

УДК 541.67+547.872.37

ГЕТЕРОНИНЫ *

А. Г. Анастасиу

Обобщены данные по синтезу и исследованию ароматичности девятивалентных ненасыщенных гетероциклических систем — гетеронинов. Результаты изучения термической устойчивости, ЯМР и УФ-спектров свидетельствуют о существенной зависимости ароматичности гетеронинов от гетероатома X и характера заместителей при нем. Оксонин ($X=0$) ведет себя как полиен; азонин ($X=NH$) и его соли ($X=N-M^+$) со щелочными металлами высоко ароматичны; N — производные азонинов ($X=NR$), содержащие электроноакцепторные заместители (R), близки к оксонину; N — алкильные системы похожи по ароматичности на азонины. Обсуждены перспективы развития химии гетеронинов.

Библиография — 95 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	742
II. Синтез	743
III. Ароматичность гетеронинов	746
IV. Другие гетеронины	750
V. Перспективы развития химии гетеронинов	753

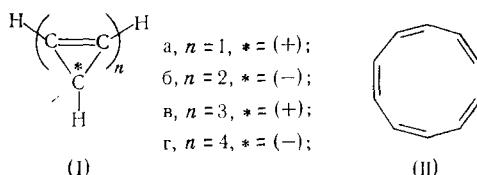
I. ВВЕДЕНИЕ

С момента создания π -электронной теории ароматичности¹ экспериментаторы уже почти 40 лет занимаются вопросами ее приложимости и ограничений²⁻⁴. За это время теория отлично выдержала испытания и сейчас⁵⁻⁵ считается, что предсказания Хюккеля об энергетически благоприятном электронно-делокализационном эффекте в плоских моноциклических системах, содержащих $4n+2$ π -электронов, было сделано совершенно правильно. Не удивительно, что большинство решающих экспериментов в этой области было проведено совсем недавно, так как только в последние годы стали доступны адекватное выделение соединений и высокочувствительная спектральная техника.

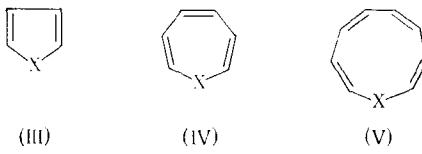
Возможно, наиболее разительный успех сопутствовал теории Хюккеля в области химии электрически заряженных π -моноциклов — при синтезе $4n+2$ «скелетов» (Ia—Ig), которые, как было найдено, и устойчивы^{**}, и планарны⁶. Кроме того, необходимость планарности для π -стабилизации в таких системах очевидна ввиду того, что карбоциклические системы типа (Ig) обладают естественной склонностью к искажению конфигурации. Действительно, соединение (Ig) соответствует верхнему пределу напряжения скелета, которое вызывается полностью *цис*-окружением, компенсируемым ароматической стабилизацией, свойственной плоским системам. Следующий большой, потенциально ароматический полностью *цис*-карбомоноцикл-циклогекапентаен (II) был получен, но не выделен в чистом виде в связи с его ярко выраженной термической лабильностью⁷⁻¹¹.

* Accounts Chem. Research., 5, 281 (1972), перевод с английского и редактирование А. Д. Гарновского и Н. Н. Богдашева.

** Имеется в виду термодинамическая устойчивость.



Предсказанное георией Хюккеля число π -электронов было проверено, а правило $4n+2$ распространено и на гетероциклические системы³. Давно известная устойчивость гетероциклов (IIIa), (IIIb) и (IIIc) с избыточными π -электронами объяснена их изо- π -электронностью и скелетной изоатомностью с анионом циклопентадиенила (Ib). Тем не менее эти гетероциклы должны отличаться от своего карбоциклического аналога (Ib) более полной π -делокализацией главным образом из-за различий в электроотрицательности углерода и соответствующего гетероатома. Так, можно ожидать делокализации π -электронов и «возрастания» ароматичности в порядке (IIIa), (IIIb) или (IIIc), (Ib) из-за увеличения электроотрицательности $O > N \sim S > C$. Это действительно проявляется в случае трех гетероциклов: полагают, что пиррол (IIIb) и тиофен (IIIc) более «ароматичны», чем фуран (IIIa)^{12, 13}. Более того, общая приложимость правила Хюккеля к π -избыточным гетероциклам получила подтверждение в последние годы в результате работ с системами (IVa), (IVb) и (IVc), которые по этой классификации совершенно неароматичны¹⁴.



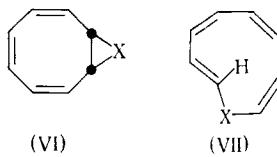
a, X = O; b, X = NH; c, X = S

Исходя из этих соображений, мы очень заинтересовались новым семейством потенциальных 10π -электронных ($4n+2$; $n=2$) систем, представленных структурой (V), т. е. гетеронинами^{15, 16}. Благодаря размеру своего кольца, который допускает существование как плоского, так и искаженного окружения, эти вещества являются идеально удобными для изучения влияния электроотрицательности гетероатома на проявление ароматических свойств. При сравнении с известной устойчивостью тропилидена (IV, $X=CH_2$) отличие исходного азепина и предрасположенность его кислородного аналога (IVa) к валентной таутомеризации заставляют считать эти два гетероцикла антиароматическими.

II. СИНТЕЗ

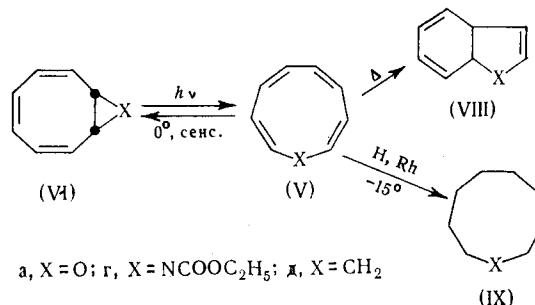
Прямое приложение правил орбитальной симметрии Вудворда — Хоффмана^{17, 18} к гипотетической ретроэлектроциклической реакции * 9-гетеробицикло-[6,1,0] нона-2,4,6-триена (VI) в соответствующий гетеронин показывает, что разрыв ключевой поперечной связи должен происходить с закручиванием в основном состоянии и без закручивания в первом возбужденном состоянии¹⁶. Другими словами, (VI) образует термически (VII), а photoхимически — (V).

* Электроциклические реакции в связи с правилами Вудворда — Хоффмана описаны в обзоре¹⁹ и в литературе, дополненной переводчиком.

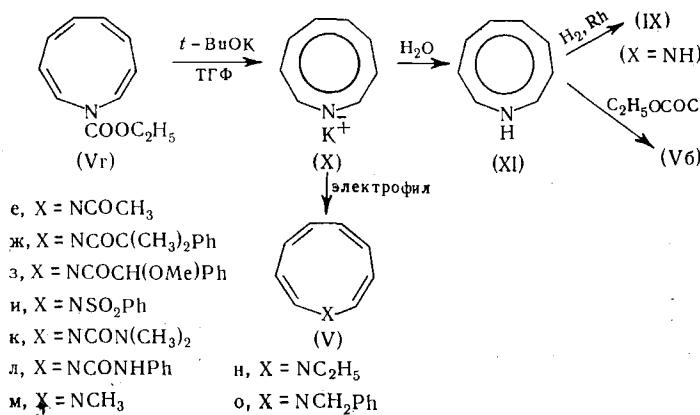


b, $X \approx \text{NCN}$

Действительно, было обнаружено, что сенсибилизированное облучение (VIб) дает N-карбетоксиазонин (Vг)²⁰ и что аналогичная обработка светом эпоксида циклооктатетраена (VIа) приводит к оксонину (Va)²¹. Другими авторами показано, что такие трансформации лучше всего наблюдаются при прямом облучении светом с длиной волны 2537 Å^{22, 23}. Так получены два гетеронина (Va и Vb), однако они термически лабильны и обладают спектральными свойствами, характерными для обычных циклических полиенов. Эти два вещества должны быть очень похожи на *цис*-циклононатетраен (ЦНТ (Vд)-классическую модель циклического полиэна), полученный приблизительно в то же время²⁴⁻²⁷ (см. ниже).



Далее, мы обратили внимание на возможную конверсию уретана (V_g) в исходный азонин, который включает в себя намного менее электроотрицательный гетероатом, чем (V_a) или (V_g). Таким образом, азонин должен быть сходным с настоящей 10-электронной системой (I_g) более, чем любой из его семейства. Конверсия (V_g) в 1Н-азонин (X_1) была легко проведена при температуре ниже нуля алкоголизом уретана с последующей обработкой водой²⁸. Далее было выделено промежуточное соединение — азонид калия (X)^{29, 30} и установлено, что оно является белым твердым термически устойчивым веществом, чувствительным к влаге.



Наконец, (X) удобно использовать при получении различных N-замещенных азонинов, от (Va) до (Vi)³¹.

III. АРОМАТИЧНОСТЬ ГЕТЕРОНИНОВ

После получения гетеронинов (V) основное внимание было сосредоточено на создании внутренне цельной классификации их на основе ароматичности или ее отсутствия. В этой связи сравнительное рассмотрение гетеронинов проводили исходя из трех критериев: термической устойчивости, ЯМР-характеристик и УФ-спектральных свойств.

1. Термическая устойчивость

Данные о ней собраны в первых четырех колонках табл. 1. Краткое ознакомление с ними показывает, что различия в термической устойчивости действительно существуют и наиболее значительны для двух исходных соединений: оксонина (Va) и азонина (Vb) или его солей (X). Например, в то время как оксонин очень неустойчив при 50° ($t_{1/2} \sim$

ТАБЛИЦА 1
Константы термической активации и характеристики УФ-поглощения гетеронинов

Номер	Вещество	Данные термической активации ^a				УФ-спектры		
		ΔH^\neq , ккал/моль ^b	ΔS^\neq , э. е. ^b	ΔF^\neq , ккал/моль ^b	$t_{1/2}$ (50°)	Раство-	Слабая полоса λ , нм (ε)	Сильная полоса λ , нм (ε)
(Va)	O	18,2	-13	22,2	3 мин	C ₆ H ₁₄	253 сл. (4300)	218
(Vd)	CH ₂	19,8 ^г	-10,4 ^г	23,0	10 мин	C ₆ H ₁₄	248 сл. (2500)	205
(Vf)	NCOOC ₂ H ₅	21,2	-7	23,3	14 мин	C ₆ H ₁₄	265 сл. (2200)	220 (9 000)
(Vz)	NSO ₂ Ph	22,3	-3	23,0	8 мин	C ₆ H ₁₄	270 сл. (6000)	219
(Ve)	NCOCH ₃	23,4	~0	23,5	13 мин	C ₆ H ₁₄	270 сл. (4400)	223 (9 000)
(Vк)	NCOH(CH ₃) ₂	24,8	+3	24,1	32 мин	C ₆ H ₁₄	288 (2900)	225 (11 200)
(Vo)	NCH ₂ Ph	-	-	-	~70 мин	-	-	-
(Vm)	NCH ₃	-	-	-	~4 час	C ₆ H ₁₄	303 (3100)	223 (12 000)
(Vh)	NC ₂ H ₅	-	-	-	~4 час	C ₆ H ₁₄	306 (3500)	223 (10 000)
(XI)	NH	-	-	-	>100 час	C ₆ H ₁₄	335 (2700)	252 (20 500)
		-	-	-	-	Et ₂ O	344 сл. (1500)	233 (24 500)
(X)	N-K ⁺	-	-	-	стабильн.	TГФ	328 (2200) 298 (2930) 330 (4500)	?

^a Первые шесть величин определены при наблюдении за преобразованием (V) в (VIII) с помощью ЯМР-спектроскопии в CDCl₃ при трех или более температурах, тогда как последние пять были определены при контроле скорости разложения азенина с помощью ЯМР в ацетоне-d₆ при ~50°.

^b Максимальная ошибка при определении этих величин менее 10%.

^г Некоторые из величин немного отличаются от первоначально зарегистрированных^{31, 32} из-за расчетных ошибок.

^г Сообщено Boche с сотр.²⁴.

~3 мин), азонин и различные щелочные и щелочно-земельные азониды при этой температуре инертны. Это резко выраженное различие в термической устойчивости тем более значительно в свете термального поведения *цис*-ЦНТ (Vd) ($t_{1/2}$ (50°) ~10 мин) — классического представителя семейства, близкого к оксонину. Однако, исходя из результатов исследования термической устойчивости, оксонин по характеру является

в целом полиеном, тогда как азонин и его соли должны быть ароматическими.

Подобное, хоть и несколько меньшее, различие в термической устойчивости существует и среди различных N-замещенных азонинов. Члены ряда, включающего в себя электроноакцепторные заместители, т. е. соединения (Ve), (Vз), (Vi) и (Vк, л), по своему термическому поведению близки к оксонину и ЦНТ ($t_{1/2}$ (50°) от 3 до 32 мин), тогда как их N-алкильные аналоги (Vн), (Vm) и (Vo) гораздо более устойчивы. Действительно, члены этой последней группы сходны с исходным азонином, будучи чрезвычайно чувствительными к воздуху и склонными к разложению в смолу неопределенного состава при нагревании. Напротив, N-замещенные азонины, включающие в себя заместители акцепторного характера, ведут себя при нагревании так же, как и оксонин или ЦНТ: подвергаются полному необратимому превращению в бициклические соединения структуры (VIII). В первом случае это вызывается тем, что термическая устойчивость в семействе гетеронинов является в большой степени функцией электроотрицательности гетероатома; во втором имеет место обратная зависимость*.

Указанная обратная взаимосвязь также проявляется четко, хотя и в меньшей степени, при сравнении различных термически неустойчивых членов семейства. Так как все эти вещества термолизуются в бициклическую структуру (VIII) одного и того же типа, терм $\Delta H^\#$, характеризующий это превращение, должен в каждом случае служить достаточно удобной мерой устойчивости гетеронина в основном состоянии**. Действительно, данные, приведенные в табл. 1, показывают постоянное возрастание $\Delta H^\#$ с понижением эффективной электроотрицательности X; разница $\Delta (\Delta H^\#)$ между двумя крайними случаями (X=0 и NCON(CH₃)₂) равна 6 ккал/моль.

2. ЯМР-характеристики

ЯМР-спектроскопия подтверждает существенные различия между азонином и его термически неустойчивыми аналогами, а также позволяет понять природу этого различия. ЯМР-спектры термически неустойчивых гетеронинов представлены на примере оксонина и N-карбэтоксизонина. Спектр азонина полностью сдвинут в сторону слабого поля на ~30—50 гц. (табл. 2).

Этот резко выраженный сдвиг в низкочастотную область включает все сигналы, проявляемые этой молекулой в области, обычно соответствующую π-избыточным гетероароматическим соединениям. 1-N-Азонин, таким образом, обладает диамагнетизмом кольца и на этом основании должен быть классифицирован как ароматический***.

Интересно, что ЯМР-характеристики N-алкилазонинов (Vл), (Vm) и (Vк) не подходят под ЯМР-критерий ароматичности: различные сигналы в их спектрах проявляются в области, обычно характерной для безусловных полиенов. Тем не менее спектры этих веществ значительно

* Значение $\Delta H^\#$ является более приемлемой мерой устойчивости в основном состоянии, чем $\Delta F^\#$, который включает в себя в качестве составной части изменение геометрии в виде $\Delta S^\#$.

** В оригинале, видимо, имеется в виду зависимость электроотрицательности от термической устойчивости (прим. переводчика).

*** Хотя в общем сигналы в ЯМР-спектре гетеронинов не зависят от температуры²⁸, сигналы азонина сдвигаются в низкочастотную область с понижением температуры. Этот сдвиг наиболее ярко выражен для β-водородов и наблюдается в растворителях с сильными водородными связями, таких, как тетрагидрофуран, метапол, ацетон.

отличаются от спектров полиеновых гетеронинов сигналом α -протонов в аномально высоких полях. Так как N-алкилазонины термически очень устойчивы, возможно, что этот аномальный сдвиг α -протонов в высокочастотную область обусловлен стерическим влиянием, которое диамагнетизм кольца, как известно, оказывает на атомы, не лежащие в плоскости молекулы. Следовательно, α -водородная пара — это пара, наи-

ТАБЛИЦА 2
ЯМР-характеристики некоторых гетеронинов *

Вещество		Протон кольца, τ		
Номер	X	α	β	$\gamma+\delta$
Va **	O	3,75 ($d; J=7,0$ гц)	4,90 ($dd; J=7,0;$ 3,2 гц)	4,08—4,24 (m)
Vг **	NCOOC_2H_5	3,63 ($d; J=9,6$ гц)	4,68 ($d; J=9,6$ гц)	4,13 ($m, W_{1/2} \sim 3$ гц)
Vm ***	NCH_3	4,15 ($d; J=10,5$ гц)	5,42 ($dd; J=10,5;$ 4,3 гц)	3,87—4,06 (m)
XI ***	NH	2,93 ($d; J=11,0$ гц)	4,00 (шир. $d;$ $J \sim 11,0$ гц)	3,03—3,30 (m)
X ***	N^-K^+	1,36 ($m; W_{1/2} \sim 3$ гц)		3,37 ($m; W_{1/2} \sim 5$ гц)

* d — дублет; dd — двойной дублет; J — константа расщепления; m — мультиплет; $W_{1/2}$ — ширина линии на полувысоте.

** Спектр снят в CDCl_3 .

*** Спектр в ацетоне- d_6 .

более «выталкиваемая» из плоскости при переходе от азонина к его N-алкилпроизводным из-за внесвязевых взаимодействий с алкильными группами, которые должны быть очень значительными в случае цис-планарного кольца с такими размерами, как у гетеронина³³. То, что N-алкилазонины действительно менее плоски, чем их исходный аналог, доказывается УФ-характеристиками этих гетеронинов, кратко обсуждаемыми далее.

По ЯМР-характеристикам ион азонида²⁹ (табл. 2) значительно отличается от остальных гетеронинов в двух отношениях: 1) появлением α -пары протонов в очень низком поле (τ 1,4 в $(\text{CH}_3)_2\text{SO-d}_6$) и 2) фактическим совпадением β -, γ - и δ -сдвигов. Первый из этих феноменов обычно вызывается «раскрывающим» влиянием, которое положительный противоион оказывает на наиболее близко расположенные протоны, тогда как совпадение β -, γ - и δ -резонансов зависит, несомненно, от большей делокализации в азонидной системе по сравнению с азонином из-за большей способности неподеленной пары азота в первом случае к полному вкладу в π -электронную систему.

Наконец, сравнение некоторых ключевых гетеронинов по анизотропии их кольца, оцениваемой по способности к «сдвигу» при использовании в качестве ЯМР-растворителей³⁴, обнаруживает слабо парамагнитное π -окружение для цис-ЦНТ⁷⁻⁹ ($S(0^\circ) = -0,05$) и оксонина ($S(0^\circ) = -0,07$), слабый диамагнитный скелет для N-метилазонина ($S(0^\circ) = +0,34$) и сильно диамагнитную π -электронную систему для 1-Н-азонина ($S(0^\circ) = +1,35$)³⁵. Следовательно, по этому критерию 1-Н-азонин является более эффективно ароматическим, чем пиррол ($S = +0,82$)³⁴, а оксонин — менее, чем фуран ($S = +0,42$)³⁴. Величина S для 1-Н-азонина свидетельствует о том, что ароматичность, соответствующая его 10 π -электронному скелету, очень близка к ароматичности нафталина ($S = +1,34$)³⁴.

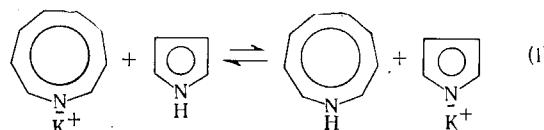
3. УФ-спектральные свойства

Ультрафиолетовые спектры гетеронинов (табл. 1) в общем характеризуются двумя различными полосами поглощения, из которых одна, с большей энергией, всегда более интенсивна. Из табл. 1 видно, что два типа гетеронинов наиболее четко различаются по положению полосы с низшей энергией, проявляющейся между 240 и 290 nm для термически лабильных гетеронинов и ЦНТ и выше 300 nm для более устойчивых. Теоретическим основанием для этих различий служат результаты квантовохимических расчетов, по которым низкоэнергетические возбужденные синглеты планарно делокализованных азонина и оксонина располагаются при 323 и 346 nm соответственно *.

Сравнение этих величин с полученными для (XI) — 335 nm — и (Va) — 252 nm — дает хорошее совпадение между теорией и экспериментом для азонина и резкое расхождение в случае оксонина. С точки зрения конфигурации молекулы это означает, что азонин должен быть плоским или почти плоским, в то время как оксонин — значительно искаженным. Такое заключение подтверждается близким сходством УФ-спектров азонина и D_{9k} -циклононатетраенида (25 nm (ϵ 66 300), 320 nm (6700)) ³⁶ и почти полной идентичностью спектральных характеристик оксонина и ЦНТ (табл. 1).

Представление о плоской конфигурации азонина получает дополнительное подтверждение и в том, что положение его низкоэнергетической полосы сильно зависит от природы растворителя, а именно ее максимум сдвигается в сторону высоких энергий почти на 36 nm при переходе от *n*-гексана к таким средам с ассоциированными молекулами, как тетрагидрофуран, эфир, метанол и вода. Наблюдаемый сдвиг по причинам, обсужденным ранее, хорошо согласуется с ожидаемым понижением эффективной электроотрицательности группы N—H при образовании водородной связи типа $\delta\text{-N}\cdots\text{H}\cdots\text{O}^+$.

УФ-спектральные характеристики остальных гетеронинов (табл. 1) четко идентифицируются, так как наблюдается понижение эффективной электроотрицательности гетероатома, связанное со сдвигом низкоэнергетической полосы в сторону больших длин волн — феномен, который рассматривается в качестве причины увеличивающегося «уплощения» молекулы при переходе от оксонина к N-алкилазонинам. Это изменение общей геометрии подтверждается также и сравнением термов ΔS^\ddagger , контролирующих термическую перестройку различных чувствительных к температуре гетеронинов в (VIII). Последнее может служить в основном мерой степени «раскрытия» этих систем, необходимого для достижения энергетически сравнимых ($\Delta\Delta F^\ddagger < 2$ ккал/моль) переходных состояний. Табулированные величины показывают, что уменьшение электроотрицательности гетероатома симбатно возрастанию отрицательного терма ΔS^\ddagger ; два крайних случая (Va) и (Vo) отличаются 16 единицами скрытой теплоты испарения.

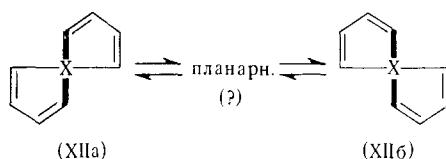


* Теория Хюккеля также предсказывает, что планарно делокализованный оксонин должен поглощать при более низких энергиях, чем его азотный аналог. Это различие в количестве энергии, требуемой для достижения первого возбужденного состояния,

Измерения кислотности N—H-группы, обычно имеющейся в π -избыточных азациклических соединениях, позволяют привести еще одно доказательство возможности классифицировать эти системы как полностью π -делокализованные. Так как NH-кислотность — чувствительная функция общей электронной плотности на азоте, которая в свою очередь сильно зависит от степени делокализации неподеленной пары в π -системе, то возрастание общей делокализации должно проявляться в соответствующем увеличении N—H-кислотности. В данном случае наличие как азонина, так и его сопряженного основания позволяет провести прямое сравнение между этими системами и пирролом. Так, соответствующие эксперименты с азонидом калия и пирролом в $(\text{CH}_3)_2\text{SO}-d_5$ устанавливают, что 1-Н-азонин более кислый, чем пиррол, примерно на 1,8 единицы pK_a^{29} . Отсюда, поскольку различие в кислотности зависит от степени делокализации электронов, π -система азонина должна быть более делокализована, чем в случае пиррола.

Итак, вся имеющаяся информация свидетельствует о резких и фундаментальных различиях между двумя исходными гетеронинами. Оксонин ведет себя как сильно искаженный (УФ, ΔS^\ddagger), термически лабильный полиен (ЯМР), а азонин и его соли со щелочными металлами — как планарные или очень близкие к этому (УФ), термически стабильные и высоко ароматические (ЯМР, pK_a) системы. Существенные расхождения между этими двумя веществами лучше всего коррелируются с различиями в электроотрицательности соответствующих гетероатомов: сильно электроотрицательный кислород препятствует делокализации своей неподеленной пары в π -системе оксонина, тогда как азот облегчает этот процесс в азонине. Этот «эффект электроотрицательности» проявляется также, хотя и в меньшей степени, в свойствах различных изученных N-замещенных азонинов: возрастание эффективной электроотрицательности гетероатома однозначно связано с уменьшением как термодинамической устойчивости (ΔH^\ddagger), так и общей планарности (ΔS^\ddagger , УФ).

Что касается формы непланарных гетеронинов, исследование молекулярных моделей Дрейдинга приводит к выводу о симметричном окружении, показанному в крайних положениях формулами (XIIa) и (XIIb).



(XIIa)

(XIIb)

Предполагаемая форма — спиральная; следовательно, она должна вызывать оптическую изомерию, зависящую от взаимной конверсии двух указанных форм, происходящей достаточно медленно. Были сделаны отдельные выводы при наблюдении этих форм с помощью низкотемпературной ЯМР-спектроскопии в случае двух гетеронинов с особой структурой (Vд) и (Vж). Однако эти результаты неубедительны, поскольку в обоих случаях наблюдался острый одиночный метильный сигнал во всем стоградусном интервале температур ($+35 \div -65^\circ$).

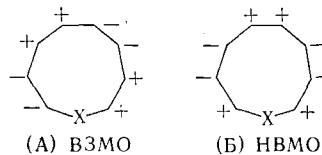
можно объяснить большей электроотрицательностью кислорода по сравнению с азотом, который уменьшает энергию НВМО(ψ_6), тогда как соответствующую ВЗМО(ψ_5) оставляет неизменной^{15, 16}. Поэтому и наблюдается предсказанное понижение $\Delta E(\psi_5 \rightarrow \psi_6)$ с возрастанием электроотрицательности гетероатома.

Тем не менее ЯМР-спектры этих веществ, так же как и N-ацетилазо-нина (Ve) и N-карбэтоксиазонина (Vг), проявляют температурную зависимость, поскольку каждый из симметрично расположенных дублетов α - и β -протонов при охлаждении подвергается дальнейшему расщеплению. Изучение (Vг) свидетельствует о том, что изменения молекулярной асимметрии при низких температурах происходят главным образом за счет изменений, происходящих в NCOOC_2H_5 -группе молекулы. Так как при более низких температурах в более полярных растворителях происходит коалесценция сигналов, соответствующих этому спектральному изменению, на основе обычных электростатических соображений было сделано заключение³⁷, что наблюдаемая асимметрия происходит не столько из-за затрудненного вращения вокруг $\text{N}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ -связи, сколько в результате подавления инверсии азота при низких температурах. Кроме того, недавно такие же данные были получены³⁸ для выяснения связи между затрудненным вращением и температурной зависимостью ЯМР (Vг).

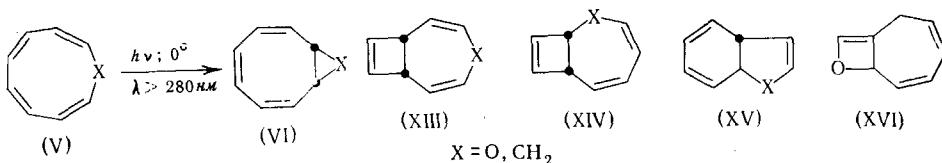
Возможно, наиболее приемлемый вывод из этих исследований заключается в том, что отсутствие удобных моделей мешает правильному выбору механизмов, которые, вероятно, к тому же дополняются в данном случае скелетными эффектами. Можно надеяться, что проводимые рентгеновские исследования прояснят положение.

4. Химические свойства

До сих пор химические исследования по отношению к гетеронинам ограничивались молекулярными перегруппировками и присоединениями к кольцу, т. е. типами реакций, наиболее хорошо понимаемыми с точки зрения орбитальной симметрии¹⁷⁻¹⁹, с помощью процессов в основном и возбужденном состоянии, описываемых соответственно молекулярными орбиталями (А) и (Б)^{15, 16}.



Молекулярные перегруппировки. При нагревании до комнатной температуры циклооннатетраен и различные термически неустойчивые ($t_{\text{д}} (50^\circ) < 60$ мин) гетеронины легко переходят исключительно в *цикло*-конденсированные бициклы со структурой (VIII). Анализ основной молекулярной орбитали (А) обнаруживает, что термическое затруднение внутри *цикло*-гетеронина с образованием (VIII) действительно разрешается симметрией. В самом деле, (VIII) — единственный *цикло*-конденсированный бицикл, который может образовываться по схеме (А).



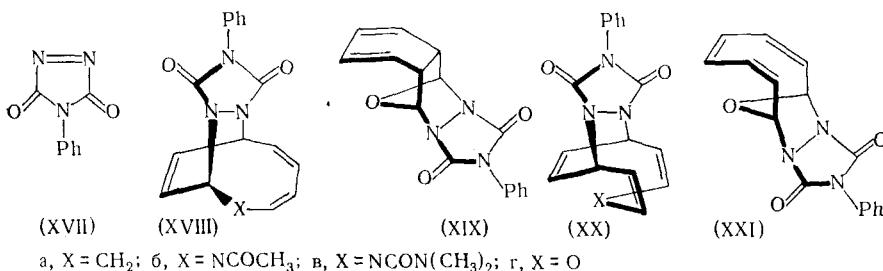
Наоборот, перегруппировки в возбужденном состоянии гетеронинов и ЦНТ должны определяться узловым расположением, показанным на

схеме (Б), которое позволяет моноциклу электроциклизоваться в (VI), (XII) и (XIV) без вращения или в (XV) с вращением.

Действительно, прямое освещение через пирексный фильтр как ЦНТ²⁶, так и оксонина³⁹ при средних давлениях ртутной дуги и $\sim 0^\circ$ приводит исключительно к бициклической структуре (VI) *. Напротив, облучение (VI), ($X=O, CH_2$) светом с λ 2537 Å при 80° дает смесь продуктов, состоящую, по-видимому, из (V) и его *цис*-, *транс*-аналогов (VII)^{23, 27}, однако вероятность присутствия (VII), ($X=O, CH_2$) незначительна, поскольку она определяется только частичной термолитической (0°) конверсией исходного фотолизата в (XV)^{23, 27}.

Наконец, кратко о фотолизе эпоксида (VIa)⁴⁰. Два продукта этой реакции, образующиеся из электронно-возбужденного оксонина⁴⁰, и рассматривавшиеся в начале как (XV), ($X=O$) и (XVI), затем стали считать (VIIIA)^{23, 39, 41} и (V)²³, ($X=O$) соответственно. Показано также, что они образуются из термически активизированного моноцикла^{21, 23, 39}.

Циклоприсоединение. Способность *цис*-ЦНТ, оксонина и двух азонинов (V) и (V_k) к электрофильному циклоприсоединению была проверена на 4-фенил-1,2,4-триазолин-3,5-дионе (XVII) — сильном диенофиле, который легко образует 1:1 циклоаддукты с этими веществами даже при -78° . Из ЦНТ и двух азонинов образуются аддукты (XVIIA)⁴², (XVIIIB)⁴³ соответственно, а из оксонина — (XIX)⁴⁴:



Образование аддуктов (XVIIA, б, в) подразумевает симметрично разрешенный ($\pi^2s + \pi^4s$) процесс, так как девятичленный тетраен дополняется π^4s -сегментом. Хотя еще не совсем ясно, почему (XVII) не присоединяется также и по дальнему бутадиеновому сегменту этих моноциклов с образованием симметричной структуры (XX), исследование молекулярных моделей Дрейдинга обнаруживает, что некоторое «уплощение» молекулы по сравнению с крайней спиральной геометрией (XII) будет главным образом отражаться на реагирующей четырехуглеродной цепочке. Этиленовые группы остаются на ранних стадиях этого «уплощающего» процесса почти полностью ортогональными по отношению друг к другу. Более того, в случае двух изученных азонинов бутадиеновый сегмент, принимающий активное участие в циклоприсоединении, прямо связан с азотом. На этом основании он должен быть богаче электронами и, таким образом, более реакционноспособным в качестве π -донора, чем противоположный C_4 -фрагмент молекулы. Важность одного или обоих указанных факторов вытекает из того факта, что (V_k), который, как предполагается, обладает структурой, менее искаженной и с большей электронной плотностью, чем (V_e), также более реакционноспособен (примерно в 18 раз при -78°) по отношению к (XVII)⁴³.

* Азонин и его уретан (Vг) аналогично ведут себя при облучении, но здесь VI не является единственным среди других, неидентифицированных, продуктов. Интересно, что 9-азо-бицикло[6, 10, 0]-нона-2,4,6-триен (VI, X-NH) не проявляет тенденции к термической изомеризации в азонин при комнатной температуре.

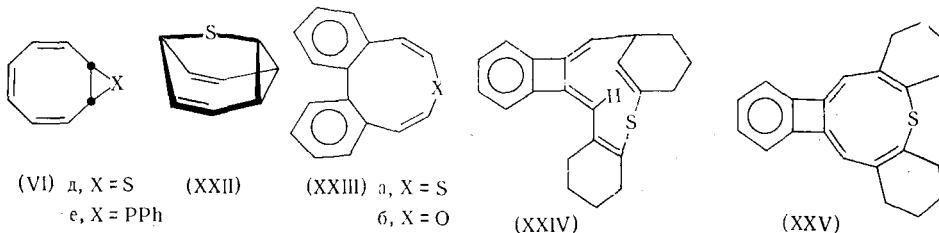
Формально аддукт (XIX) может рассматриваться или как получающийся при прямом ($\pi^2s + \pi^2s + \pi^2s$) процессе, или из одного из более термически лабильных промежуточных соединений. Вторая возможность представляется более реальной на основании как кинетических доказательств⁴⁴, так и прямого низкотемпературного определения (ЯМР) промежуточного соединения, легко подвергающегося термолитической перегруппировке в (XIX) при нагревании до -50° . По аналогии этому промежуточному соединению возможно присвоить структуру (XXI)⁴⁴, т. е. продукта ($\pi^2s + \pi^8s$) циклоприсоединения (XVII) к оксонину. Для более строгого установления формулы первичного циклоаддукта требуется большая информация.

IV. ДРУГИЕ ГЕТЕРОНИНЫ

Тионин (Vb) — наиболее ожидаемый член семейства гетеронинов из тех, которые еще не синтезированы. Самое серьезное препятствие, встречающееся при попытках синтеза (Vb) по типу синтеза (Va) и (Vg), заключается в сравнительной неустойчивости звена C—S. Характерно, что сенсибилизированное облучение недавно синтезированного⁴⁵ эписульфида циклооктатетраена (VI δ) приводит не к тионину, а к интересному валентному тautомеру (XXVII)⁴⁶. С другой стороны, недавно были получены бензаннелированные производные (XXIII)⁴⁷, (XXIV) и (XXV)⁴⁸. В соответствии с термодинамической устойчивостью предполагают, что благодаря своему менее электроотрицательному гетероатому тионин должен быть более устойчивым, чем его ближайший аналог — оксонин*.

Фосфонин (V) $X=PH$ является еще одним потенциально «ароматическим» второстепенным гетеронином. Синтез Р-фенилфосфонина из его известного валентного тautомера (VI e)^{47, 49} может, как и в случае тионина, сопровождаться осложняющими факторами.

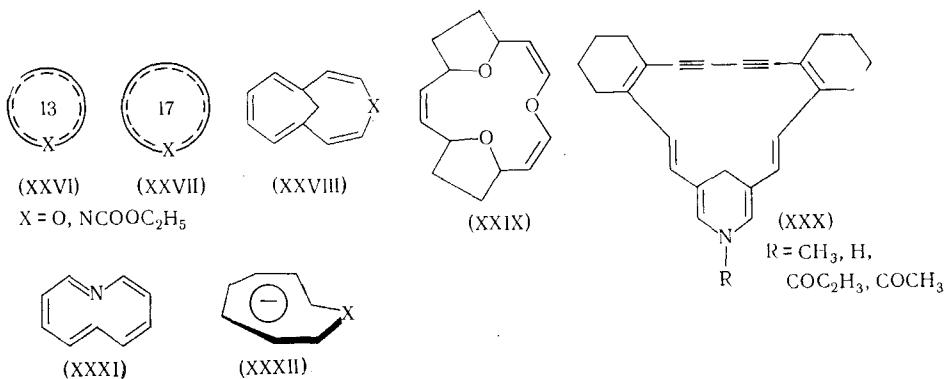
Боронин (V) $X=BH$ является 8π -электронным членом семейства гетеронинов и поэтому должен проявлять антиароматические свойства, будучи плоским; эта молекула должна существовать в сильно искаженном виде, возможно, напоминающем спиральную форму (XII) (что может, видимо, привести к некоторой внесвязевой стабилизации электронодефицитного центра этиленовыми фрагментами). Тем не менее мало вероятно, что молекула, подобная боронину, будет достаточно гибкой, чтобы удовлетворять условию π -стабилизации, которую можно ожидать вследствие искажения типа Мебиуса^{50, 51} различных его реакционных центров. Действительно, катион циклооннатетраенила (V), $X=C^+H$, изоэлектронный боронину, недавно описан⁵² как антиароматический на основании его ярко выраженной термической чувствительности.



* Недавно было высказано предположение⁴⁸, что тионин должен быть лишен ароматичности, так как его анилированные аналоги (XXIV) и (XXV) являются полиенами по характеру. Однако сомнительно, что такая экстраполяция является верной, поскольку даже *цикло*-скелеты (XXII α) и (XXV) обладают свойствами, не согласующимися с предположением о том, что тионин может обладать тенденцией к образованию дело-

Гетероаннулыны с более чем девятью периферическими атомами. Общая процедура, использованная для построения гетеронинового скелета — фотоиндуцированный разрыв кольца — была успешно распространена^{53, 54} на синтез больших членов ряда со структурой (XXVI) и (XXVII). Эти вещества (при сравнительной термической устойчивости) имеют спектральные характеристики, обычно характерные для неароматических полиенов.

В противоположность общему фотосинтетическому подходу к синтезу моноциклических гетероаннуленов при получении аннелированных или мостиковых вариантов обычно использовалась межмолекулярная конденсация. Среди большого числа таких известных в настоящее время ⁵⁵⁻⁶⁰ соединений полиеновые системы со структурой (XXVIII) обладают, по-видимому, наименее искаженным π -электронным скелетом. Вместе с тем недавно ставшие известными члены обширного семейства псевдомоноциклов (XXIX) ⁵⁹ и (XXX) ⁶⁰ обладают кольцевым магнитным моментом. Последний, как и ожидалось, парамагнитен для (XXIX) — система 16 π -электронов, диамагнитен для (XXX) — 18 π -электронов — и, несомненно, проявляется в тех случаях, когда интенсивное участие неподеленной пары электронов в π -электронной системе является результатом конформационных факторов, превращающих основной скелет в полностью плоский.



V. ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ХИМИИ ГЕТЕРОНИНОВ

Химия гетеронинов в дальнейшем должна, по-видимому, развиваться в области как исследований π -структур, так и синтетической утилитарности различных известных членов семейства. Необходимо в первую очередь выяснить поведение различных гетеронинов по отношению к электрофильным и, возможно, радикальным реагентам. Теоретически такие агенты должны в сравнительно мягких условиях реагировать с замещением в случае азонина и с полным присоединением в случае оксонина и тех из неустойчивых азонидов, которые не могут при обновлении исходного π -скелета получать выигрыш в энергии. Тем не менее точная позиция замещения в настоящее время не может быть предсказана с какой-либо вероятностью. Хотя и теория ХМО, и ЯМР-спектроскопия

кализованного окружения. Например, из обычных «резонансных» рассуждений следует, что два бензольных фрагмента в (XXIIa) должны обладать тенденцией к локализации двух противоположных двойных связей тионинового сегмента. Аналогично *бис*-(эзо-метилен)-бензоцикlobутеновая часть (XXV) несомненно останется сильно локализованной, если молекула будет иметь возможность сохранять энергетически невыгодное бензоцикlobутадиеновое окружение.

ясно указывают на β -положение как место с наибольшей электронной плоскостью, координация атакующего электрофила с неподеленной парой азота несомненно должна активировать также и α -углеродный атом *. Предпочтительная атака по α -положению ожидается также на основании энергетики π -локализации.

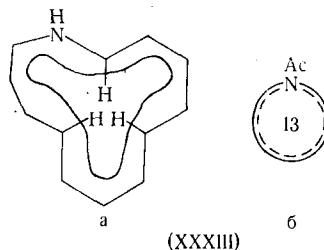
Комплексообразование с металлами — еще один тип процессов, который должен помочь в исследовании π -системы гетеронинов. Можно ожидать, что чувствительные к температуре члены ряда должны взаимодействовать с такими карбонилами металлов, как карбонилы железа и молибдена, по типу обычных полиенов; в то же время их «ароматические» аналоги могут при подходящих условиях **, по-видимому, вести себя как 10 π -электронные системы.

С синтетической точки зрения полученные гетеронины могут рассматриваться как промежуточные соединения для построения больших гетероаннуленов. Например, можно наблюдать конверсию азонидных систем и, возможно, самого азонина, в азациклогекапентаен (XXXI) *** в условиях превращения пиррола в пиридин по Реймеру — Тиману. Более того, схожесть полиеновых гетеронинов и циклооктатетраена предполагает, что обработка этих веществ щелочными металлами в подходящих условиях может привести к образованию относительно устойчивых гомоароматических дианионов типа (XXXII). Кроме того что они интересны сами по себе, они обычно построены идеально для процесса расширения кольца, как, например, при 10 π -электронном комплексообразовании с металлами.

* * *

Дополнения переводчиков. Статья А. Г. Анастасиу охватывает лишь часть исследований, посвященных синтезу, изучению свойств и строения гетероциклических систем различной звениности. Интерес к гетероцикликам,ющим проявлять свойства ароматических или полиеновых соединений, не снижается и в настоящее время.

Анастасиу и Эллиотт⁶² синтезировали 1-Н-аза[13]-аннулен и его производные (XXXIIIa, б) ****, изучили их УФ-, ИК- и ПМР-спектры, а также термическую устойчивость.



* Радикальная атака, согласно теории ХМО, должна протекать в плоском гетеронине с делокализованной π -системой по α -углеродному атому, обладающему наивысшей свободной валентностью.

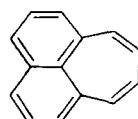
** Можно ожидать, что ароматические гетеронины в отношении комплексообразования с такими металлами, как уран и торий, будут подобны дианиону циклооктатетраена⁶¹.

*** Эта 10 π -электронная система может быть «ароматической» при конфигурации (XXXI), которая должна быть свободной от внесвязевых Н—Н-взаимодействий, сильно осложняющих циклогекапентаеновую проблему. Действительно, взаимодействие между неспаренными электронами азота (δ^-) и «внутренним» водородом (δ^+) должно стабилизировать систему.

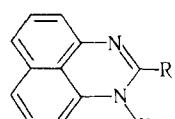
**** Первая гетеро [13] аннуленовая система была синтезирована Шредером⁶³.

На основании полученных данных авторы считают, что 1-Н-аза[13]-аннулен (XXXIIIa) обладает ароматическим характером, тогда как его N-ацильное производное (XXXIIIb) является полиеном. Осуществлен новый синтез и изучена реакционная способность семичленного гетероцикла тиепина (IVb)⁶⁴⁻⁶⁸ и других S-содержащих многозвездных циклических систем⁶⁹.

В работах⁷⁰⁻⁸⁴ детально изучены физико-химические свойства, строение и реакционная способность гетероциклических аналогов небензоидного углеводорода плейадиена (XXXIV), и особенно перимидина (XXXV).



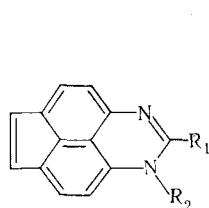
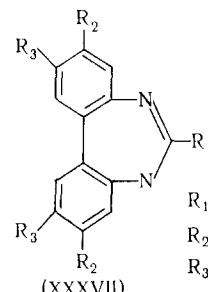
(XXXIV)



(XXXV)

$R_1 = R_2 = H, Alk, Ar$

Полная π -электронная система перимидина (XXXV) состоит из 14 π -электронов и отвечает основным требованиям ароматичности. Однако лежащее в основе перимидина шестичленное тетерокольцо включает в себя 7 π -электронов и проявляет тенденцию к выталкиванию «лишнего» электрона в периконденсированную с ним нафталиновую систему^{70, 72}. Такая поляризация перимидиновой системы, вытекающая и из результатов квантовохимического расчета^{70, 71, 73}, оказывается на всех физических и химических свойствах этого гетероцикла⁷⁰⁻⁸⁴. Перимидины обладают желто-зеленой окраской, повышенной основностью, дают сигнал ЭПР; в их ПМР-спектрах сигналы ароматических протонов существенно смещены в сильное поле. В химических реакциях перимидины ведут себя как π -дефицитные (легко аминируются по Чичибабину^{74, 78, 85}, гидроксилируются щелочами⁷⁵, обменивают хлор в положении 2 на нуклеофилы⁸⁰ и т. д.), и как типичные π -избыточные гетероциклические системы (образуют к. п. з. со слабыми π -кислотами⁷⁶, мягко ацилируются⁸³, нитруются⁷⁸ даже с помощью азотистой кислоты⁸⁴). Основной результат серии работ⁷³⁻⁸⁴ — то, что на примере перимидина удалось обнаружить N-гетероароматические системы, обладающие одновременно ярко выраженной π -дефицитностью и π -избыточностью. Синтезирована гетероароматическая система — ацеперимидилен (XXXVI) и его производные, содержащие, как и (XXXV), шестичленное кольцо.

(XXXVI)
 $R_1 = R_2 = H, Alk, Ar$ 

$R_1 = H, Ar, Het$
 $R_2 = H, Cl$
 $R_3 = H, Br$

Исследование физических (УФ-, ПМР-, ЭПР-спектров) и химических свойств показало^{86, 87}, что (XXXVI) более ароматичен, чем перимидин

(XXXV) ⁸⁷. Этот факт объясняется тем, что число периферических π-электронов в ацеперимидленовой системе равно 14 (хотя их общее число в (XXXVI) равно 16) ⁸⁷.

Достаточно подробно исследованы физико-химические свойства и строение 5Н-дibenзо(1,3)-диазепинов (XXXVII) (г, е). В отличие от плоских шестичленных гетероциклов (XXXV) и (XXXVI) семизвездная система диазепинов является неплоской ⁸⁸: энергетически выгодной для (XXXVII) является конфигурация с диэдрическим углом между ядрами дифенила примерно в 40°. Рассчитано электронное строение (XXXVII) с учетом всех валентных электронов (по методу ССП МО ЛКАО) ⁷². В согласии с расчетами, выполненными в π-электронном приближении, метод ССП МО ЛКАО предсказывает повышенную основность и нуклеофильность (XXXVII), R=H по сравнению с бензазолами и перимидинами, что согласуется с данными работ ^{71, 89}.

Существенную помощь в исследовании ароматичности гетероциклических систем, как справедливо отмечает в настоящем обзоре Анастасиу, должно оказать изучение комплексообразования гетероциклов с льюисовскими кислотами различного типа (MX_n, карбонилами металлов, органическими π- и σ-акцепторами). По этим вопросам накоплен и частично обобщен обширный материал ⁹⁰⁻⁹⁵. Однако он касается исключительно классических пяти- и шестичленных гетероароматических систем. Исследование же комплексообразования в ряду гетеросистем более высокой звездности является задачей ближайшего будущего.

ЛИТЕРАТУРА *

1. E. Hückel, Z. Phys., 70, 204 (1931); 76, 628 (1932).
- 2*. Небензойные ароматические соединения, под ред. Д. Гинсбурга, ИЛ, М., 1963.
3. G. M. Badger, Aromatic Character and Aromaticity, Cambridge University Press, 1969.
- 4*. Nonbenzenoid Aromatics, Ed. J. P. Snyder, Acad. Press, N. Y., 1969.
- 5*. Topics in Nonbenzenoid Aromatic Chemistry, ed. T. Nozoe, R. Breslow, K. Hafner, S. Ito, I. Murata, Hirokawa Publ. Comp., Tokio, 1973.
6. P. I. Garratt, M. Y. Sargent, Advanc. Organ. Chem., 6, 1 (1969).
7. E. E. Van Tamelen, T. L. Burkoth, J. Am. Chem. Soc., 89, 151 (1967).
8. S. Masamune, R. T. Seidner, Chem. Commun., 1969, 542.
9. E. E. Van Tamelen, R. H. Greeley, Там же, 1971, 601.
10. S. Masamune, K. Hojo, G. Bigam, D. L. Rabenstein, J. Am. Chem. Soc., 93, 4966 (1971).
11. S. Masamune, N. Darby, Accounts Chem. Res., 5, 272 (1972).
12. L. A. Paquette, in «Modern Heterocyclic Chemistry», Ed. W. A. Benjamin, N.-J., 1968, p. 4.
- 13*. Л. Паккет. Основы современной химии гетероциклических соединений, «Мир», М., 1971, стр. 97.
14. L. A. Paquette, см. ⁴, стр. 249.
15. A. G. Anastassiou, 12-th Annual Report on Research, Petroleum Research Fund, Washingtou, D. C., 1967, p. 81.
16. A. G. Anastassiou, J. Am. Chem. Soc., 90, 1527 (1968).
17. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Там же, 87, 395 (1965).
18. R. B. Woodward, R. Hoffmann, The Conservation of Orbital Simmetry, Academic Press, N.-J., 1970.
19. Дж. Дж. Вольмер, К. Л. Сервис, Усп. хим., 38, 2287 (1970).
20. A. G. Anastassiou, J. H. Gebran, J. Am. Chem. Soc., 91, 4011 (1969).
21. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, Chem. Commun., 1969, 903.
22. S. Masamune, K. Hojo, S. Tanaka, Там же, 1969, 1204.
23. S. Masamune, S. Tanaka, R. S. Seidner, J. Am. Chem. Soc., 91, 7769 (1969).
24. G. Boche, H. Bohme, D. Martens, Angew. Chem., 81, 565 (1969).
25. P. Radlick, G. Alford, J. Am. Chem. Soc., 91, 6529 (1969).
26. A. G. Anastassiou, V. Orfanos, J. H. Gebran, Tetrahedron Letters, 1969, 449t.
27. S. Masamune, P. M. Baker, K. Hojo, Chem. Commun., 1969, 1203.
28. A. G. Anastassiou, J. H. Gebran, Tetrahedron Letters, 1970, 825.

* Ссылки, отмеченные звездочкой, добавлены при редактировании перевода.

29. A. G. Anastassiou, S. W. Eachus, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2537 (1972).

30. R. T. Seidner, S. Masamune, *Chem. Commun.*, 1971, 149.

31. A. G. Anastassiou, S. W. Eauchs, R. P. Cellura, J. H. Gebrian, *Там же*, 1970, 1133.

32. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, *Там же*, 1969, 1521.

33. H. E. Simmons, J. K. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3222 (1964).

34. F. A. L. Anet, G. E. Schenk, *Там же*, **93**, 556 (1971).

35. A. G. Anastassiou, H. Yamamoto, *Chem. Commun.*, 1972, 286.

36. H. E. Simmons, D. B. Chesnut, E. A. La Lancette, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 982 (1965).

37. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, J. H. Gebrian, *Chem. Commun.*, 1970, 375.

38. K. Hojo, S. Masamune, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 6690 (1970).

39. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, *Chem. Commun.*, 1969, 1521.

40. J. M. Holovka, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill, T. V. van Auken, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5041 (1968).

41. J. M. Holovka, R. R. Grabbe, P. D. Gardner, C. B. Strow, M. L. Hill, T. V. van Auken, *Chem. Commun.*, 1969, 1522.

42. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, *Tetrahedron Lett.*, 1970, 911.

43. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, J. M. Spence, S. W. Eachus, *Chem. Commun.*, 1972, 325.

44. A. G. Anastassiou, R. P. Cellura, *Там же*, 1970, 484.

45. A. G. Anastassiou, B. Chao, *Там же*, 1971, 979.

46. A. G. Anastassiou, B. Chao, *Там же*, 1972, 277.

47. A. P. Bindra, J. A. Elix, P. J. Garratt, R. H. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7372 (1968).

48. P. J. Garratt, A. B. Holmes, F. Soudheimer, K. P. C. Vollhardt, *Там же*, **92**, 4492 (1970).

49. T. J. Katz, C. R. Nicholson, C. A. Reilly, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3832 (1966).

50. E. Heilbronner, *Tetrahedron Letters*, 1964, 1923.

51. H. E. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 1564 (1966).

52. A. G. Anastassiou, E. Yakali, *Chem. Commun.*, 1972, 92.

53. G. Schröeder, G. Plinke, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.*, **84**, 472 (1972).

54. G. Schröeder, G. Heil, H. Röttele, J. F. M. Oth, *Там же*, **84**, 474 (1972).

55. E. Vogel, R. Feldman, H. Düwel, H. D. Cremer, H. Günther, *Там же*, **84**, 207 (1972).

56. A. B. Holmes, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5284 (1970).

57. A. B. Holmes, F. Sondheimer, *Chem. Commun.*, 1971, 1434.

58. T. M. Cresp, M. V. Sargent, *Там же*, 1971, 1458.

59. H. Ogawa, M. Kubo, H. Saikachi, *Tetrahedron Letters*, 1971, 4859.

60. P. J. Beeby, F. Sonderheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 2128 (1972).

61. A. Streitwieser, U. Müller-Westerhoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 7364 (1968).

62*. A. G. Anastassiou, R. L. Elliott, *Там же*, **96**, 5257 (1974).

63*. G. Schröder, G. Frank, J. F. M. Oth, *Angew. Chem.*, **85**, 353 (1973).

64*. H. Kimling, A. Krebs, *Angew. Chem.*, **84**, 952 (1972).

65. V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, I. C. Sih, L. I. Miller, J. R. Livingston, *J. Organ. Chem.*, **38**, 3978 (1973).

66*. V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, S. M. Tarka, J. R. Livingston, *Там же*, **38**, 3986 (1973).

67*. D. N. Reinhout, C. G. Kouwenhoven, *Rec. trav. chim.*, **92**, 865 (1973).

68*. J. Kooi, H. Wynberg, R. M. Kellogg, *Tetrahedron*, **29**, 2135 (1973).

69*. P. Neumann, F. Vögtle, *Chemiker-Zeitung*, **98**, 138 (1974).

70*. В. И. Минкин, Ю. А. Жданов, И. Д. Садеков, О. А. Раевский, А. Д. Гарновский, Химия гетероциклических соед., 1967, 1100.

71*. Л. Л. Попова, И. Д. Садеков, В. И. Минкин, *Реакц. способн. орган. соед. (Тарту)*, **6**, 47 (1969).

72*. В. И. Минкин, И. И. Захаров, Л. Л. Попова, Химия гетероциклических соед., 1971, 1552.

73*. А. Ф. Пожарский, Е. Н. Малышева, *Там же*, 1970, 103.

74*. А. Ф. Пожарский, И. С. Кашипаров, *Там же*, 1970, 111, 1129.

75*. И. С. Кашипаров, А. Ф. Пожарский, *Там же*, 1971, 124.

76*. А. Ф. Пожарский, И. С. Кашипаров, П. Дж. Холлс, В. Г. Залетов, *Там же*, 1971, 543.

77*. А. Ф. Пожарский, И. С. Кашипаров, *Там же*, 1972, 860.

78*. А. Ф. Пожарский, Докт. дисс., РГУ, Ростов-на-Дону, 1972.

79*. В. И. Соколов, Б. И. Ардашев, И. С. Кашипаров, А. Ф. Пожарский, Химия гетероциклических соед., 1973, 849.

80*. А. Ф. Пожарский, Л. П. Першина, И. С. Кашипаров, А. А. Константинченко, *Там же*, 1974, 418.

81*. В. Н. Королева, А. Ф. Пожарский, *Там же*, 1974, 702.

82*. А. Ф. Пожарский, И. В. Боровлев, И. С. Кашипаров, *Там же*, 1975, 543.

83*. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, *Там же*, 1975, 550.

84*. А. Ф. Пожарский, В. Н. Королева, И. Ф. Грекова, И. С. Кашипаров, *Там же*, 1975, 557.

85*. А. Ф. Пожарский, А. М. Симонов, Аминирование гетероциклов по Чичибабину, Изд. РГУ, Ростов-на-Дону, 1971.

86*. Т. И. Винокурова, А. Ф. Пожарский, Химия гетероцикль. соед., 1976, № 2.

87*. А. Ф. Пожарский, Т. И. Винокурова, В. Г. Залетов, Там же, 1976, № 2.

88*. В. И. Минкин, И. Д. Садеков, Л. Л. Попова, Ю. В. Колодяжный, ЖХХ, 40, 1865 (1970).

89*. Л. Л. Попова, И. Д. Садеков, В. И. Минкин, Реакц. способн. орган. соед., (Тарту), 5, 682 (1968).

90*. А. Д. Гарновский, Докт. дисс. РГУ, Ростов-на-Дону, 1972.

91*. А. Д. Гарновский, О. А. Осипов, Л. И. Кузнецова, Н. Н. Богдашев, Усп. химии, 42, 177 (1973).

92*. Д. П. Н. Сэтчелл, Р. С. Сэтчелл, Там же, 42, 1009 (1973).

93* В. Н. Шейнкер, Л. С. Уткина, А. Д. Гарновский, С. Б. Булгаревич, О. А. Осипов, ЖХХ, 45, 1549 (1975).

94*. Л. С. Уткина, Автореферат канд. дисс., РГУ, Ростов-на-Дону, 1974.

95*. В. Н. Шейнкер, А. Д. Гарновский, Л. С. Уткина, О. А. Осипов, ДАН 223, 619 (1975).

Химический факультет
Сиракузского университета,
Сиракузы, Нью-Йорк, 13210,
США
