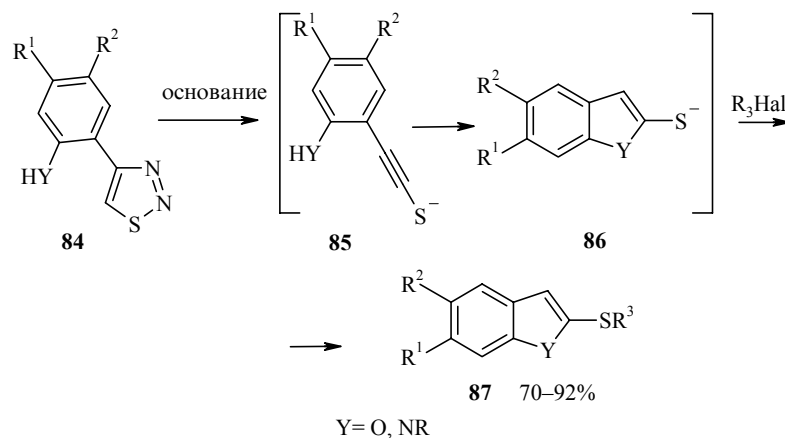


При термическом разложении 1-оксо-1,2,3-бензотиадиазола (**78**) образуются бензоксетиет **80** или его валентный таутомер **81** [35]. Фотохимическое окисление бензотиадиазола **12** приводит к образованию S-оксида бензоксетиета **82** и бифенилена **83** [35].

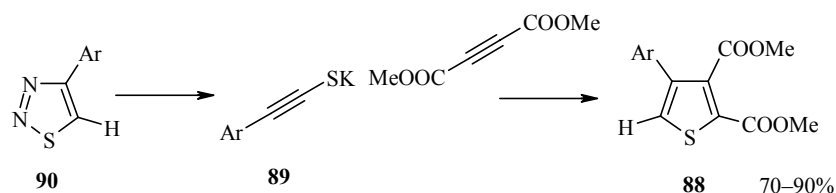


2.3. Синтез пятичленных гетероциклов

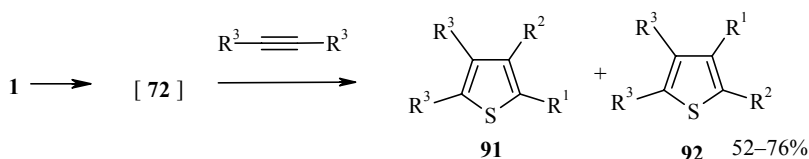
Реакции трансформации 1,2,3-тиадиазолов **84** были использованы для синтеза бензофуранов. 2-(*o*-Гидроксифенил)алкантиолаты **85**, образующиеся при разложении 4-(*o*-гидроксифенил)-1,2,3-тиадиазолов **84** под действием оснований, циклизуются в 2-бензофурантиолаты **86**, алкилирование которых приводит к бензофуран-2-сульфидам **87** [93–95]. Аналогично были получены [93] 2-метилтиоиндолы исходя из 4-*o*-аминофенил-1,2,3-тиадиазолов.



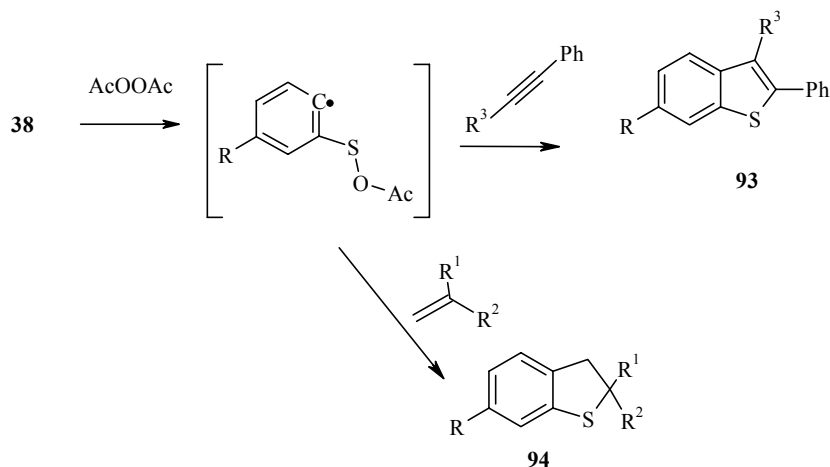
Тиофены **88** были получены авторами [96] при взаимодействии диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты с арилацетилен-антиолатом калия **89**, синтезированным из 5-арил-1,2,3-тиадиазола **90**.



Тиурен **72**, полученный при термическом разложении 1,2,3-тиадиазола **1**, реагирует с ацетиленами с образованием смеси двух изомерных тиофенов **91** и **92** с соотношением 1:1 [30, 33, 97, 98].

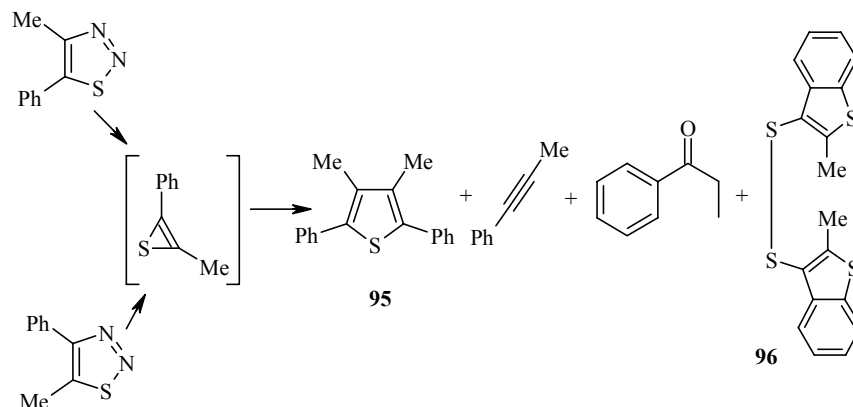


В то же время, при трансформации бензотиадиазолов **38** в присутствии ацетилена с разными заместителями образуется только один из изомерных бензотиофенов **93** [97], однако данный пример относится только к термическому разложению, катализируемому пероксидами. Аналогично протекает реакция с алкенами с образованием тиофена **94**.

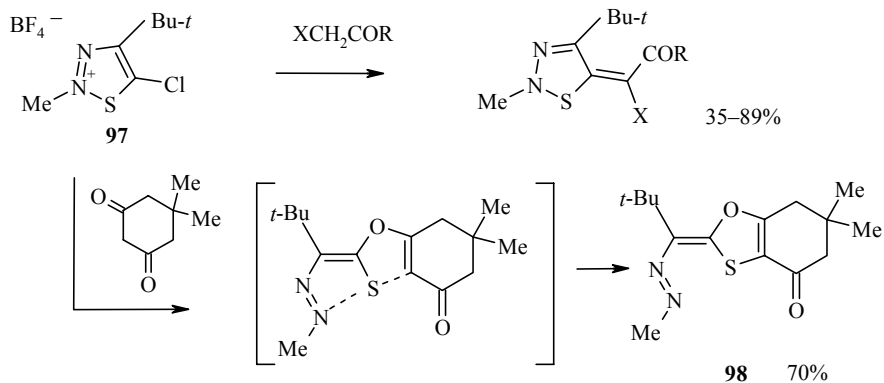


1,2,3-Тиадиазол может служить источником и тиокетена, и ацетилена. Так при разложении 1,2,3-тиадиазолов под действием различных факторов (радикалов, температуры, облучения) протекает образование тиофенов [33, 61, 68, 69, 71, 72, 99, 100]. Однако данная реакция является менее региоселективной, например [55], при разложении 4-метил-5-фенил-1,2,3-тиадиазола и его изомера 5-метил-4-фенил-1,2,3-тиадиазола наряду с

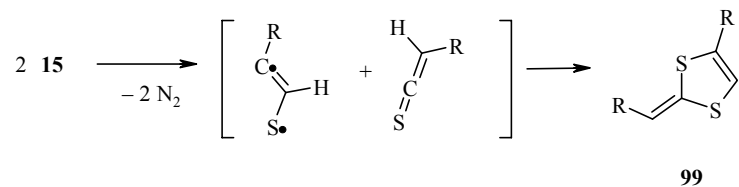
тиофенами **95** часто образуются побочные продукты: фенилпропин, продукт его гидролиза – фенилэтилкетон, а также дисульфид 2-метилбензтиофена **96**.



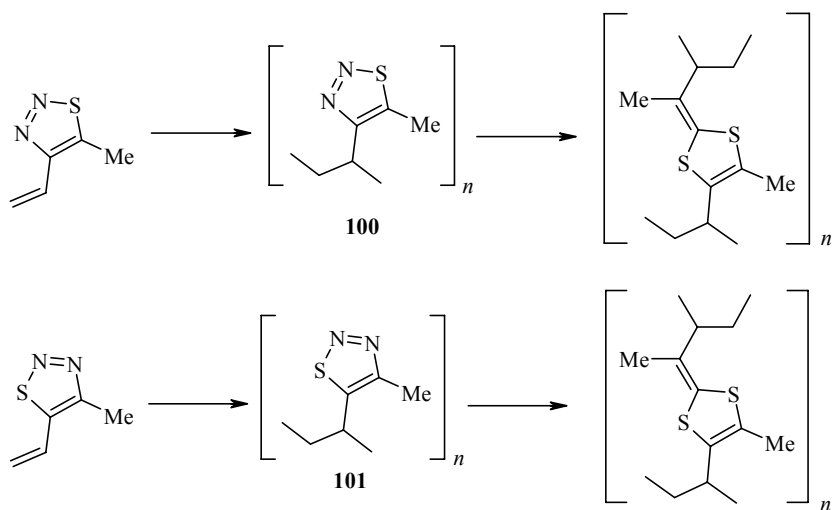
Л'Аббе обнаружил [101], что при взаимодействии 2-метил-5-хлор-1,2,3-тиадиазолиевой соли **97** с димедоном реакция нуклеофильного замещения атома хлора в положении 5 тиadiaзольного цикла протекает не с атомом углерода метиленовой группы димедона, как в работе [102], а с атомом кислорода кетогруппы с последующим раскрытием тиadiaзольного цикла и циклизацией по тионной функции с образованием оксотиола **98**.



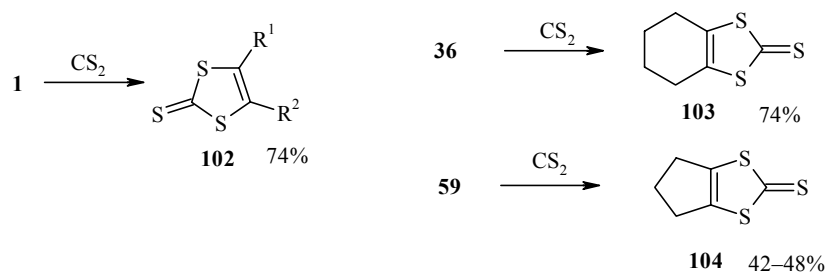
Образование 1,3-дителилов характерно для термического или фотохимического разложения тиadiaзольного цикла [33, 61, 62, 89, 103–109]. Так, 1,2,3-тиадиазолы **15** при термоллизе или основном катализе превращаются в дителилы **99** с выходом до 90% [33, 61, 89, 103–106, 110–114]. Конечная структура содержит фрагменты двух молекул исходного тиadiaзола.



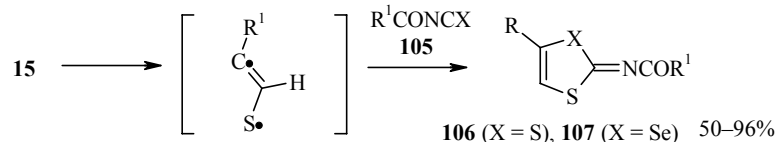
Данный подход к синтезу 1,3-дитиолов был использован также для синтеза фотополимеров. На основе винил-1,2,3-тиадиазолов, были получены линейные полимеры, которые могут под действием света с определенной длиной волны претерпевать кроссконденсацию [115, 116]. Было показано, что при облучении поли(1,2,3-тиадиазол-4(5)-ил)винилов **100** и **101** протекают разложение 1,2,3-тиадиазольных циклов и межмолекулярная циклизация в дитиольные циклы, в результате чего происходит сшивка соседних полимеров.



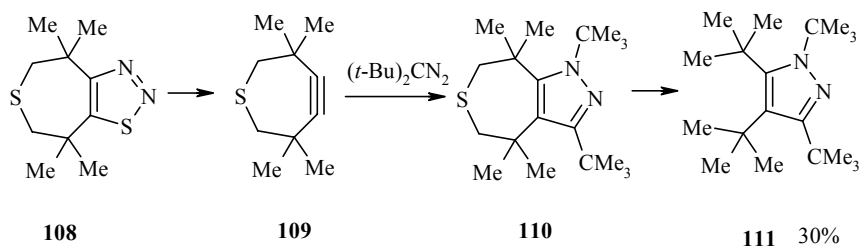
При разложении 1,2,3-тиадиазолов **1**, **36**, **59** в присутствии сероуглерода могут быть синтезированы дитиол-2-тионы **102–104** соответственно [117–120].



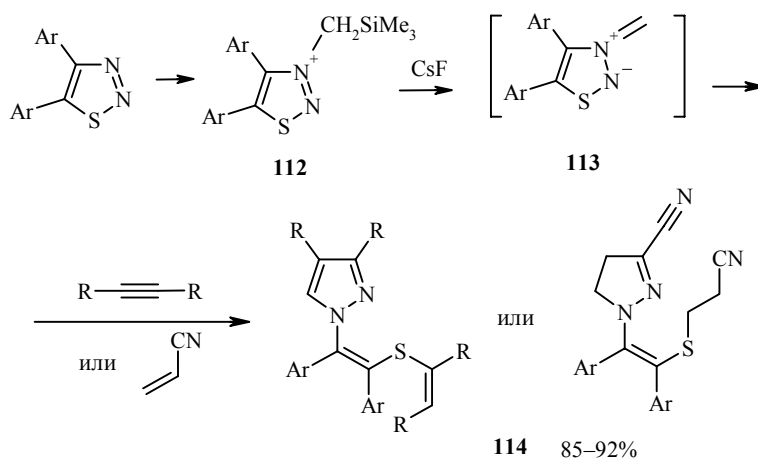
Если реакцию разложения 1,2,3-тиадиазолов **15** проводить в присутствии изотиоцианатов **105**, то в результате образуются 2-имино-дителиолы **106**. В данной трансформации также могут участвовать изоселеноцианаты, что приводит к образованию 2-иминотиоселенолов **107** [121–123].



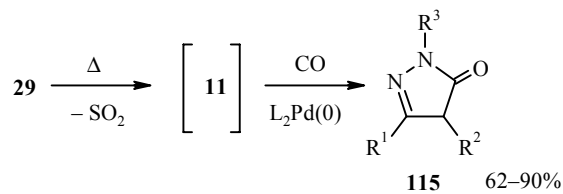
Тетра-*трет*-бутилпиразол **111** был синтезирован реакцией ди-*трет*-бутилдиазометана и циклического алкина **109**, полученного трансформацией 1,2,3-тиадиазола **108**. Реакция протекает через интермедиат **110**, который превращается в конечный продукт **111** в результате восстановительного десульфирования [124].



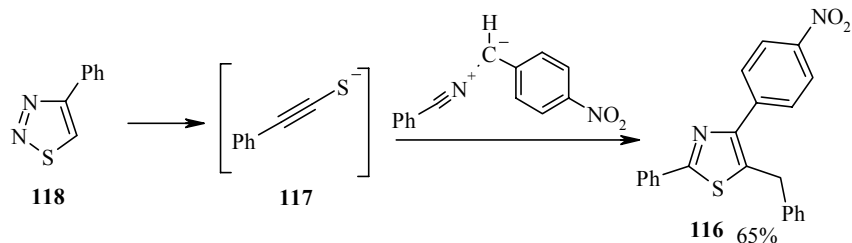
Было также обнаружено, что 3-замещенный тиадиазол **112** при обработке CsF образует диполь **113**, который при взаимодействии с алкинами и алкенами превращается в пиразолы **114** [125].



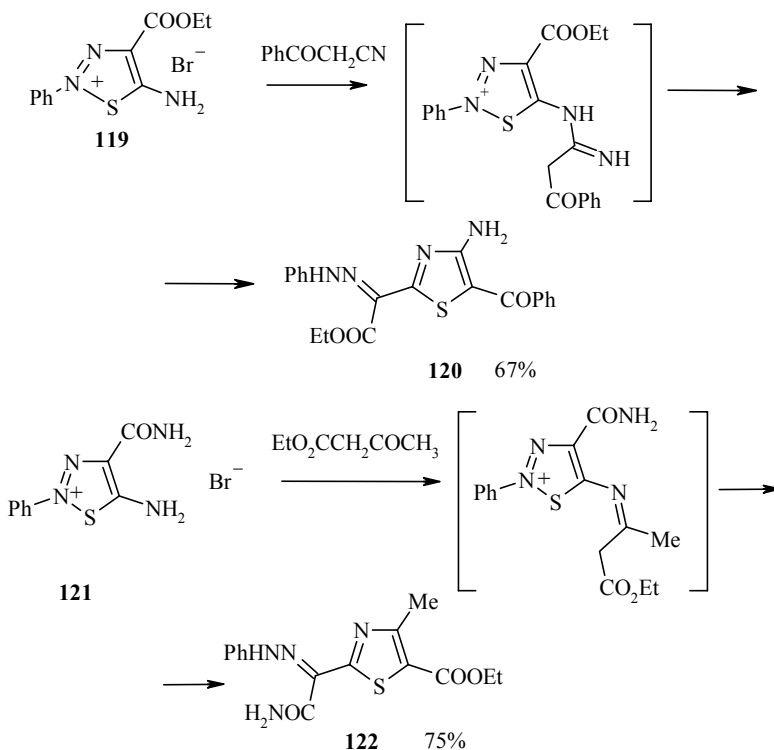
1,2-Диаза-1,3-бутадиен **11**, генерируемый при термическом разложении тиадиазолина **29**, легко вступает в хелетропную реакцию с CO [126] с образованием 2,3-пиразол-1(5H)-она **115**.



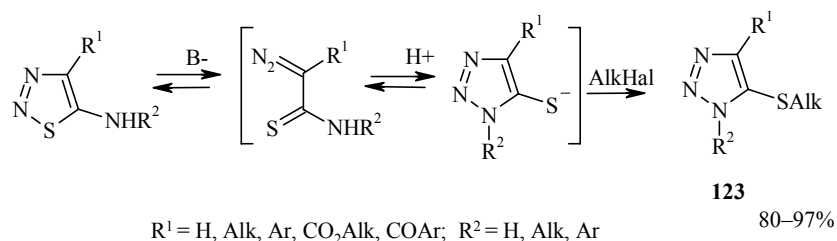
Тиазол **116** был получен реакцией циклоприсоединения 1-фенил-3-(*n*-нитрофенил)нитрилида с 2-фенилэтинилтиолатом **117**, генерированным из 1,2,3-тиадиазола **118** [127].



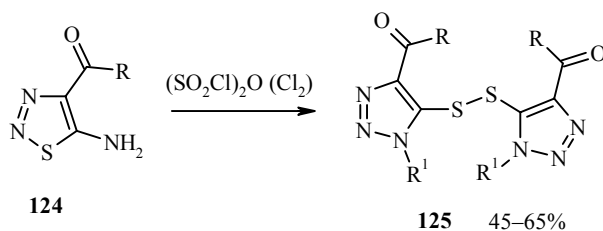
Трансформацией соли 2-фенил-1,2,3-тиадиазолия **119** под действием бензоилацетонитрила был получен 4-амино-5-бензоилтиазол **120** [128]. Также было показано, что в результате реакции соли **121** с ацетоуксусным эфиром образуется 4-метил-5-этоксикарбонилтиазол **122**.



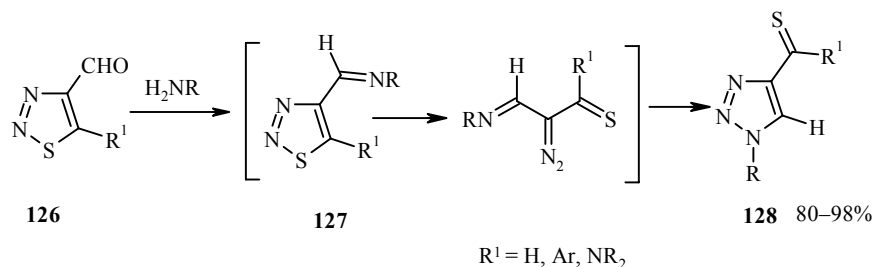
Все имеющиеся в литературе примеры перегруппировок 1,2,3-тиадиазолов в 1,2,3-триазолы можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести наиболее широко представленную в литературе перегруппировку Димрота [11, 74, 129–134]. 5-Амино-1,2,3-тиадиазолы под действием оснований, таких как NaOH, Na₂CO₃, NEt₃, алифатические амины, перегруппировываются в 5-меркапто-1,2,3-триазолы. Данное превращение является обратимым. Процесс обратной перегруппировки протекает в кислой среде. Для того, чтобы зафиксировать 1,2,3-триазольную структуру, обычно используют реакции алкилирования атома серы [132, 133]. Образующиеся алкилтиопроизводные **123** не способны претерпевать обратную перегруппировку.



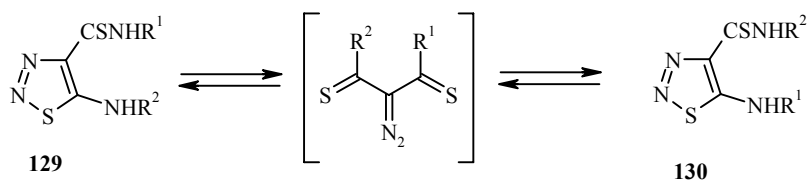
Нами [135] был обнаружен аномальный случай протекания перегруппировки Димрота 1,2,3-тиадиазолов в кислой среде. Было показано, что эфиры и амиды 5-амино-1,2,3-тиадиазол-4-карбоновой кислоты **124** под действием таких окислителей, как (SO₂Cl)₂O и Cl₂ трансформируются в бистриазолилдисульфиды **125**.



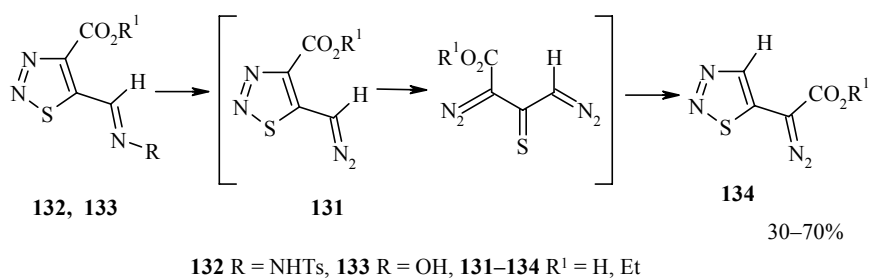
Второй подход к синтезу 1,2,3-триазолов перегруппировкой 1,2,3-тиадиазолов – это перегруппировка Корнфорта 1,2,3-тиадиазолов, содержащих в положении 4 цикла карбиминную или тиоимидолатную функцию [134, 136–140]. Образующиеся при взаимодействии 1,2,3-тиадиазол-4-карбальдегидов **126** с первичными аминами 1,2,3-тиадиазол-4-карбимины **127** перегруппировываются в 1,2,3-триазол-4-карботиоамиды **128** [141–144].



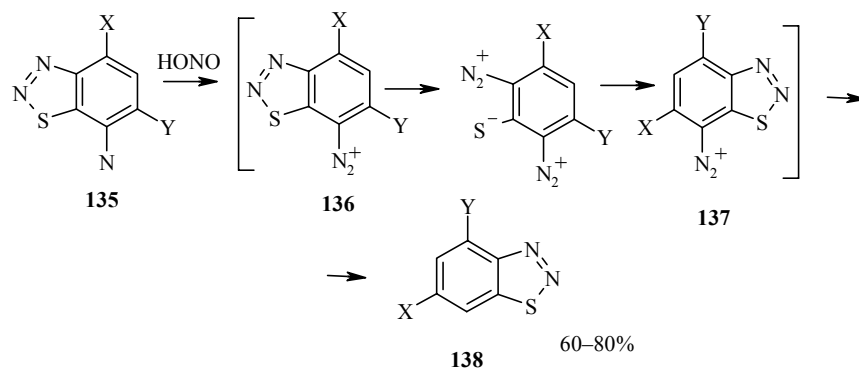
Одним из примеров протекания перегруппировки 1,2,3-тиадиазольного цикла в 1,2,3-тиадиазольный является перегруппировка Корнфорта 1,2,3-тиадиазол-4-карботиоамидов **129** [145–148]. Нами показано, что в результате перегруппировки образуются изомерные 1,2,3-тиадиазол-4-карботиоамиды **130**, отличающиеся расположением заместителей R^1 и R^2 . Данная перегруппировка является обратимой равновесной реакцией, на положение равновесия которой влияют природа заместителей и растворителя [148].



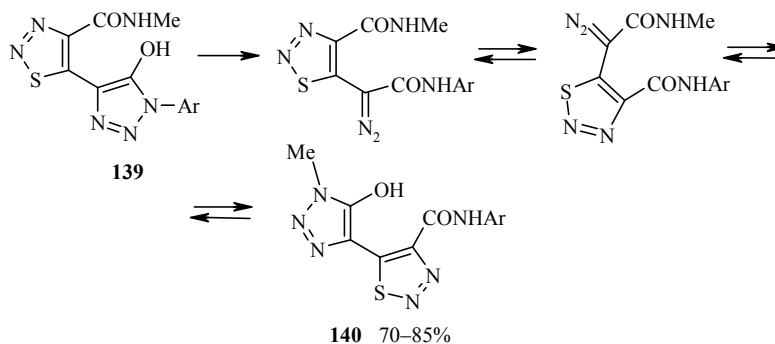
Другой пример – перегруппировка Л'Аббе. Было показано [149], что 5-диазо-1,2,3-тиадиазолы **131**, генерированные либо из гидразона **132**, либо оксима **133**, перегруппировываются с образованием более стабильного диазосоединения **134**.



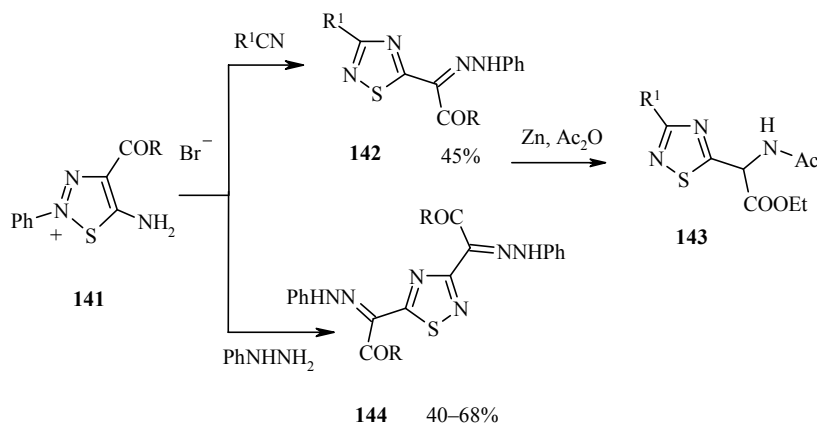
Подобная перегруппировка описана в работах [150, 151] для 1,2,3-бензотиадиазолов. Обнаружено, что при диазотировании 7-амино-1,2,3-бензотиадиазола **135** протекает перегруппировка образующегося 1,2,3-бензотиадиазол-7-диазония **136** в изомерный 1,2,3-бензотиадиазол-7-диазоний **137** с последующей потерей диазогруппы и образованием бензотиадиазола **138**.



Перегруппировка типа “домино” с участием 1,2,3-тиадиазольного и -триазольного циклов описана нами [152, 153]. Одним из этапов превращения 5-(1,2,3-триазол-4-ил)-1,2,3-тиадиазолов **139** в изомерные 5-(1,2,3-триазол-4-ил)-1,2,3-тиадиазолы **140** является перегруппировка 1,2,3-тиадиазольного цикла с участием диазогруппы в положении 5, аналогичная обнаруженной Л’Аббе.

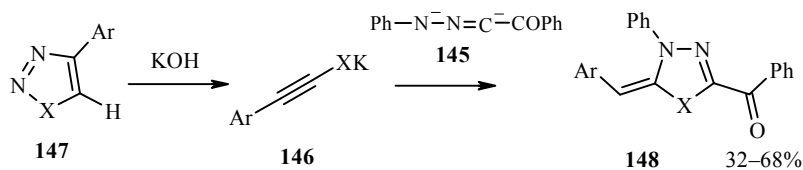


Перегруппировкой 1,2,3-тиадиазолов могут быть получены также 1,2,4-тиадиазолы. Так, реакция бромидов 5-амино-2-фенил-1,2,3-тиадиазолия **141** с нитрилами приводит к образованию 1,2,4-тиадиазолов **142** [128]. Гидразон **142** был восстановлен в аминопроизводное **143**.

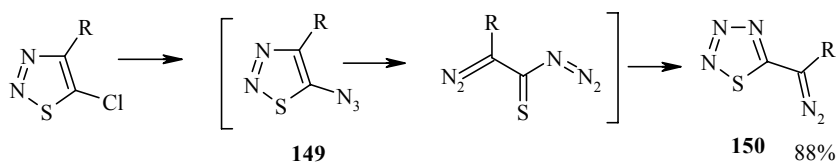


1,2,4-Тиadiaзолы **144** могут быть получены трансформацией соли **141** под действием фенилгидразина [128].

При взаимодействии нитрилимона **145** с арилацетилендиолатом калия **146**, полученным реакцией 5-арил-1,2,3-тиадиазола **147** с KOH, образуется 2-метилен-3-фенил-1,3,4-тиадиазол **148** [154].

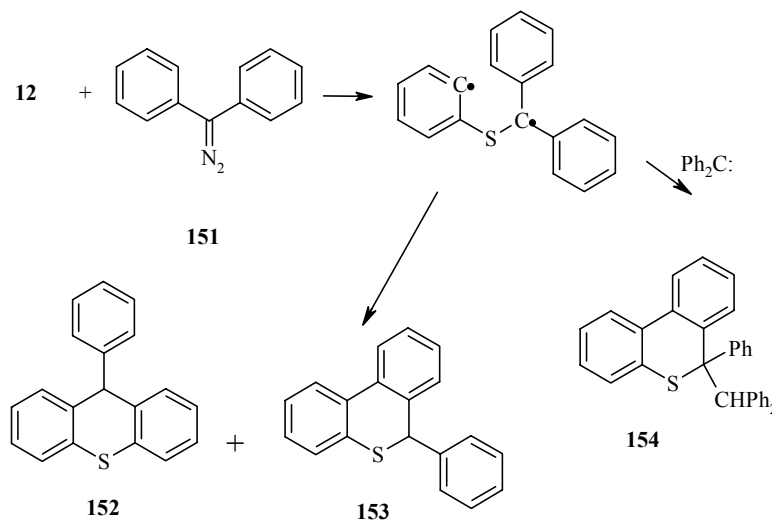


В работах [155, 156] было показано, что 5-азидо-1,2,3-тиадиазол **149** пер-регрупируется в 5-диазо-1,2,3,4-тиатриазол **150**.

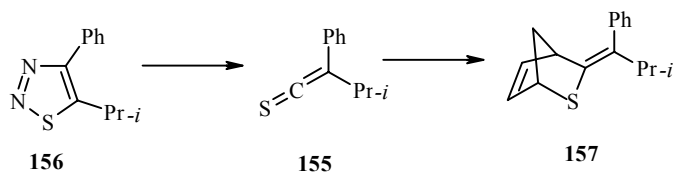


2.4. Синтез шестичленных циклов

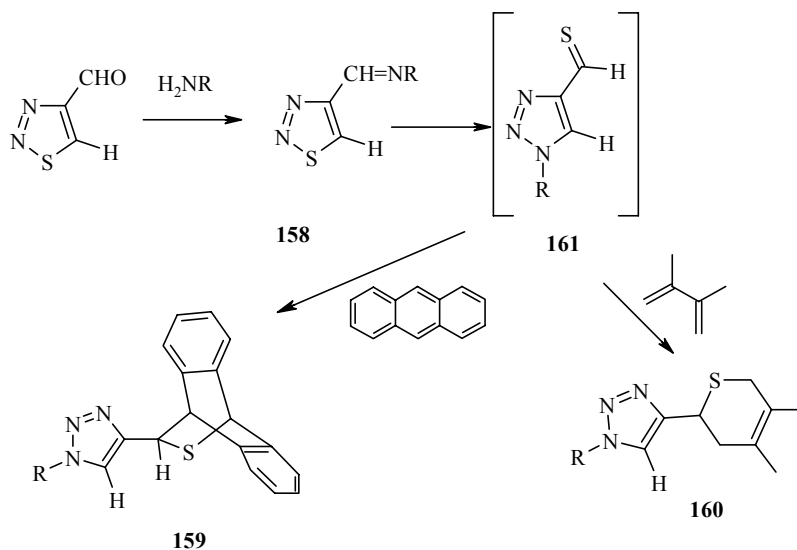
Показано, что при термическом разложении бензотиадиазола **12** в присутствии дифенилдиазометана **151** образуется смесь дибензотиопиранов **152–154** [157].



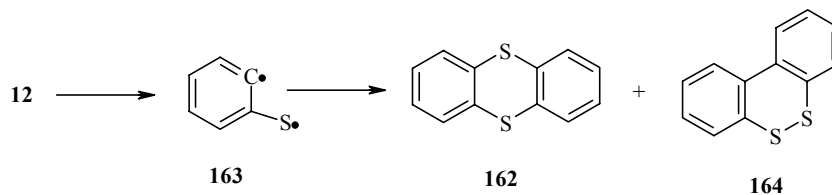
Согласно [158], тиокетен **155**, полученный пиролизом 1,2,3-тиадиазола **156**, вступает в реакцию [2+4]-циклоприсоединения с циклопентадиеном с образованием бицикла **157**, структура которого подтверждена данными РСА.



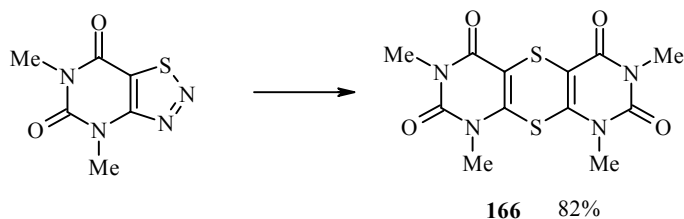
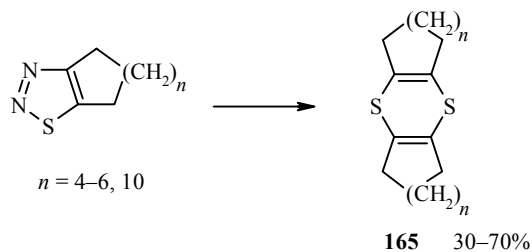
Интересный пример синтеза тиопиранового кольца из 4-формил-1,2,3-тиадиазола с сохранением фрагмента N₂ описан в работе [142]. Тиопираны **159**, **160** были получены реакцией Дильса–Альдера тиокарбальдегида **161**, генерированного перегруппировкой Корнфорта 1,2,3-тиадиазолкарбимина **158**, с антраценом или 2,3-диметилбутадиеном соответственно.



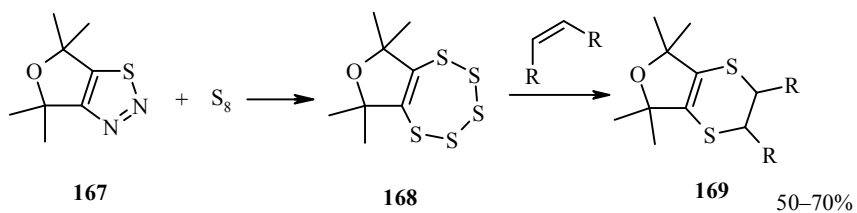
Одним из основных продуктов термолиты 1,2,3-бензотиадиазолов **12** является тиантрен **162** [59, 68–72, 84, 100, 159, 160]. Его образование объясняется димеризацией образующегося дирадикала **163**. При другом варианте димеризации образуется дибензо[1,2]дитиин **164** [68, 70–72, 100].



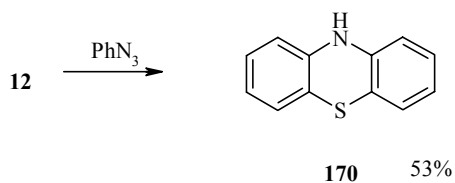
Образование 1,4-дитиинов **165**, **166** наблюдается при фотолизе 1,2,3-тиадиазолов [105, 161, 162].



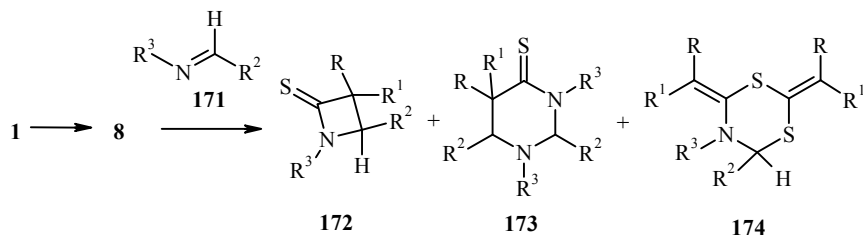
При нагревании 1,2,3-триадиазола **167** в присутствии серы образуются циклополисульфиды **168**, фотолиз которых в присутствии олефинов приводит к 1,4-дитианам **169** [163].



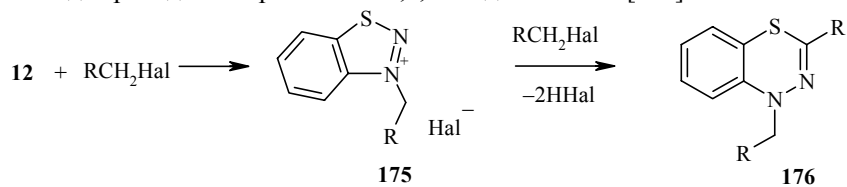
1,4-Дибензотиазин **170** был получен при термоллизе 1,2,3-бензотриадиазола **12** в присутствии фенилазида [160].



Взаимодействие тиокетена, генерированного разложением 1,2,3-триадиазола **1**, с азометинами **171** приводит к образованию β -тиолактамов **172**, пиримидинтионов **173** и 1,3,5-дитиазинов **174** [92].

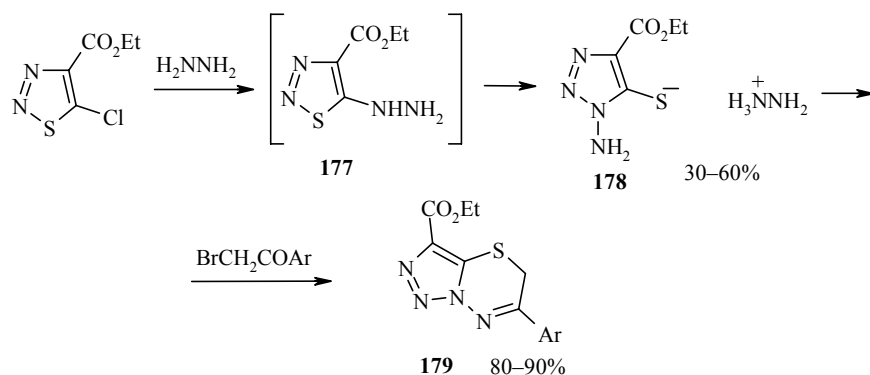


При реакции 1,2,3-бензотиадиазола **12** с алкилгалогенидами происходит алкилирование по положению 3 тиadiaзольного цикла, взаимодействие галогенида 3-алкилбензотиадиазолия **175** со второй молекулой алкилгалогенида приводит к образованию 1,3,4-тиадиазина **176** [164].

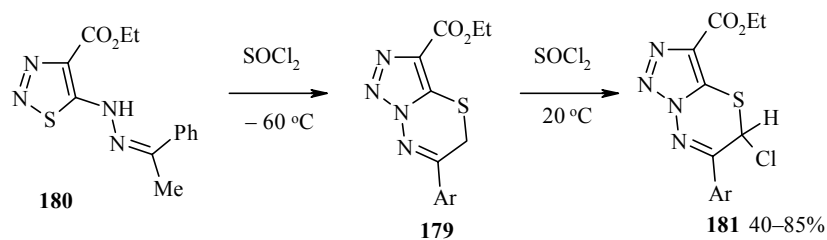


R = H, Me, Pr, C₆H₄NO₂-4, PhCO, CO₂Et

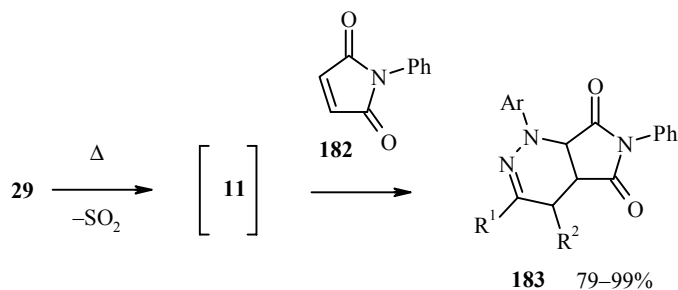
Тандем перегруппировки Димрота 5-гидразино-1,2,3-тиадиазола **177** и конденсации образующегося 1-амино-1,2,3-триазол-5-тиолата **178** с α-бромацетофенонами позволил Л'Аббе синтезировать 5Н-[1,2,3]триазоло-[5,1-*b*][1,3,4]тиадиазины **179** [73].



При изучении реакции 1,2,3-тиадиазолилгидразонов ацетофенонов **180** с хлористым тионилем нами была обнаружена их трансформация в 5-хлор-5Н-триазолотиадиазины **181** [165]. При проведении реакции при температуре -60°C удалось выделить промежуточные 1,2,3-триазолотиадиазины **179**.

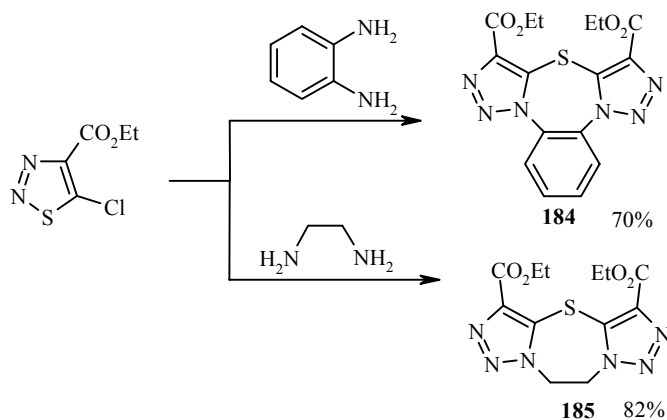


Полученный из 1,2,3-тиадиазолина **29** 1,2-дiazобутадиен **11** вступает в реакцию циклоприсоединения с диенофилом **182** с образованием конденсированного цикла **183** [56].



2.5. Синтез семичленных циклов

Пример трансформации 1,2,3-тиадиазолов, приводящей к образованию производных 1,3,6-тиадиазепина, описан нами в работах [166–167]. Было обнаружено, что взаимодействие 5-хлор-1,2,3-тиадиазола с фенилендиамином и этилендиамином приводит к бис[1,2,3]триазоло[1,5-*b*;5',1'-*f*]тиадиазепинам **184** и **185**.



Заключение

Таким образом, производные 1,2,3-тиадиазолов обладают большим синтетическим потенциалом, особенно в плане получения различных типов гетероциклических систем. Трансформации 1,2,3-тиадиазолов позволяют синтезировать трех-, четырех-, пяти-, шести-, а также семичленные гетероциклы. Реакции разложения 1,2,3-тиадиазолов представляют оригинальный подход к синтезу линейных органических соединений, таких как тиоамиды, эфиры тиокислот, тиоэфиры кислот, гидроксамовые кислоты и т. д. Эти реакции используются также для синтеза полимеров и дендримеров, обладающих интересными техническими свойствами.

Авторы благодарны Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант 02-03-96421 Урал).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. L. Wolff, *Liebigs Ann.Chem.*, **333**, 1 (1904).
2. M. Caron, *J. Org. Chem.*, **51**, 4075 (1986).
3. Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, З. В. Пушкарева, *ХГС*, 1696 (1982).
4. M. Regitz, A. Liedhegener, *Liebigs Ann.Chem.*, **710**, 118 (1967).
5. S. Bailey, J. F. Seager, Z. Rashid, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2384 (1974).
6. W. Hinz, G. Just, *Synth. Commun.*, **16**, 917 (1986).
7. V. A. Bakulev, Yu. Yu. Morzherin, A. T. Lebedev, E. F. Dankova, M. Yu. Kolobov, Yu. M. Shafran, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **102**, 493 (1993).
8. H. Pechmann, A. Nold, *Ber.*, **29**, 2588 (1896).
9. D. Martin, W. Mucke, *Liebigs Ann. Chem.*, **682**, 90 (1963).
10. W. Ried, B. Beck, *Liebigs Ann. Chem.*, **673**, 129 (1964).
11. J. Goerdeler, G. Gnad, *Chem. Ber.*, **99**, 1618 (1966).
12. C. D. Hurd, R. I. Mori, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 5359 (1955).
13. R. N. Butler, D. A. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1223 (1982).
14. P. Stanetty, M. Kremslehner, *Heterocycles*, **48**, 259 (1998).
15. Yu. Yu. Morzherin, T. V. Glukhareva, V. S. Mokrushin, A. V. Tkachev, V. A. Bakulev, *Heterocyclic Commun.*, **7**, 173 (2001).
16. M. C. Mok, D. W. S. Mok, *Physiol. Plant.*, **65**, 427 (1985).
17. H. Hatano, K. Wakamatsu, *Chemotherapy (Tokyo)*, **34**, 721 (1986).
18. V. A. Katz, O. U. Thulke, U. Conrath, *Plant Physiol.*, **117**, 1333 (1998).
19. O. Zimmer, H. Meier, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 481 (1982).
20. F. R. Kurzer, *Org. Compd. Sulphur, Selenium, Tellurium*, 417 (1977).
21. В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, *ХГС*, 1011 (1986).
22. G. L'abbe, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **99**, 281 (1990).
23. E. W. Thomas, in *Compr. Heterocycl. Chem. II*. 1996, Vol. 4, 289.
24. G. L'abbe, B. D'hooge, W. Dehaen, *Molecules*, 190 (1996).
25. W. Dehaen, M. Voets, V. A. Bakulev, in *Adv. in Nitrogen Heterocycl.* JAI Press Inc. Stamford, Connecticut, 2000, Vol. 4, 37.
26. K. H. Pannell, A. J. Mayr, D. Van Derveer, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 6186 (1983).
27. J. Mayr, K. H. Pannell, B. Carrasco-Flores, F. Cervantes-Lee, *Organometallics*, **8**, 2961 (1989).
28. P. G. Mente, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 418 (1972).
29. T. L. Gilchrist, P. G. Mente, C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2165 (1972).
30. G. N. Schrauzer, H. Kisch, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 2501 (1973).
31. M. Torres, O. P. Strausz, *Nouv. J. Chim.*, **4**, 703 (1980).
32. K. H. Pannell, A. J. Mayr, D. Van Derveer, *Organometallics*, **2**, 560 (1983).
33. K. P. Zeller, H. Meier, E. Mueller, *Liebigs Ann. Chem.*, **766**, 32 (1972).
34. H. Meier, H. Kolshorn, *Z. Naturforsch.*, **35B**, 1040 (1980).
35. A. Naghipur, K. Reszka, J. W. Lown, A. M. Sapse, *Can. J. Chem.*, **68**, 1950 (1990).
36. G. Seybold, C. Heibl, *Angew. Chem.*, **87**, 171 (1975).
37. A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 6768 (1974).
38. H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 1663 (1977).
39. R. Schulz, A. Schweig, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 59 (1979).
40. B. Bak, H. Svanholt, A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **A34**, 625 (1980).
41. A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 486 (1981).
42. M. Torres, I. Safarik, A. Clement, R. K. Gosavi, O. P. Strausz, *Can. J. Chem.*, **62**, 2777 (1984).
43. T. Jørgensen, C. Th. Pedersen, R. Flammang, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 173 (1997).
44. G. Seybold, C. Heibl, *Chem. Ber.*, **110**, 1225 (1977).
45. B. Bak, O. J. Nielsen, H. Svanholt, A. Holm, N. H. Toubro, A. Krantz, J. Laureni, *Acta Chem. Scand.*, **A33**, 161 (1979).
46. R. Raap, R. G. Micetich, *Can. J. Chem.*, **46**, 1057 (1968).
47. J. Laureni, A. Krantz, R. A. Hajdu, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7872 (1976).
48. E. Schaumann, F. F. Grabley, *Liebigs Ann. Chem.*, 1746 (1979).
49. I. Ganjian, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 2037 (1990).
50. H. Sugiyama, Y. Hayashi, H. Kawaguchi, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.*, **37**, 6773 (1998).

51. M. Voets, M. Smet, W. Dehaen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1473 (1999).
52. M. Barth, H. Buehl, H. Meier, *Chem.-Ztg.*, **101**, 452 (1977).
53. H. Buehl, H. Gugel, H. Kolshorn, H. Meier, *Synthesis*, 536 (1978).
54. V. Padmavathi, R. P. Sumathi, M. V. Reddy, D. B. Reddy, *Org. Prep. Proced. Int.*, **30**, 187 (1998).
55. E. Schaumann, J. Ehlers, W. R. Foerster, G. Adiwidjaja, *Chem. Ber.*, **112**, 1769 (1979).
56. R.K. Boeckman, Jr., Ping Ge, J. E. Reed, *Organic Lett.*, **3**, 3647 (2001). [Corrections: *Organic Lett.*, **4**, 1635 (2002)]
57. E. Schaumann, J. Ehlers, H. Mrotzek, *Liebigs Ann. Chem.*, 1734 (1979).
58. B. D. Larsen, H. Eggert, N. Harrit, A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **46**, 482 (1992).
59. H. Meier, H. Buehl, *J. Heterocycl. Chem.*, **12**, 605 (1975).
60. H. Buehl, B. Seitz, H. Meier, *Tetrahedron*, **33**, 449 (1977).
61. U. Timm, H. Buehl, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **15**, 697 (1978).
62. U. Timm, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1295 (1979).
63. R. C. White, J. Scoby, T. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.*, **20**, 2785 (1979).
64. H. Meier, G. Trickes, H. P. Braun, *Tetrahedron Lett.*, **17**, 171 (1976).
65. G. Trickes, U. Pluecken, H. Meier, *Z. Naturforsch.*, **32B**, 956 (1977).
66. G. Trickes, H. P. Braun, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.*, 1347 (1977).
67. W. Kunz, B. Jau, US Pat. 5770758; *Chem. Abstr.*, **129**, 81579 (1998).
68. L. Benati, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 590 (1972).
69. L. Benati, P. C. Montevecchi, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1276 (1974).
70. L. Benati, P. C. Montevecchi, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Org. Chem.*, **41**, 1331 (1976).
71. L. Benati, P. C. Montevecchi, G. Zanardi, *J. Org. Chem.*, **42**, 575 (1977).
72. H. Meier, U. Konnerth, S. Graw, T. Echter, *Chem. Ber.*, **117**, 107 (1984).
73. G. L'Abbe, E. Vanderstede, *J. Heterocycl. Chem.*, **26**, 1811 (1989).
74. Ю. Ю. Моржерин, Е. В. Тарасов, В. А. Бакулев, *XTC*, 554 (1994).
75. Ю. Ю. Моржерин, Т. А. Поспелова, Т. В. Глухарева, В. С. Берсенева, Ю. А. Розин, Е. В. Тарасов, В. А. Бакулев, *XTC*, 1388 (2001).
76. G. L'abbé, B. Haelterman, W. Dehaen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2203 (1994).
77. G. L'abbé, B. Haelterman, W. Dehaen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **105**, 419 (1996).
78. R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmes, D. McNaughton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 573 (1987).
79. E. Suzuki, F. Watari, *Chem. Phys. Lett.*, **168**, 1 (1990).
80. G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, R. Janoschek, *Chem. Ber.*, **124**, 2617 (1991).
81. G. Maier, J. Schrot, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.*, **124**, 2613 (1991).
82. P. Zeller, H. Meier, E. Mueller, *Tetrahedron*, **28**, 1353 (1972).
83. A. Krantz, J. Laureni, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4842 (1977).
84. T. Wooldridge, T. D. Roberts, *Tetrahedron Lett.*, **18**, 2643 (1977).
85. A. Krantz, J. Laureni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 13 (1978).
86. M. Torres, A. Clement, J. E. Bertie, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.*, **43**, 2490 (1978).
87. A. Krantz, J. Laureni, *J. Org. Chem.*, **44**, 2730 (1979).
88. M. Torres, I. Safarik, A. Clement, J. E. Bertie, O. P. Strausz, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 365 (1979).
89. U. Timm, U. Merkle, H. Meier, *Chem. Ber.*, **113**, 2519 (1980).
90. M. Torres, A. Clement, O. P. Strausz, *Z. Naturforsch.*, **38B**, 1208 (1983).
91. А. Т. Лебедев, Т. Ю. Самгина, П. А. Шарбатян, В. А. Бакулев, Е. Ф. Данкова, В. С. Петросян, *XTC*, 118 (1988).
92. E. Schaumann, J. Ehlers, F. Grabley, *Chem. Ber.*, **113**, 3010 (1980).
93. M. A. Abramov, W. Dehaen, B. D'hooge, M. L. Petrov, S. Smeets, S. Toppet, M. Voets, *Tetrahedron*, **56**, 3933 (2000).
94. B. D'hooge, S. Smeets, S. Toppet, W. Dehaen, *Chem. Commun.*, 1753 (1997).
95. М. Л. Петров, М. А. Абрамов, В. Дехаен, *ЖОрХ*, **36**, 629 (2000).
96. Л. С. Родионов, М. Л. Петров, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **14**, 2050 (1978).
97. A. Albertazzi, R. Leardini, G. F. Pedulli, A. Tundo, G. Zanardi, *J. Org. Chem.*, **49**, 4482 (1984).
98. J. Font, M. Torres, H. E. Gunning, O. P. Strausz, *J. Org. Chem.*, **43**, 2487 (1978).
99. D. Severin, O. Glinzer, U. Puttins, K. F. Torges, W. Schmidt, C. D. Czogalla, C. Beduerftig, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, **315**, 510 (1983).
100. H. Meier, S. Graw, U. Timm, T. Echter, *Nouv. J. Chim.*, **3**, 715 (1979).

101. G. L'abbe, L. Bastin, D. Vlieghe, L. Van Meervelt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 3051 (1993).
102. G. L'abbe, L. Bastin, W. Dehaen, S. Toppet, P. Delbeke, D. Vlieghe, L. Van Meervelt, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 2545 (1994).
103. A. Shafiee, I. Lalezari, *J. Heterocycl. Chem.*, **10**, 11 (1973).
104. I. Lalezari, A. Shafiee, S. Yazdany, *J. Pharm. Sci.*, **63**, 628 (1974).
105. H. Buehl, U. Timm, H. Meier, *Chem. Ber.*, **112**, 3728 (1979).
106. U. Timm, U. Pluecken, H. Petersen, H. Meier, *J. Heterocycl. Chem.*, **16**, 1303 (1979).
107. A. Shafiee, A. Ebrahimian-Tabrizi, S. Tajarodi, *J. Sci., Islamic Repub. Iran*, **1**, 289 (1990); *Chem. Abstr.*, **115**, 71490 (1991).
108. М. А. Абрамов, М. Л. Петров, *ЖОХ*, **66**, 1678 (1996).
109. E. Cerrada, J. Garrido, M. Laguna, N. Lardies, I. Romeo, *Synth. Met.*, **102**, 1709 (1999).
110. C. Rovira, J. Veciana, N. Santalo, J. Tarres, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, *J. Org. Chem.*, **59**, 3307 (1994).
111. T. K. Hansen, M. R. Bryce, J. A. K. Howard, D. S. Yufit, *J. Org. Chem.*, **59**, 5324 (1994).
112. R. Andreu, J. Garin, J. Orduna, M. Saviron, J. Cousseau, A. Gorgues, V. Morisson, T. Nozdryn, J. Becher, *Tetrahedron Lett.*, **35**, 9243 (1994).
113. R. P. Clausen, J. Becher, *Tetrahedron*, **52**, 3171 (1996).
114. H. Santalo, J. Veciana, C. Rovira, E. Molins, C. Miravittles, J. Claret, *Synth. Met.*, **42**, 2205 (1991).
115. G. A. Delzenne, U. L. Laridon, *Ind. Chim. Belg.*, **34**, 395 (1969).
116. M. Pieper, H. Meier, *Liebigs Ann. Chem.*, 1353 (1986).
117. K. Krowicki, *Pol. J. Chem.*, **52**, 2039 (1978).
118. P. Appriou, R. Guglielmetti, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 510 (1974).
119. H. K. Spencer, M. P. Cava, F. G. Yamagishi, A. F. Garito, *J. Org. Chem.*, **41**, 730 (1976).
120. G. C. Papavassiliou, S. Y. Yiannopoulos, J. S. Zambounis, *NATO ASI Ser., Ser. B.*, **168**, 305 (1987); *Chem. Abstr.*, **110**, 154192 (1989).
121. D. Paquer, R. Pou, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 120 (1976).
122. A. Shafiee, G. Fanaii, *Synthesis*, 512 (1984).
123. Н. И. Змигрович, М. Л. Петров, *ЖОрХ*, **32**, 1870 (1996).
124. W. Krebs, E. Franken, M. Mueller, H. Colberg, W. Cholcha, J. Wilken, J. Ohrenberg, R. Albrecht, E. Weiss, *Tetrahedron Lett.*, **33**, 5947 (1992).
125. R. N. Butler, M. O. Cloonan, P. McArdle, D. Cunningham, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1415 (1999).
126. R. K. Voeckman, Jr., J. E. Reed, Ping Ge, *Organic Lett.*, **3**, 3651, (2001).
127. Н. А. Терентьева, М. Л. Петров, К. А. Потехин, Ю. Т. Стручков, *ЖОХ*, **67**, 678 (1997).
128. K. Gewald, O. Calderon, U. Hain, *J. Prakt. Chem.*, **328**, 741 (1986).
129. T. Kindt-Larsen, C. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, **16**, 1800 (1962).
130. M. Uher, A. Rybar, A. Martvon, J. Lesko, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **41**, 1551 (1976).
131. M. Uher, V. Knopova, A. Martvon, *Chem. Zvesti*, **30**, 514 (1976).
132. K. Masuda, Y. Arai, M. Itoh, *Synthesis*, 470 (1979).
133. Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, Г. И. Валидуда, *ХГС*, 691 (1986).
134. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, В. Г. Карцев, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 938 (1990).
135. Ю. М. Шафран, В. А. Бакулев, В. А. Шевырин, *ХГС*, 840 (1993).
136. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, Ю. М. Шафран, *ХГС*, 1429 (1985).
137. В. А. Бакулев, Е. Ф. Данкова, В. С. Мокрушин, Е. О. Сидоров, А. Т. Лебедев, *ХГС*, 845 (1987).
138. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, М. Ю. Колобов, Г. В. Андосова, В. С. Мокрушин, *ХГС*, 827 (1989).
139. V. A. Bakulev, A. T. Lebedev, E. F. Dankova, V. S. Mokrushin, V. S. Petrosyan, *Tetrahedron*, **45**, 7329 (1989).
140. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, С. А. Талипов, Б. А. Салахутдинов, К. М. Бекетов, *ХГС*, 979 (1992).
141. G. L'abbe, E. Vanderstede, W. Dehaen, P. Delbeke, S. Toppert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 607 (1991).
142. G. L'abbe, M. Verbeke, W. Dehaen, S. Toppet, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1719 (1993).

143. Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, В. С. Мокрушин, А. В. Ткачев, В. А. Бакулев, *ХГС*, 707 (2000).
144. Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, Е. А. Савельева, Ю. А. Розин, А. В. Ткачев, В. А. Бакулев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 258 (2001).
145. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, А. Н. Гришаков, В. С. Мокрушин, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1126 (1988).
146. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, М. Ю. Колобов, В. И. Шишкина, Я. Б. Ясман, А. Т. Лебедев, *ХГС*, 1269 (1988).
147. Е. Ф. Данкова, В. А. Бакулев, Ю. Ю. Моржерин, *ХГС*, 1106 (1992).
148. Ю. Ю. Моржерин, В. А. Бакулев, Е. Ф. Данкова, В. С. Мокрушин, *ХГС*, 548 (1994).
149. G. L'abbe, J. P. Dekerk, M. A. Deketele, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 588 (1983).
150. P. Kirby, E. Haddock, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., (C)*, 2514 (1970).
151. M. Lenic, M. Merslavic, S. Polanc, B. Stanovnik, H. Stavber, D. Struna, M. Tisler, *J. Heterocycl. Chem.*, **17**, 1441 (1980).
152. V. A. Bakulev, E. V. Tarasov, Y. Morzherin, S. Toppet, W. Dehaen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **106**, 643 (1997).
153. V. A. Bakulev, E. V. Tarasov, Y. Morzherin, I. Luyten, S. Toppet, W. Dehaen, *Tetrahedron*, **54**, 8501 (1998).
154. М. Л. Петров, М. А. Терентьев, К. А. Потехин, Ю. Т. Стручков, В. Н. Чистоклетов, В. А. Галишев, А. А. Петров, *ЖОрХ*, **27**, 1573 (1991).
155. G. L'abbe, M. Deketele, E. Vanderstede, S. Toppet, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **97**, 163 (1988).
156. G. L'Abbe, M. Deketele, J. P. Dekerk, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1103 (1982).
157. L. Benati, P. C. Montevecchi, P. Spagnolo, A. Tundo, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1544 (1981).
158. G. Adiwidjaja, C. Kirsch, F. Pedersen, E. Schaumann, G. C. Schmerse, A. Senning, *Chem. Ber.*, **124**, 1485 (1991).
159. C. Montevecchi, A. Tundo, *J. Org. Chem.*, **46**, 4998 (1981).
160. L. Benati, P. Montevecchi, P. Spagnolo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 715 (1980).
161. K. Senga, M. Ichiba, S. Nishigaki, *J. Org. Chem.*, **43**, 1677 (1978).
162. A. Shafiee, M. Rezayazdi, *J. Heterocycl. Chem.*, **32**, 177 (1995).
163. W. Ando, Y. Kumamoto, N. Tokitoh, *Tetrahedron Lett.*, **28**, 4833 (1987).
164. S. Chandrasekhar, D. K. Joshi, *J. Chem. Res., Synop.*, 56 (1994).
165. Т. В. Глухарева, Ю. Ю. Моржерин, И. Н. Слепукхина, В. С. Мокрушин, А. В. Ткачев, В. А. Бакулев, *Mendeleev Commun.*, 19 (2000).
166. N. N. Volkova, E. V. Tarasov, V. A. Bakulev, W. Dehaen., *Chem. Commun.*, 2273 (1999).
167. N. N. Volkova, E. V. Tarasov, L. Van Meervelt, S. Toppet, W. Dehaen, V. A. Bakulev, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1574 (2002).

Уральский государственный технический
 университет–УПИ, Екатеринбург, 620002,
 Россия
 e-mail: morjerine@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 09.07.2002