

ХИМИЯ МАГНЕЗИЛАМИНОВ

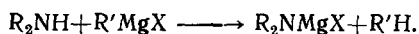
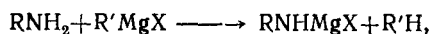
П. А. Петюнин

ОГЛАВЛЕНИЕ

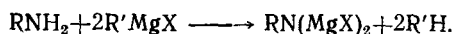
Введение	194
1. Реакции с галоидопроизводными	195
2. Реакции с нитрилами	197
3. Реакции с альдегидами, кетонами и хинонами	198
4. Карбоксилирование	199
5. Реакции с галоидангидридами, ангидридами, сложными эфирами и лактонами	200
6. Реакции конденсации	203
7. Применение магнезиламинов для получения гетероциклов	204
8. Другие реакции	207

ВВЕДЕНИЕ

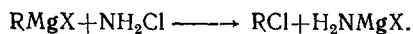
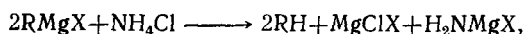
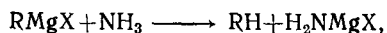
Магнезиламины являются производными азотистых соединений, у которых при азоте содержится субгалоидный магний (MgX). Впервые они были получены Менье¹ в 1903 г. при взаимодействии первичных и вторичных аминов с магнийорганическими соединениями:



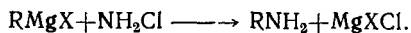
В первичных аминах на субгалоидный магний могут замещаться оба атома водорода с образованием димагнезиламинов²:



Незамещенный магнезиламин может быть получен при взаимодействии магнийорганических соединений с аммиаком, хлористым аммонием³ и хлорамином^{4,5}:

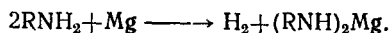


В последнем случае также могут получаться первичные амины:



На направление реакции большое влияние оказывает природа галогена в $RMgX$: хлорпроизводные способствуют образованию аминов, а йодпроизводные — магнезиламина.

Наряду со смешанными магнезиламинами известны симметричные, которые получают при взаимодействии аминов с активированным магнием^{6,7}:



Однако они не получили широкого применения.

В настоящее время химия магнизиламинов развивается в направлении расширения области применения их в органическом синтезе и вовлечения в круг исследований новых азотистых соединений. Сейчас уже известно около 100 различных магнизиламинов и это число продолжает непрерывно расти. По своей реакционной способности они напоминают магниорганические соединения и подобно последним находят широкое применение в органическом синтезе.

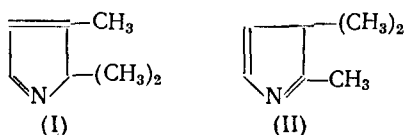
Магнизиламины обладают большей нуклеофильностью, чем амины, поэтому реакции с ними протекают в более мягких условиях, и при их помощи могут быть получены такие вещества, которые не получаются при применении свободных аминов.

Особое место магнизиламины занимают в химии некоторых гетероциклов (пиррол, индол), где при их помощи осуществляется синтез алкилзамещенных, альдегидов, кетонов, кислот, сложных эфиров. Магнизиламины нашли применение для получения некоторых 3,4,5- и 6-членных гетероциклических систем, алкалоидов, витамина А, анестетиков. Они оказались превосходными катализаторами для кетольной конденсации кетонов.

В настоящее время назрела необходимость обобщения имеющихся в литературе данных по химии магнизиламинов.

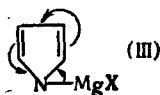
1. РЕАКЦИИ С ГАЛОИДОПРОИЗВОДНЫМИ

Магнизиламины с галоидопроизводными дают продукты различной степени замещения. Так, йодистый метил с бромистым пиррилмагнием дает 2,2,3-триметил-2-пирроленин (I) и 2,3,3-триметил-3-пирроленин (II) ⁸:



Смесь моноэтил- и диэтилпирролов образуется при взаимодействии бромистого пиррилмагния с галоидэтилом ^{9, 10}. Галоидный пиррилмагнии, как правило, дает С-производные и только в некоторых случаях могут быть выделены N-производные. В связи с этим строение его было предметом оживленного обсуждения ^{9, 11-14}.

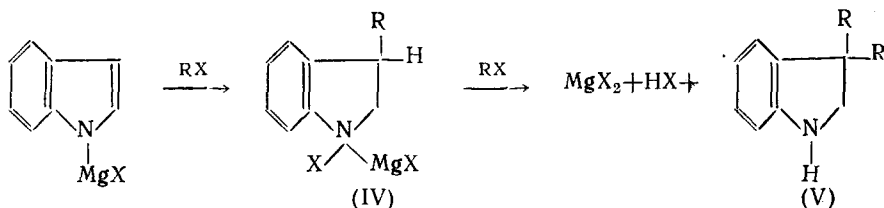
В настоящее время можно считать установленным, что галоидный пиррилмагнии имеет связь Mg—N. Это подтверждается опытами по определению активного атома водорода в пирроле ¹⁵, а также неспособностью N-метилпиррола образовывать настоящий реактив Гриньяра ¹⁶. В свете представлений Несмеянова ¹⁷, галоидпиррилмагнии можно отнести к веществам с двойственной реакционной способностью и его строение выразить формулой (III):



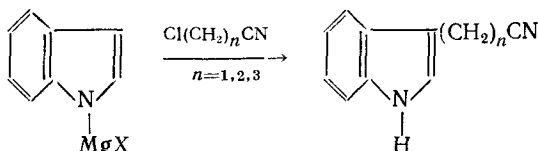
Бромистый имидазолилмагнии с йодистыми метилом и этилом дает 1,2-диметил- и 1,2-диэтилимидазолы ¹⁸.

С образованием индивидуальных продуктов замещения протекает реакция с галоидным индолилмагнием; при этом получают 3-алкилпроизводные индола ¹⁹.

Майма и Гашино ²⁰ предложили для своей реакции радикальный механизм. Позднее Гашино ²¹ остановился на схеме сопряженного присоединения галоидалкила к пиррольному ядру индола:

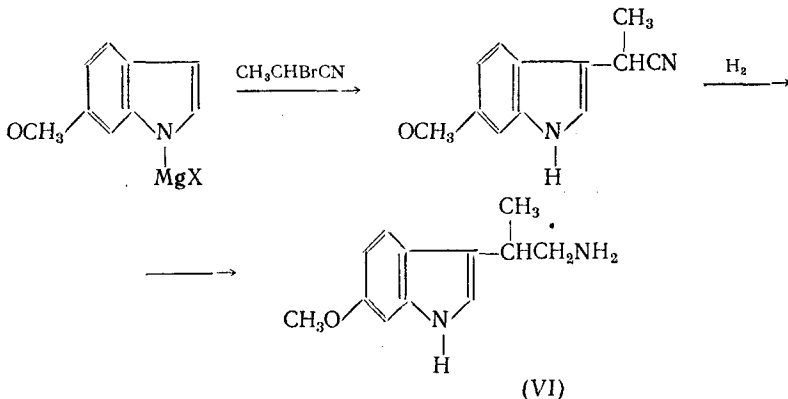


Кроме 3,3-диалкилиндоленина (V) могут образоваться 3-алкилпроизводные индола; последние получают при гидролизе (IV). Для синтеза биологически активных соединений большое значение приобрела реакция между галоиднитрилами и галоидиндолилмагнием²²⁻²⁵:

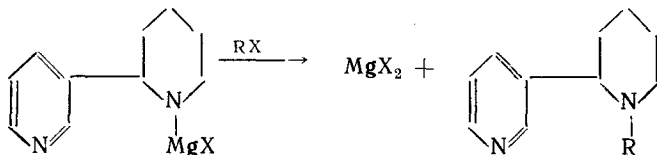


При омылении образовавшихся цианидов получают β -индолилкарбоновые кислоты — растительные ростовые вещества.

Согласно патенту²⁶ 2-(6'-метоксиндолил-3')-1-пропиламин (VI), являющийся полупродуктом в синтезе физиологически активных веществ типа резерпина, получают по уравнению:

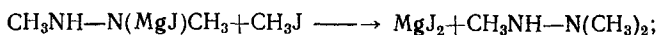


Орехов и Норкина²⁷ успешно использовали реакцию между йодистым анабазилмагнием и галоидалкилами для синтеза N-алкилзамещенных анабазина (выход 50—60 %):

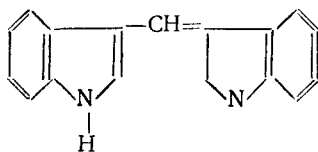


где $R = CH_3$; C_2H_5 ; $CH_2=CH-CH_2$; $C_6H_5CH_2$.

На основе магнизиламинов разработаны способы получения триметилгидразина (выход 25 %) ²⁸ и азинов кетонов (выход 57 %) ²⁹:

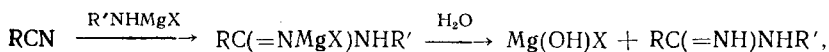


По сложной схеме протекает реакция между бромистым индолил-магнием и четыреххлористым углеродом с образованием 3-индолил-3'-псевдоиндолиденметана ³⁰:



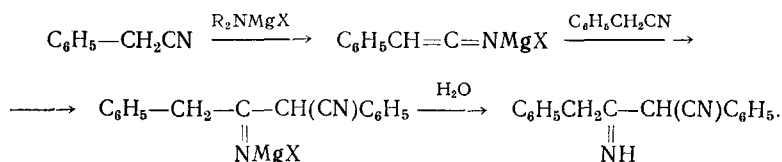
2. РЕАКЦИИ С НИТРИЛАМИ

Продуктом взаимодействия магнизиламинов с нитрилами являются амидины (выход 24—58%) ³¹:

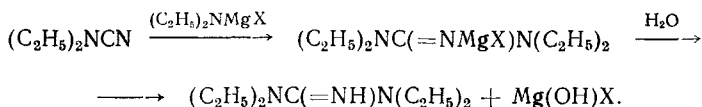


где R = *n*-C₄H₉; C₆H₅; *p*-CH₃OC₆H₄; R' = H; CH₃; C₆H₅; C₆H₅CH₂.

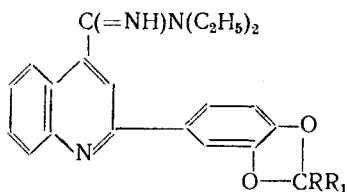
Дифенилброммагнезиламин, вероятно, по причинам пространственных затруднений не вступает в реакцию с бензонитрилом, а цианистый бензил вместо соответствующего амида дает α-циан-β-имино-α, γ-дифенилпропан с выходом 81%:



В тех же условиях диэтилцианамид с 58%-ным выходом образует производное гуанидина:



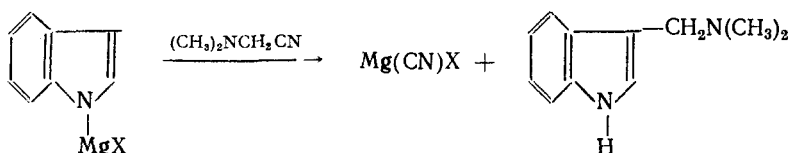
Лузинки, Цацас и Делаби ³² использовали реакцию между диэтилброммагнезиламином и нитрилами замещенной 2-фенилхинолинкарбоновой-4 кислоты для синтеза фармакологически активных N, N-диэтиламинидинов 2-(3',4'-диалкилметилendioксифенил)-хиналинкарбоновых-4 кислот (выход 52—97%).



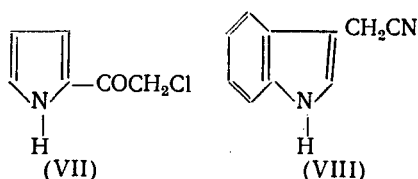
R и R₁ = CH₃; R = CH₃, R' = C₂H₅;
R и R₁ = C₂H₅; R и R₁ = *n*-C₃H₇;

R + R₁ = (CH₂)₅; RR₁C $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ = H₂.

Некоторые нитрилы, подобно галоидалкилам, вступают в реакцию обмена. Так, при взаимодействии галоидиндолилмагния с диметиламиноацетонитрилом был синтезирован с 40%-ным выходом алкалоид гармин³³:

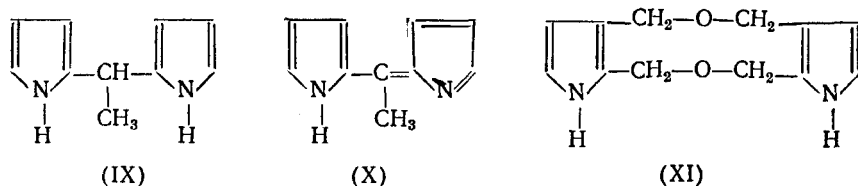


Интересно отметить, что хлорацетонитрил по-разному ведет себя с галоидными пиррилмагнием и индолилмагнием: с первым он дает 2-хлорацетилпиррол (VII)³⁴, а со вторым — 3-индолилацетонитрил (VIII)²³:

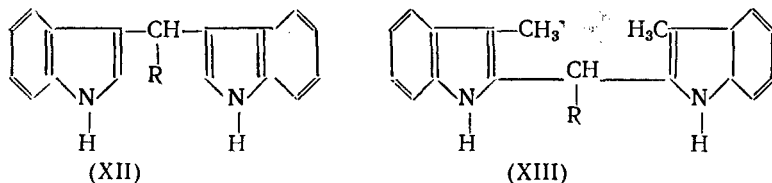


3. РЕАКЦИИ С АЛЬДЕГИДАМИ, КЕТОНАМИ И ХИНОНАМИ

Реакция альдегидов и кетонов изучалась главным образом с галоид-магнезиламинами гетероциклического ряда. Было установлено, что галоидпиррилмагний с уксусным альдегидом образует два продукта: 2,2'-этилидендипиррол (IX) и 2-[1-(2-пиррил)этилиден]-пирролеинин (X)^{35,36}; с формальдегидом образуется циклический диэфир 2,3-пиррол-лиметанола (XI)³⁷:

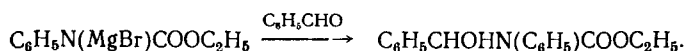


При реакциях с галоидным индолилмагнием более отчетливо выражена способность к замещению кислорода альдегидной группы двумя индолильными радикалами. В результате получают 3,3'-алкилиден- или 3,3'-арилидендииндолы (XII) (выход до 60%)³⁸⁻⁴⁰; при занятии β-положения образуются 2,2'-арилиден-бис-(3-метилиндол) (XIII)³⁸⁻⁴⁰:



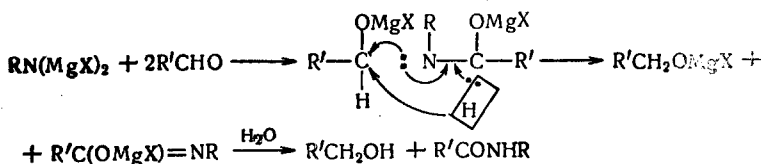
Магнезиламин (NH_2MgX) с бензальдегидом дает гидробензамид⁴¹ бензоат аммония³, а N,N'-бис-(йодмагний) гидразобензол — дибензоил-гидразобензол⁴¹.

Магниевое производное фенилуретана с бензальдегидом дает фенил- α -оксibenзилуретан ⁴²:



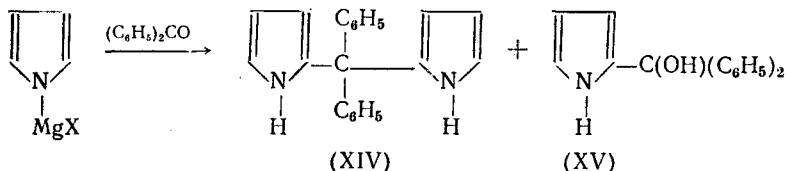
В отличие от мономгнизиламинов, димгнизиламины с ароматическими альдегидами реагируют в отношении 1:2 с образованием аридов кислот и спиртов ⁴³. Наиболее высокие выходы продуктов реакции (50—90%) получаются при проведении опытов в среде пиридина или диоксана ⁴⁴.

Реакция имеет окислительно-восстановительный характер и, по-видимому, протекает по следующей схеме ⁴⁵:



В 1958 г. была изучена роль пространственных препятствий в этой реакции ⁴⁶.

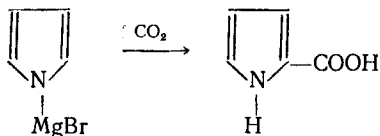
Челинцев, Тронов и Терентьев ⁴⁷ показали, что в кетонах карбонильный кислород может замещаться двумя радикалами с образованием углеводородов (XIV) или присоединять одну молекулу магнизиламина с образованием соответствующего карбинола (XV):



Описано взаимодействие различных кетонов и магнизиламинов ^{39, 47—49}, а также реакция магнизиламинов с антрахиноном и фенантренином ^{50, 51}.

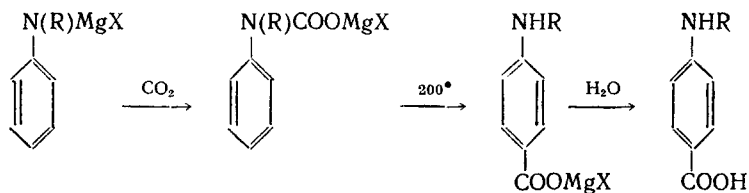
4. КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ

Магнизиламины с угольным ангидридом образуют карбоновые кислоты. В гетероциклическом ряду эта реакция имеет значение как метод синтеза соответствующих кислот. Так, бромистый пиррилмагний и его производные, у которых хотя бы одно α -место было свободно, дают α -пирролкарбоновые кислоты ^{52—55}:

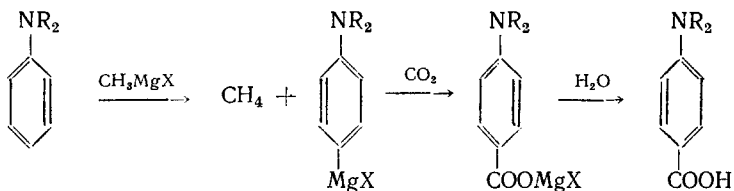


Карбоксильная группа вступает в β -положение, если оба α -положения заняты радикалами ^{56, 57}, или в случае проведения реакции карбоксилирования при 250—270° ³⁹. Галоидный индолилмагний дает 3-индолилкарбоновую кислоту ^{39, 53}, а при занятии β -положения, -1- и 2-индолилкарбоновые кислоты ⁵³.

Губен и сотрудники⁵⁸⁻⁶⁰ предложили способ получения ароматических аминокислот (выход 50%):



Синтез *p*-диалкиламинобензойных кислот осуществляется по схеме⁵⁹:



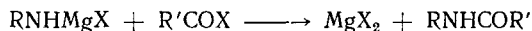
В случае первичных ароматических аминов кислоты не образуются, так как вместо перегруппировки карбаминат претерпевает превращение в диарилмочевину⁵⁸:



Описано карбоксилирование дифенилйодмагнезиламина⁶¹, *N,N'*-бис(йодмагний) гидразобензола⁴¹ и арилидов магния^{6,7}.

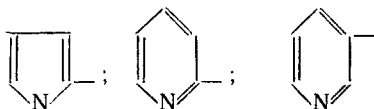
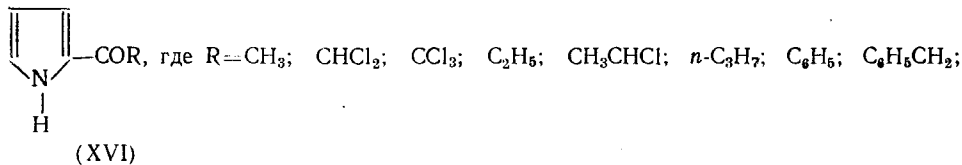
5. РЕАКЦИИ С ГАЛОИДАНГИДРИДАМИ, АНГИДРИДАМИ, СЛОЖНЫМИ ЭФИРАМИ И ЛАКТОНАМИ

Магнезиламины с галоидангидридами кислот реагируют в эквимолекулярных отношениях с образованием амидов кислот:



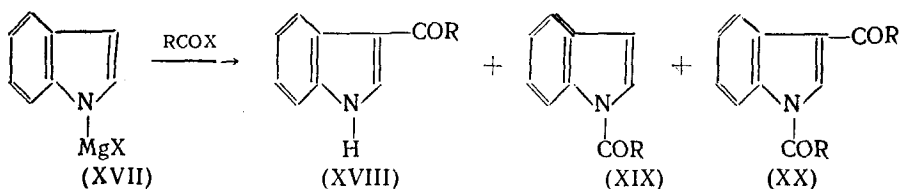
С хлористым бензоилом йодмагнезиламин дает бензамид³, *N,N*-бис(галоидмагний) анилин — дибензоиланилин², *N,N'*-бис(галоидмагний) гидразобензол — *N,N'*-дибензоилгидразобензол⁴¹, а броммагнезилуретан — бензоилуретан⁶².

Магнезиламы, полученные из гетероциклов со вторичным азотом в цикле, с галоидацилами дают кетоны или *N*-ацильные производные. Для некоторых гетероциклов (пиррол, индол) эта реакция по существу является основным методом получения кетонов. Так, галоидный пиррилмагний с галоидацилами дает α -алкил(арил)пиррилкетоны (XVI) с выходом до 80%⁶³⁻⁶⁸:



Гомологи галоидпиррилмагния реагируют таким образом, что ацильный радикал становится в α -положение, а при занятости α, α' -положений — в β -положение^{69, 70}.

Галоидиндолилмагниий (XVII) дает 3-ацилпроизводные (XVIII) и в незначительном количестве N-ацил- (XIX) — и 1,3-диацилпроизводные (XX)⁷¹:

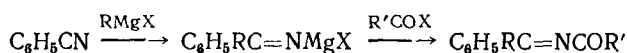


Количество (XIX) увеличивается с понижением температуры. При наличии заместителя в β -положении (XVII) ацильная группа вступает в α -положение⁷².

Галоидные пиррилмагниий и индолилмагниий с галоидангидридами дикарбоновых кислот образуют diketоны^{73–75}, а с хлорангидридами моноэтиловых эфиров дикарбоновых кислот — эфиры кетоникислот^{70, 76–80}.

Галоидный имидазоллилмагниий с галоидацилами дает алкил-2-имидазолкетоны⁸¹, N-ацильные производные образуются при взаимодействии галоидангидридов с магнизиламинами, полученными из пиразола^{78, 82, 83}, бензимидазола⁸⁴, карбазола^{61, 85} и фентиазина⁸⁶.

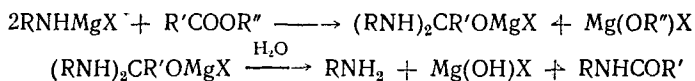
При взаимодействии галоидацилов с галоидмагниевыми производными кетиминов — промежуточными продуктами реакции между нитрилами и магниорганическими соединениями — были выделены N-ацильные производные кетиминов⁸⁷:



где R = C₂H₅; *i*-C₄H₉; R' = CH₃; *n*-C₃H₇; *i*-C₄H₉; C₆H₅.

Ангидриды кислот реагируют аналогично галоидацилам^{88, 89}.

Реакцию магнизиламинов со сложными эфирами впервые изучал Бодру^{90, 91}. Механизм ее выражается следующей схемой:



Как видно из схемы, только половина взятого количества амина превращается в амид, а вторая половина не реагирует.

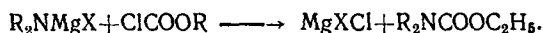
По мнению Бассетт и Томас⁹², реакция протекает в эквимолекулярных отношениях с образованием комплекса (XXI):



Роль второй молекулы магнизиламина сводится к тому, что она разлагает комплекс (XXI) и тем самым способствует наибольшему выходу продукта реакции.

В дальнейшем реакция Бодру была распространена на эфиры галоидо-^{93, 94}, феноло-⁹⁵ и оксикислот⁹⁶; а также дикарбоновых кислот⁹¹.

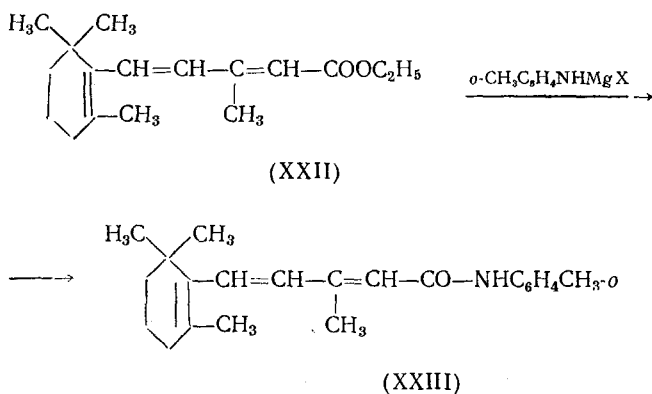
Эфиры хлоругольной кислоты образуют эфиры карбаминовой кислоты⁶¹:



Исключительно важное значение эта реакция имеет в гетероциклическом ряду, так как она приводит к образованию эфиров соответствующих карбоновых кислот с выходом 70—80%. Многочисленные примеры этой реакции приводятся в монографии⁹⁷.

Эфиры карбаминовой кислоты также получают при взаимодействии магнизиламинов с эфирами угольной кислоты¹³.

Реакция Бодру приобрела большое значение для синтеза природных полиенов (витамина А). Кун и Морис⁹⁸ применили эту реакцию для превращения эфира β -ионилиденуксусной кислоты (XXII) в соответствующий толуидид (XXIII), а из последнего, по способу Брауна и Рудольфа⁹⁹, был получен β -ионилиденацетальдегид — исходное вещество для синтеза витамина А:



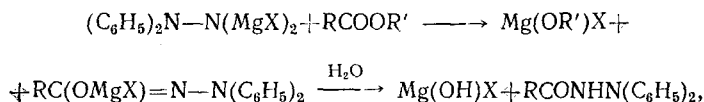
Хорошие результаты также были получены при синтезе некоторых местных анестетиков^{100, 101}.

Димagneзиламины со сложными эфирами реагируют в эквимолекулярных отношениях, благодаря чему обеспечивается наиболее полное использование амина и выход арилидов возрастает в два раза²:



В дальнейшем эта реакция была применена для получения арилидов 9-оксифлюорен-9-карбоновой¹⁰², миндальной¹⁰³, антраниловой¹⁰⁴ и N-замещенных антраниловых кислот¹⁰⁵.

Бердинский и Митянин¹⁰⁶ разработали способ получения несимметричных дифенилгидразидов карбоновых кислот, действуя N,N-бис-(броммагний)дифенилгидразином на сложные эфиры (выход 70—94%):

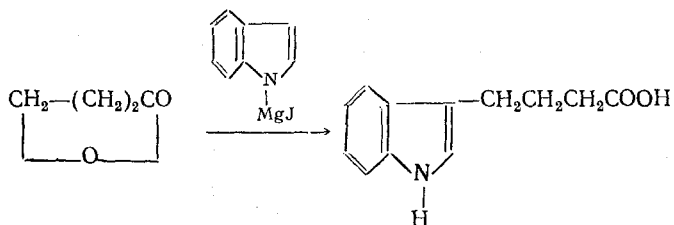


где R = CH₃, n-C₃H₇; C₆H₅; C₆H₅CH = CH. o-HOC₆H₄.

Реакцию магнизиламинов со сложными эфирами в гетероциклическом ряду впервые изучали Челинцев и Терентьев¹². Они установили, что реакция идет в эквимолекулярных отношениях с образованием альдегидов и кетонов: альдегиды получают при взаимодействии с муравьиным эфиром (выход 28%)¹⁰⁷, а кетоны — с эфирами других кислот (выход 50—60%)¹⁰⁸. Наряду с этим могут получаться N-ацильные производные; образованию последних благоприятствует низкая температура реакции.

Путохин¹⁰⁹ подробно изучил влияние температуры на направленность реакции между галоидиндолилмагнием и сложными эфирами, а также обсудил механизм указанной реакции.

Из лактонов в реакцию был взят только бутиролактон¹¹⁰. При взаимодействии последнего с галоидиндолилмагнием образуется γ -(3-индолил)-масляная кислота:

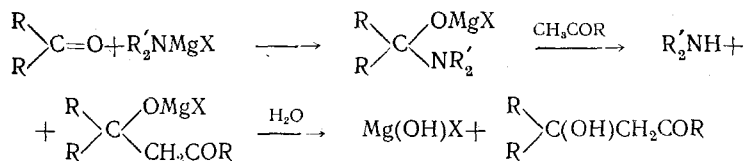


6. РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ

а. *Кетольная конденсация.* Галоидмагнизиламины оказались превосходными конденсирующими средствами для кетольной конденсации кетонов. Благодаря галоидмагнизиламинам в кетольную конденсацию были введены пинаколины, а также кетоны ароматического и ациклического рядов, которые в указанную конденсацию вступали с большим трудом или даже давали отрицательный результат¹¹¹⁻¹¹³.

В качестве конденсирующих средств могут быть использованы галоидмагнизиламины, полученные из первичных и вторичных ароматических аминов. Жирные же амины оказались менее пригодными, так как при их применении выходы кетонов снижаются с 70—80 до 10%¹¹⁴.

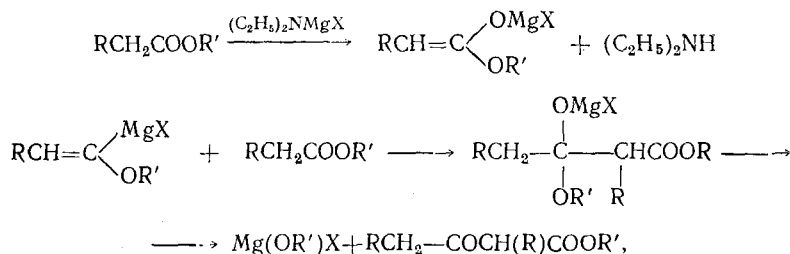
Реакция протекает по следующей схеме:



Реакция была проведена как между одноименными, так и разноименными кетонами¹¹¹⁻¹¹⁷.

Челинцев и Патарая¹¹⁷ установили, что в зависимости от легкости отщепления гидроксильной группы наряду с кетонами могут получаться также непредельные кетоны.

б. *Сложноэфирная конденсация.* Гаузер и Валькер¹¹⁸ нашли, что галоидмагнизиламины могут катализировать сложноэфирную конденсацию. Реакция протекает быстро и с высоким выходом эфиров β -кетонкислот (до 75%). Наилучшим реагентом для этой цели оказался диэтилброммагнизиламин. Авторы приводят следующую схему реакции:

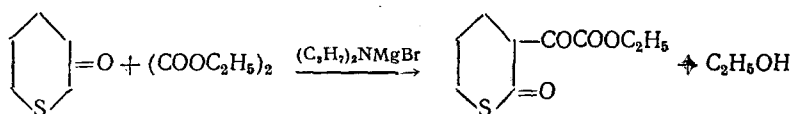


где R=H; CH₃; CH₃CH₂; C₆H₅; R'=C₂H₅; C₆H₅CH₂.

Хорошие результаты также получаются и при проведении смешанной сложноэфирной конденсации.

Недостатком метода является то, что наряду со сложно-эфирной конденсацией может протекать конкурирующая с ней реакция образования амидов. Так, например, в случае эфиров изомасляной и изовалериановой кислот вместо эфиров β -кетокислот были получены амиды исходных кислот.

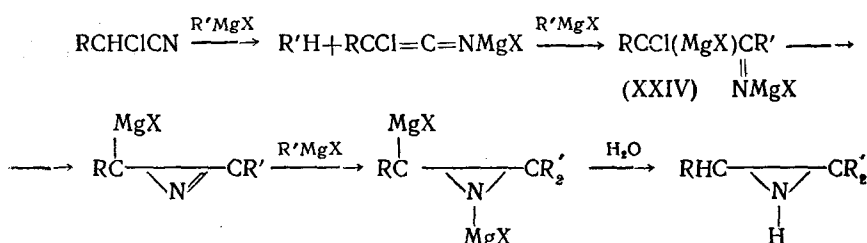
В 1958 г. Корте и Бюхель¹¹⁹ успешно применили бромистый диизо-пропилмагнезиламин в реакции конденсации δ -тиовалеролактона со щавелевым эфиром — α -этоксалил- δ -тиовалеролактон был получен с выходом 74%:



Таким образом, галоидмагнезиламины оказались весьма активным конденсирующим средством.

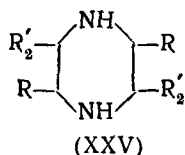
7. ПРИМЕНЕНИЕ МАГНЕЗИЛАМИНОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛОВ

Магнезиламины нашли применение в синтезе гетероциклических соединений. Так, производные этиленимина получают при взаимодействии магнийорганических соединений с α -хлорнитрилами^{120, 121}:

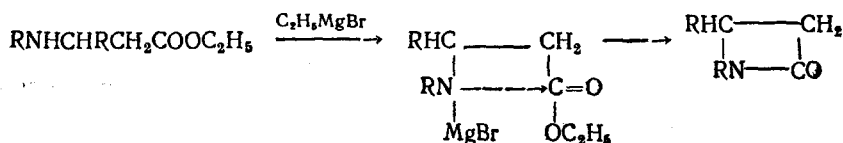


где R и R' = C₂H₅; R = C₃H₇; R' = C₂H₅; R = изо-C₄H₉; R' = C₂H₅.

Этилениминное кольцо замыкается в результате отщепления галоидного магния от галоидмагнезиального производного кетимина (XXIV). Наряду с этилениминным производным образуется продукт димеризации — производные пиперазина (XXV):

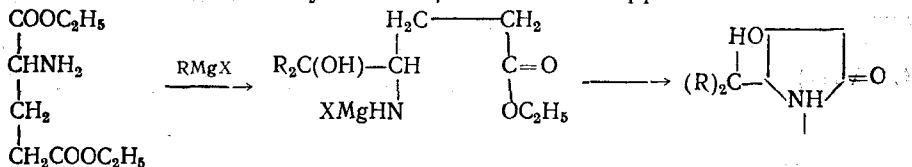


На основе циклизации сложных эфиров β -аминокислот разработан удобный способ получения β -лактамов^{122, 123}. Реакция протекает через стадию образования N-броммагний эфира, благодаря чему повышается электронная плотность азота и облегчается замыкание β -лактамного кольца:



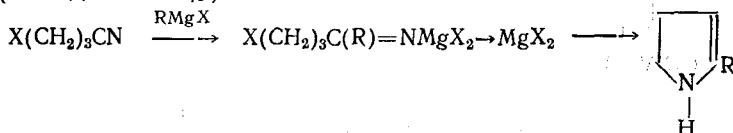
Этот метод получил дальнейшее развитие в связи с исследованиями в области синтеза пенициллина и был использован для получения ряда азетидинов, структурно сходных с пенициллином¹²⁴. Недостатком метода является то, что наряду с β -лактамной циклизацией протекает межмолекулярное взаимодействие с образованием линейных амидов. В особенности это наблюдается при проведении опытов с незамещенными эфирами β -аминокислот. Так, незамещенный ацетидинон-2 получается всего с 0,76%-ным выходом¹²⁵.

Этиловый эфир глутаминовой кислоты под действием магниорганических соединений циклизуется в производные пирролидона¹²⁶:



где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_2H_5 ; $n\text{-C}_4\text{H}_9$; C_6H_5 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

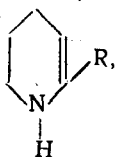
γ -Галонитрилы были использованы для синтеза производных пирролина (выход 41—69%)^{127—132}:



где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; C_6H_{11} ; C_6H_5 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$; $o(m)(p)\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

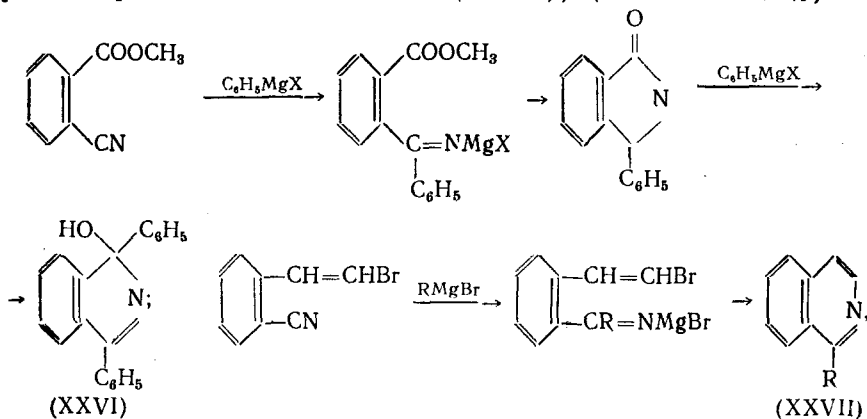
С небольшим выходом (11%) пирролины получают при действии магниорганических соединений на γ -феноксипутиронитрил¹³¹.

Аналогично из δ -хлорвалеронитрила легко образуются α -замещенные тетрагидропиридина (выход 22—66%)¹³³:



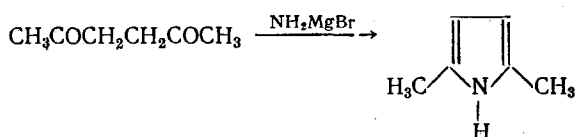
где $\text{R} = n\text{-C}_4\text{H}_9$; C_6H_{11} ; C_6H_5 ; $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$.

Во всех приведенных случаях реакции идут через стадию образования магнизиламинов. Магнизиламины играют роль промежуточных продуктов при превращениях метилового эфира o -цианбензойной кислоты в 1-окси-1,3-дифенилизондол (XXVI) (выход 90%)¹³⁴ и o -циан- ω -бромстирола в производные изохинолина (XXVII) (выход 4—15,5%)¹³⁵:



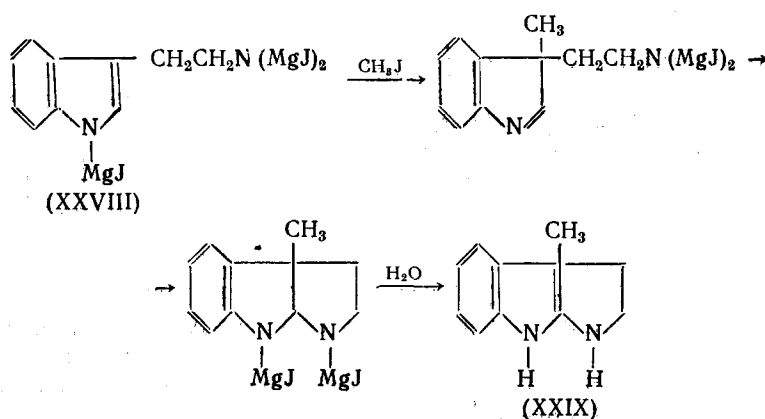
где $\text{R} = \text{CH}_3$; C_6H_5 ; $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$.

Оддо и Кильдераро³ нашли, что магнизиламин с ацетонилацетоном дает диметилпиррол:

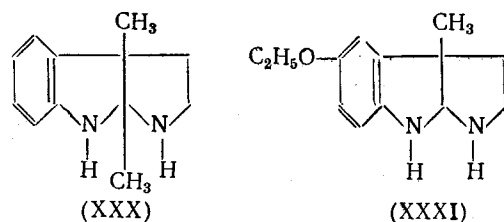


В ряду производных индола магнизиламины были применены для получения трициклических систем.

Гошино и Тамура²³ из тримагнезиального производного триптамина (XXVIII) и йодистого метила получили динордезоксизеролин (XXIX):

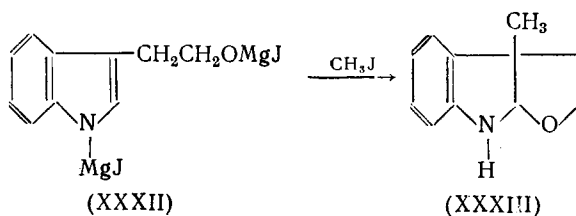


Аналогично из 2-метилтриптамина было получено метильное производное динордезоксизеролина (XXX)²³, а из 5-этокситриптамина — динорзеретол (XXXI)¹³⁶:

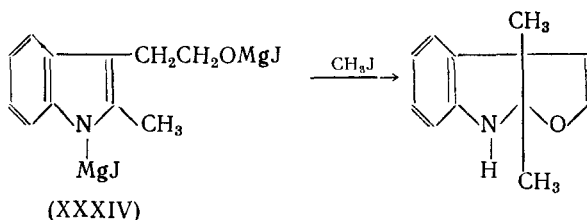


Эти исследования имели большое значение для получения основной циклической структуры алкалоида физостигмина.

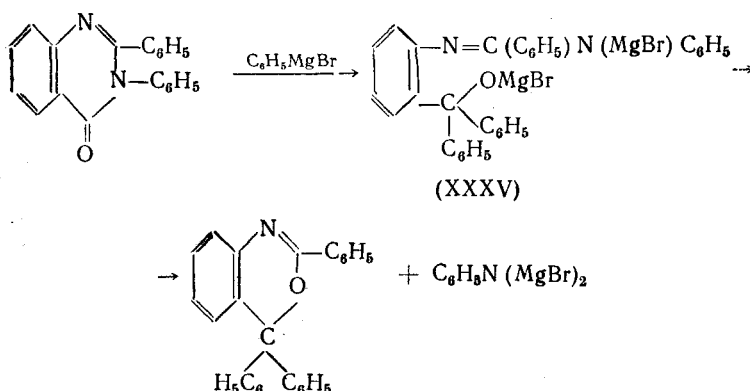
Гошино¹³⁷ также осуществил превращение триптофала (XXXII) в фураноиндолин (XXXIII):



В самое последнее время эта реакция была использована¹³⁸ для замыкания фуранового кольца в 2-метилтриптофале (XXXIV):



Мустафа и сотрудники¹³⁹ нашли, что при взаимодействии бромистого фенолмагния с 2,3-дифенил-4-хиназолоном образуется 2,4,4-трифенил-3,1-бензоксазин:



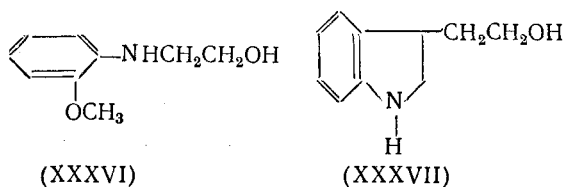
Реакция протекает также через стадию образования магнизального комплекса (XXXV).

8. ДРУГИЕ РЕАКЦИИ

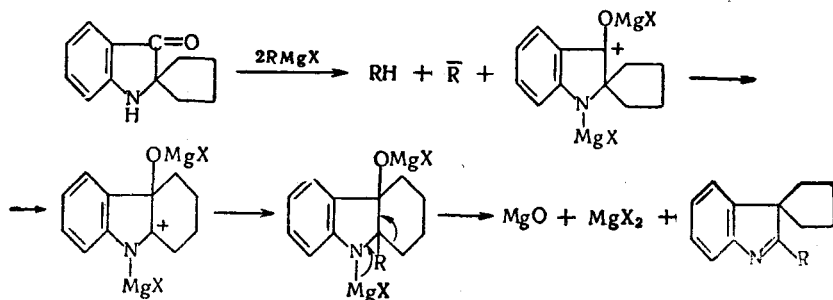
Описаны реакции магнизиламинов с сернистым газом¹⁴⁰, перекисью водорода¹⁴¹, хлорным железом¹⁴², галоидами⁹, треххлористым фосфором¹⁴³, амидами¹⁴⁴.

В реакциях галоидных пиррилмагния и индолилмагния с сероуглеродом были выделены дитиокарбоновые кислоты^{54, 140}, с сульфурилхлоридом — сульфоны¹⁴⁰.

Окиси алкиленов реагируют с раскрытием кольца и образованием соответствующих спиртов. Так, *o*-анизилброммагнизиламин с окисью этилена дает *o*-метоксифениламиноэтиловый спирт (XXXVI)¹⁴⁵, галоидный индолилмагнизиламин — 2-(3'-индолил)этанол (XXXVII)¹³⁷:



Как установили Виткоп и Пачик¹⁴⁶, под действием алкилмагнизиламин-галогенида спироиндоксил испытывает перегруппировку Вагнера — Меервейна с образованием спироиндола:



Как видно из приведенной схемы, перегруппировка протекает через стадию образования магнизиламинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Meunier, C. r., 136, 758 (1903).
2. П. А. Петюнин, И. С. Бердинский, В. С. Шкляев, ЖОХ, 24, 178 (1954).
3. B. Oddo, E. Calderago, C., 1923, III, 1478.
4. G. H. Colemann, C. R. Hauser, J. Am. Chem. Soc., 50, 1193 (1928).
5. G. H. Golemann, C. B. Yager, J. Am. Chem. Soc., 51, 567 (1929).
6. А. П. Терентьев, С., 1924, II, 2580.
7. А. П. Терентьев, А. М. Рубинштейн, ЖРФХО, 60, 95 (1928).
8. G. Plancher, B. Tanzi, C., 1915, II, 743.
9. K. Hess, F. Wissing, Ber., 47, 1416 (1914).
10. B. Oddo, R. Mameli, C., 1915, I, 151.
11. B. Oddo, Gazz. Chim. ital., 39, I, 649 (1909).
12. В. В. Челинцев, А. П. Терентьев, ЖРФХО, 46, 1399 (1914).
13. В. В. Челинцев, С. Г. Карманов, ЖРФХО, 47, 161 (1915).
14. B. Oddo, Gazz. Chim. ital., 64, 584 (1934).
15. H. Gilmann, L. L. Heck, J. Am. Chem. Soc., 52, 4949 (1930).
16. W. Herz, J. Org. chem., 22, 1260 (1957).
17. А. Н. Несмеянов, М. И. Кабачник, ЖОХ, 25, 40 (1955).
18. B. Oddo, G. Mingoja, C., 1929, I, 72.
19. B. Witkop, G. Graser, C. A., 40, 5428 (1946).
20. R. Majima, T. Hoshino, C., 1927, II, 1957.
21. T. Hoshino, Ann., 500, 35 (1932).
22. R. Majima, T. Hoshino, Ber., 58, 2042 (1925).
23. T. Hoshino, K. Tamura, Ann., 500, 42 (1932).
24. С. С. Наметкин, Н. А. Дзбановский, ДАН, 32, 330 (1941).
25. С. С. Наметкин, Н. А. Дзбановский, А. Г. Руднев, ДАН, 32, 333 (1941).
26. Фр. пат. 1187064, РЖХим., 1960, 66526.
27. А. П. Орехов, С. С. Норкина, Ber., 65, 724 (1932).
28. F. Klages, Ann., 547, 32 (1941).
29. A. A. Morton, I. R. Stevens, J. Am. Chem. Soc., 53, 2769 (1931).
30. B. Oddo, G. Sanna, C., 1924, II, 2584.
31. R. P. Hullin, I. Miller, W. F. Short, J. Chem., Soc., 1947, 394.
32. H. Lusini, G. Tsatsas, R. Delaby, Bull. Soc. Chim. France, 1957, 1144.
33. T. Wieland, C. Y. Hsing, Ann., 526, 188 (1936).
34. F. F. Blicke, I. A. Faust, I. E. Glarien, R. I. Warzynski, J. Am. Chem. Soc., 65, 2465 (1943).
35. B. Oddo, F. Cambieri, C., 1940, II, 3473.
36. B. Oddo, F. Cambieri, C. A., 35, 1050 (1941).
37. G. Mingoja, C., 1933, I, 1132.
38. B. Oddo, C. Toffoli, C., 1934, II, 3253.
39. R. Majima, M. Kotake, Ber., 55, 3865 (1922).
40. G. Mingoja, C., 1927, I, 2309.
41. W. E. Bachmann, J. Am. Chem. Soc., 53, 1524 (1931).
42. R. Binaghi, Gazz. Chim. ital., 62, 469 (1932).
43. П. А. Петюнин, Л. А. Тетюева, ЖОХ, 27, 480 (1957).
44. Л. А. Тетюева, П. А. Петюнин, ЖОХ, 28, 739 (1958).
45. П. А. Петюнин, Л. А. Тетюева, ЖОХ, 28, 1105 (1958).
46. П. А. Петюнин, Л. А. Тетюева, ЖОХ, 28, 1548 (1958).
47. В. В. Челинцев, Б. В. Тронов, А. П. Терентьев, ЖРФХО, 47, 1217 (1915).
48. Т. Годнев, Н. Нарышкин, Ber., 58, 2703 (1925).
49. B. Oddo, L. Perotti, C., 1930, I, 3051.

50. G. Mingoja, C., 1926, I, 901.
51. G. Mingoja, C., 1929, I, 652.
52. B. Oddo, Gazz. chim. ital., 39, 649 (1909).
53. B. Oddo, Там же, 42, 361 (1912).
54. C. M. McCay, C. L. Schmidt, C., 1926, II, 1418.
55. W. Siedel, C., 1935, II, 528.
56. B. Oddo, Moschini, C., 1912, II, 1562.
57. B. Oddo, G. Acuto, Gazz. Chim. ital., 66, 380 (1936).
58. I. Houben, A. Schottmüller, Ber., 42, 3729 (1909).
59. I. Houben, R. Freund, Ber., 42, 4815 (1909).
60. I. Houben, A. Schottmüller, R. Freund, Ber., 42, 4488 (1909).
61. B. Oddo C., 1911, I, 1854.
62. R. Binaghi, C., 1928, I, 909.
63. M. Jong, C., 1929, II, 2047.
64. C. Mingoja, C., 1936, II, 3908.
65. G. Sanna, C., 1933, II, 3430.
66. B. Oddo, C., 1910, I, 1884.
67. B. Oddo, Gazz. chim. ital., 42, 346 (1912).
68. B. В. Челинцев, Д. К. Скворцов, ЖРФХО, 47, 170 (1915).
69. H. Fischer, R. Bäumlér, Ann., 468, 58 (1929).
70. B. Oddo, G. Acuto, Gazz. chim. ital., 65, 1029 (1935).
71. B. Oddo, G. Sessa, C., 1911, I, 1853.
72. B. Oddo, C., 1913, II, 1402.
73. B. Oddo, C., 1911, I, 1548.
74. B. Oddo, C. Dainotti, C., 1912, II, 1125.
75. G. Sanna, C., 1923, I, 1453.
76. B. Oddo, A. Moschini, C., 1912, II, 1564.
77. B. Oddo, A. Moschini, C., 1912, I, 573.
78. G. Mingoja, C., 1931, II, 2324.
79. G. Barger, R. Robinson, W. Short, J. Chem. Soc., 1937, 715.
80. B. Oddo, A. Albanese, C., 1928, I, 1415.
81. B. Oddo, F. Ingraffia, C., 1931, II, 2324.
82. G. Mingoja C., 1933, II, 1681.
83. G. Mingoja, F. Ingraffia, C., 1934, II, 2529.
84. B. Oddo, F. Ingraffia, C., 1933, I, 2943.
85. B. Oddo, C., 1914, II, 879.
86. G. Cauquil, A. Casadevall, C. r., 236, 1569 (1953).
87. Ch. Mouren, G. Mignonac, C. r., 170, 1353 (1920).
88. A. R. Murry, T. W., Taylor, J. Chem. Soc., 1937, 1450.
89. B. Oddo, C. Dainotti, Gazz. Chim. ital., 42, 727 (1912).
90. F. Bodroux, C. r., 138, 1427 (1904).
91. F. Bodroux, C. r., 142, 401 (1906).
92. H. L. Bassett, C. R. Thomas, J. Chem. Soc., 1954, 1184.
93. F. Bodroux, C. r., 140, 1597 (1905).
94. F. Bodroux, F. Taboury, C. r., 144, 1437 (1907).
95. C. F. Koelsch, D. Tenenbaum, J. Am. Chem. Soc., 55, 3049 (1933).
96. П. А. Петюнин, А. С. Песис, ЖОХ, 22, 979 (1952).
97. Г. Фишер, Г. Орт, Химия пиррола, ОНТИ, 1937, стр. 273.
98. R. Kuhn, C. Morris, Ber., 70, 856 (1937).
99. I. V. Braun, W. Rudolph, Ber., 67, 269, 1735 (1934).
100. Пат. ФРГ 1015000; РЖХим., 1959, 61866.
101. Швейц. пат. 324086; РЖХим., 1960, 14642.
102. П. А. Петюнин, И. С. Бердинский, ЖОХ, 27, 2999 (1957).
103. П. А. Петюнин, ЖОХ, 30, 4042 (1960).
104. П. А. Петюнин, Ю. В. Кожевников, ЖОХ, 30, 2028 (1960).
105. П. А. Петюнин, Ю. В. Кожевников, ЖОХ, 30, 2453 (1960).
106. И. С. Бердинский, В. П. Митянин, Труды Пермского фарм. ин-та, 1959, в. I, 159.
107. В. В. Челинцев, А. П. Терентьев, ЖРФХО, 46, 1405 (1914).
108. В. В. Челинцев, А. П. Терентьев, Ber., 47, 2647 (1914).
109. Н. Путохин, Ber., 59, 1987 (1926).
110. Ф. Н. Степанов, пат. СССР 66681; С. А., 41, 2087 (1947).
111. V. Grignard, I. Colonge, C. r., 190, 1349 (1930).
112. V. Grignard, I. Colonge, C., 1931, I, 3669.
113. V. Grignard, I. Colonge, C. r., 194, 929 (1932).
114. I. Colonge, Bull. Soc., [5], 1, 1101 (1934).
115. V. Grignard, I. Colonge, C. r., 196, 1414 (1933).
116. В. И. Аксёнова, Ученые записки Саратовского ун-та, 2, 92 (1939).
117. В. В. Челинцев, А. П. Патарая, ЖОХ, 11, 461 (1941).
118. Ch. R. Hauser, H. G. Walker, J. Am. Chem. Soc., 69, 295 (1947).
119. F. Korte, K. H. Buchel, Angew. Chem., 71, 722 (1959).
120. O. Boosere, C., 1923, III, 1161.

121. M. Theunis, C., 1927, I, 889.
122. R. Breckpot, Bull. Soc. Chim. Belg., 32, 412 (1923).
123. K. Holley, A. Holley, J. Am. Chem. Soc., 71, 2124 (1949).
124. Гетероциклические соединения, ИЛ, 1953, т. I, стр. 82.
125. K. Holley, A. Holley, J. Am. Chem. Soc., 71, 2129 (1949).
126. S. Kanao, S. Inagawa, C., 1928, II, 50.
127. L. C. Craig, H. Bulbrook, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc., 53, 1831 (1931).
128. D. F. Starr, H. Bulbrook, R. M. Hixon, J. Am. Chem. Soc., 54, 3971 (1932).
129. I. B. Cloke, L. H. Baer, I. M. Ronnis, G. E. Smith, J. Am. Chem. Soc., 67, 2155 (1945).
130. P. Denoën, P. Janssen, Там же, 81, 6281 (1959).
131. I. B. Cloke, E. Stehr, T. R. Steadmann, L. C. Westcott, Там же, 67, 1587 (1945).
132. I. V. Murray, I. B. Cloke, там же, 68, 126 (1946).
133. B. R. Salatiel, T. M. Burch, R. M. Hixon, Там же, 59, 984 (1937).
134. D. R. Boyd, D. E. Landhams, J. Chem. Soc., 1928, 2089.
135. W. Davies, I. F. Kefford, I. L. Osborne, J. Chem. Soc., 1939, 360.
136. T. Hoshino, T. Kobayashi, Ann., 520, 11 (1935).
137. T. Hoshino, K. Schimodaira, Ann., 520, 19 (1935).
138. N. Nakasaki, РЖХим, 1960, 42603.
139. A. Mustafa, W. Asker, M. Kamel, A. Shalaby, A. Hassana, J. Am. Chem. Soc., 77, 1612 (1955).
140. B. Oddo, G. Mingoja, C., 1927, I, 2309.
141. I. F. Durand, R. Naves, C., 1925, I, 1705.
142. B. Oddo, C., 1915, I, 743.
143. G. Mingoja, C., 1930, I, 3437.
144. H. Scheibler, W. Beiser, H. Cohler, Schmidt, Ber., 67, 1507 (1934).
145. C. Hardegger, D. Redlich, A. Gal, Helv. Chim. Acta, 28, 628 (1945).
146. B. Witkop, Patzick, J. Am. Chem. Soc., 73, 1558 (1950).

Пермский фармацевтический
институт