

УДК 547.913.5

ПСЕВДОАЗУЛЕНА КАК π -ИЗОЭЛЕКТРОННЫЕ АНАЛОГИ АЗУЛЕНА

Поршнев Ю. Н., Чуркина В. А., Черкашин М. И.

Описаны основные методы получения, а также химические и физико-химические свойства псевдоазуленов. Основное внимание уделено новейшим работам, не нашедшим отражения в опубликованных обзорах. Рассмотрены некоторые аспекты использования псевдоазуленовых соединений.

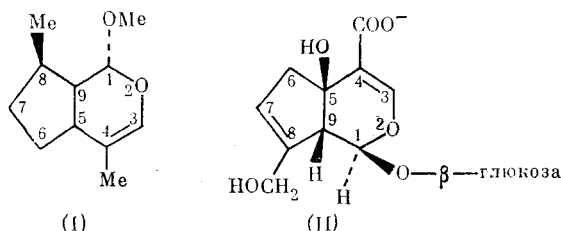
Библиография — 185 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

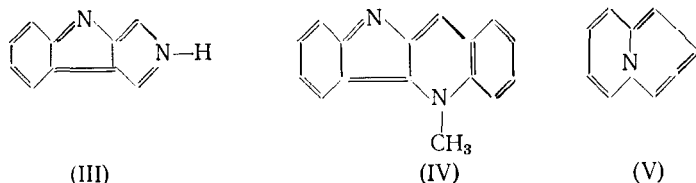
I. Введение	95
II. Методы получения псевдоазуленов	97
III. Химические свойства	107
IV. Квантовохимические расчеты	118
V. Физико-химические свойства	120
VI. Биологическая активность и пути практического использования псевдоазуленовых соединений	123

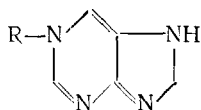
I. ВВЕДЕНИЕ

В природе обнаружены лишь отдельные терпеноидные представители гидрированных псевдоазуленов ряда циклопентапирана, такие как 1-метоксимидесерт-3-ен (I), входящий как иридоид в структуру *Myoporaceae* и найденный в растениях произрастающих во влажных областях Австралии [1]. Идентифицирован иридоид — гликозид (II), находящийся в *Lantana camara* (*Verbenaceae*) и обнаруженный в 150 видах растений Африки и тропической Америки [2]:

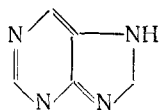


Отдельные псевдоазуленовые системы входят в состав алкалоидов в качестве структурных элементов. Так, алкалоиды семперверин и альзотонин содержат систему 2H-пиридо[3,4-b]индола (III) [3—7], а алкалоид криптоленин — структуру (IV) [8]. Гидрированная индолизиновая система (V) содержится в молекулах стрихнина, секуринина, вератровых алкалоидов: гермина, цевина, протоверина. 1- и 3-Алкилпурины (VI) и (VII) служат в качестве модельных веществ, участвуют в реакциях гликозирования и приравниваются по своей активности к антибиотикам и нуклеиновым кислотам [9, 10].





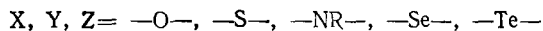
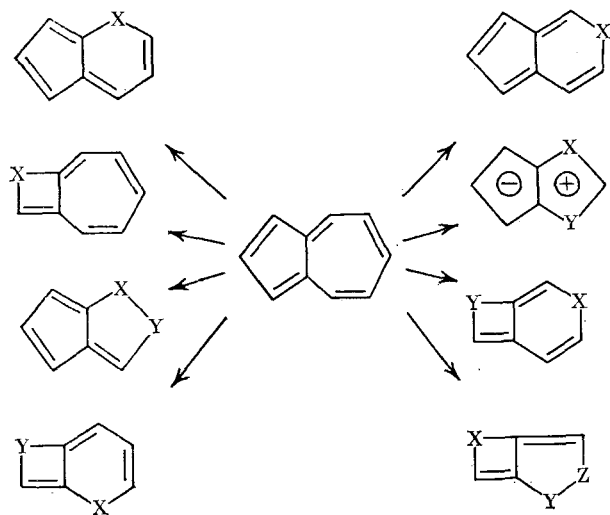
(VI)



(VII)

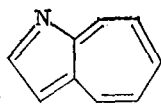
Успехи квантовой химии в создании теории ароматичности способствовали интенсивному развитию в последние три десятилетия химии гетерокарбониевых ароматических систем, среди которых особый интерес представляют аналоги небензойной ароматической системы азулена — псевдоазулены. Формально они могут быть получены заменой двухэлектронной двойной углерод-углеродной связи в ароматической системе на неподеленную пару электронов гетероатома, при этом ароматический характер системы чаще всего сохраняется [11—13]. Этот принцип структурной аналогии, давно известный в ряду: бензол — тиофен — фуран — пиррол, был впервые перенесен в 1957 г. Бойдом [14] и Майером [15], а позднее и другими авторами [16, 17] на большую группу гетероциклических соединений — псевдоазуленов, являющихся π -изоэлектронными аналогами азулена. Химия таких систем только начинает развиваться несмотря на то, что основополагающие работы Робинсона и соавт. [11—13] были опубликованы в первой четверти нашего столетия.

По вышеуказанному принципу из азулена формально могут быть получены многочисленные представители псевдоазуленовых систем, в которых одна, две или три двойные связи заменены гетероатомами:

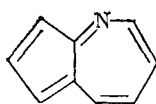


Для азазуленов (VIII), (IX), полиазазуленов и гетерониазуленов также возможны аналогичные «превращения» [18, 19].

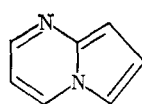
Число возможных систем сильно возрастает, если использовать одновременно различные гетероатомы. Двухъядерные конденсированные гетероциклические системы с общим для обоих циклов атомом азота — хинолизины — тоже рассматриваются как псевдоазулены (V), (X).



(VIII)



(IX)



(X)

Они составляют большую самостоятельную группу псевдоазуленов, химия которых представлена в монографии [20]. Химии индолизинов (V) посвящен обзор [21]. Почти все известные к настоящему времени псевдоазуленовые системы представлены в обзоре [22].

Азотсодержащих псевдоазуленов существует гораздо больше, чем серу- и кислородсодержащих; известна лишь одна псевдоазуленовая система, содержащая в качестве гетероатома селен [23]. Системы, содержащие теллур, а также системы с четырехчленным циклом до сих пор неизвестны, что объясняется неустойчивостью таких продуктов в первом случае или значительным угловым напряжением кольца во втором. Наиболее полно влияние гетероатома на электронное строение, электронные спектры, устойчивость и реакционную способность изучено для таких псевдоазуленовых систем, в которых неподеленная электронная пара гетероатома заменяет одну двойную связь в семичленном цикле азулена или бензазуленов. Поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь систем, представленных в табл. 1.

Псевдоазулены [b]-серии (XI)—(XIII) и [c]-серии (XIV)—(XVI) представляют собой неальтернантные 10π -изоэлектронные аналоги азулена. Соединения (XVII)—(XXVI) являются изоаналогами 14π -электронных систем 1,2-, 5,6- и 4,5-бензазуленов. Для 18π -электронных систем (XXVII)—(XXX) пока не существует аналогично построенных азуленов, как и для новой псевдоазуленовой системы (XXXI), полученной в 1975 г. [24]. Первоначально было предложено обозначать псевдоазулены, содержащие атом серы, как тиален [15], атом кислорода — как оксален [25], NR-группу — как азален [17]. Это обозначение по типу гетероатомов используется не всегда, хотя оно хорошо объясняет генетическую связь с азуленом. Конкретные соединения чаще называют по правилам ИЮПАК. Исключение составляют пириндины (XI) и (XIV). Соединения, представленные в табл. 1, расположены таким образом, что в правой части основной псевдоазуленовой системы находится циклопентановое кольцо, а гетероатом в левой части расположен в нижней половине гетероцикла. В верхнем углу циклопентановой части основной системы находится первый углеродный атом. Остальные атомы нумеруются по ходу часовой стрелки, причем гетероатом нумеруется в порядке общей очередности. Указанная номенклатура является наиболее распространенной и уже принята в ряде известных работ [14, 26—29].

II. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПСЕВДОАЗУЛЕНОВ

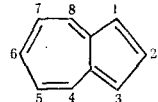
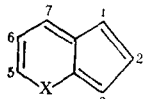
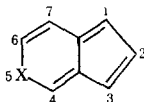
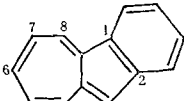
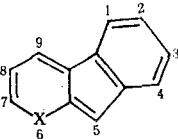
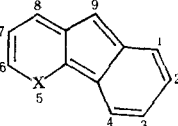
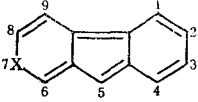
Методы синтеза псевдоазуленов существенно отличаются от методов синтеза азуленов, так как, в зависимости от желаемой псевдоазуленовой системы, скелет ее молекулы получают различными путями. Методы получения можно объединить, например, по типу последних стадий, приводящих к псевдоазуленам. Такой общей стадией в синтезе псевдоазуленов, как и азуленов, является дегидрирование насыщенных соединений.

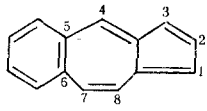
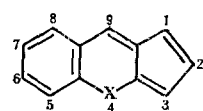
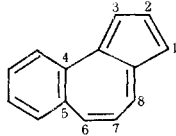
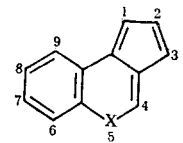
1. Дегидрирование насыщенных предшественников псевдоазуленов

Исторически первым и долгое время единственным способом получения азуленовых углеводородов было дегидрирование бициклических предшественников со структурой бицикло[5,3,0]декана или соответствующих частично ненасыщенных соединений [30—33]. Дегидрирование более или менее гидрированных соединений, уже имеющих гетероциклический скелет псевдоазуленов, используют только для достаточно устойчивых соединений. Этим путем получены многочисленные тиалены, как [b]-, так и [c]-серии (XIII), (XVI), (XIX).

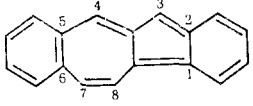
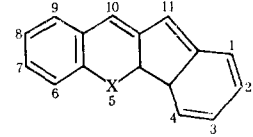
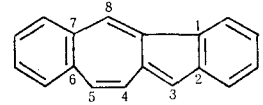
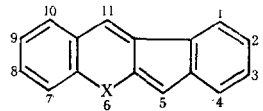
Псевдоазулены с одним гетероатомом в шестичленном цикле

Таблица 1

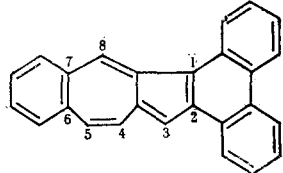
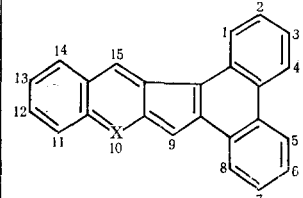
Азулены	Псевдоазулены	Шифр	X	Название		Ссылки
				по номенклатуре ИЮПАК	тривиальное	
10π-электронные системы						
 Азулен		(XI)	NR	1Н-пириндин	азален	[12, 13, 51, 60, 73]
		(XII)	O	циклопента[b]пиран	оксален	[14, 51, 53, 102]
		(XIII)	S	циклопента[b]тиапиран	тиален	[15, 18, 34, 35, 106]
		(XIV)	NR	2Н-пириндин	изоазален	[36, 37, 62, 72, 110]
		(XV)	O	циклопента[c]пиран	изооксален	[62]
		(XVI)	S	циклопента[c]тиапиран	изотиален	[34—37, 61—64]
14π-электронные системы						
 1,2-Бензазулен		(XVII)	NR	6Н-индено[2,1-b]пириндин	1,2-бензазален	[101]
		(XVIII)	O	индено[2,1-b]пиран	1,2-бензоксален	[104]
		(XIX)	S	индено[2,1-b]тиапиран	1,2-бензтиален	[34]
		(XX)	NR	5Н-индено[1,2-b]пириндин	2,3-бензазален	[59]
		(XXI)	S	индено[1,2-b]тиапиран	2,3-бензтиален	[55]
		(XXII)	NR	7Н-индено[2,1-c]пириндин	1,2-бенз-изо-азален	[66—68, 116]

		(XXIII) (XXIV) (XXV)	NR O S	4Н-циклопента[б]хиолин циклопента[б]хромен циклопента[б]тиахромен	5,6-бензаален 5,6-бензоксален 5,6-бензтиален	[16, 19, 43—46] [14, 16, 25, 57] [25, 28, 38]
		(XXVI)	NR	5Н-циклопента[с]хиолин	6,7-бензизоазален	[29]

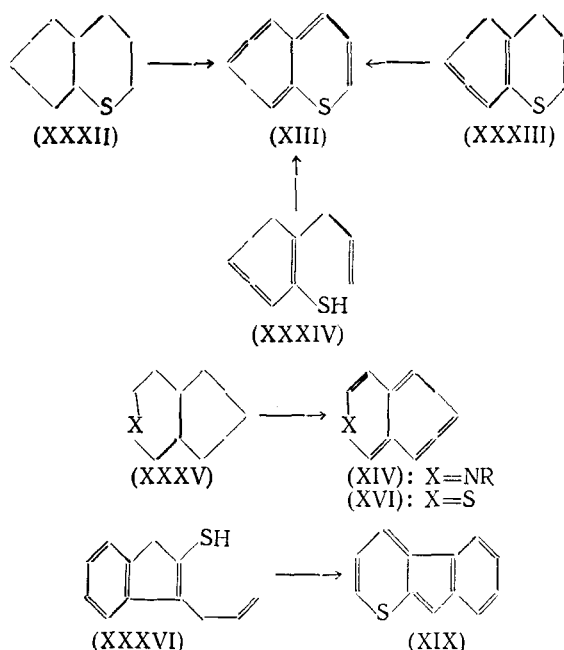
18π-электронные системы

		(XXVII)	NR	5Н-индено[1,2-б]хиолин	2,3;5,6-добензаален	[12, 13, 27]
		(XXVIII) (XXIX) (XXX)	NR O S	6Н-индено[2,1-б]хиолин индено[2,1-б]хромен индено[2,1-б]тиахромен	1,2;5,6-добензаален 1,2;5,6-добензоксален 1,2;5,6-добензтиален	[28, 52, 74, 103] [14, 26, 28, 57, 74, 77, 80, 103—105] [34, 49, 111]

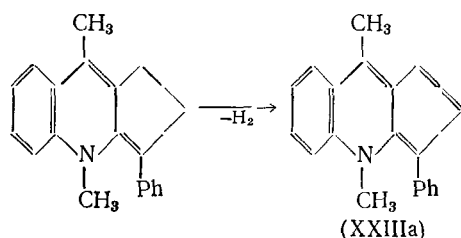
Системы с числом π-электронов >18

7 * 99			(XXXI)	NR	10Н-дибенз[4,5;6,7]-индено[2,1-б]хиолин	фенантрено[9,10-а]-5,6-бензаален	[24]
--------------	--	--	--------	----	---	----------------------------------	------

* Азуленовые системы данного строения неизвестны.



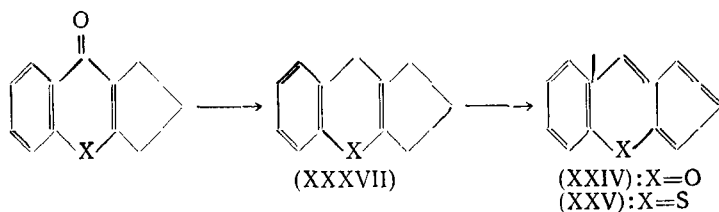
Гидрированные серусодержащие гетероциклы (например, (XXXII), (XXXIII), (XXXV)) или меркаптаны с открытой цепью (XXXIV), (XXXVI) [34] дегидрируются в газовой фазе над Pd/C при температуре 300—350° [35—38]. Суммарный выход зависит от стадии дегидрирования, которая редко протекает с высоким (~30%) выходом; он может составить и лишь несколько процентов из-за низкой активности катализатора [37]. Однако этот метод является до сих пор лучшим способом получения не только тиаленов, но и 2-фенилпириндина (XIV) [36]. Таким путем удобно получать и другие псевдоазуленовые системы, например, замещенный 4Н-циклопента [b]хинолин (XXIIIa) [17], но дегидрирование проводят в кипящем ксилоле в течение 10 ч в атмосфере азота с тем же катализатором, выход 53%.



При дегидрировании над Pd/C, а также при использовании в качестве катализаторов $\text{Cu}_2\text{Cl}_2/\text{C}$ при 300° или серы при 200°, кислородсодержащие предшественники (например, (XXXIII), X=O) дают лишь продукты осмоления [37].

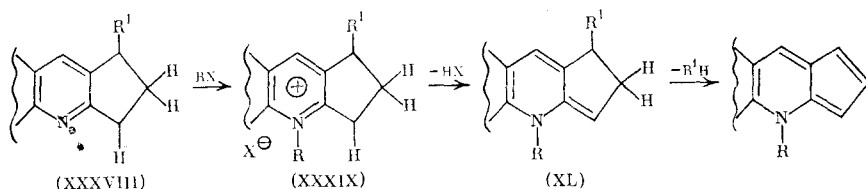
В очень мягких условиях проходит дегидрирование предшественников азулена хлоранилом, и поэтому оно широко применяется для получения азуленов, содержащих заместители, неустойчивые к высокой температуре [39—42]. Для эффективного дегидрирования необходимо, чтобы предшественник уже обладал высокой степенью ненасыщенности. Для синтеза псевдоазуленов этот агент используется крайне редко [25, 35]. В работе [25] описано получение незамещенных псевдоазуленов (XXIV) и (XXV) из хромона и тиахромона соответственно с применением дегидрирования (XXXVII), X=O, S, хлоранилом, однако авторы не указали условий дегидрирования, а продукты реакции не были вы-

делены в чистом виде.



Рядом авторов было обнаружено взаимодействие хлоранила с псевдоазуленами, например, с 4Н-циклопента[б]хинолином (XXIII) и 5-циклопента[с]хинолином (XXVI), причем последние замещаются остатком хлоранила в положениях 1 и 3 [29, 43, 44].

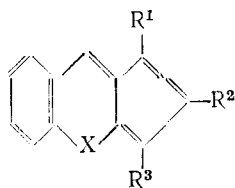
Дегидросоединения типа (XXXVIII) могут быть переведены в полностью ароматические системы постадийным элиминированием атомов водорода в насыщенном циклопентановом или цикlopентеновом цикле, либо дегидрогалогенированием четвертичных солей, либо какой-нибудь другой реакцией отщепления.



Особенно хорошо проходит кислотнo-катализируемое отщепление воды от оксипроизводных (XL), $R^1 = OH$ [45, 46]. При этом необходимо точное соблюдение условий, так как псевдоазулены могут разлагаться кислотами. Известен факт фотохимического дегидрирования [24].

2. Конденсация ароматических альдегидов и кетонов

Рассмотренный выше способ является общим способом перехода от соединений, уже имеющих псевдоазуленовый скелет, к собственно псевдоазуленам. Поскольку при реакциях конденсации могут возникать новые С—С- и С—Х-связи, всегда можно подобрать подходящие исходные соединения, образующие псевдоазуленовую систему; дегидрирование при этом вовсе не является необходимым. Вид исходных соединений может быть задан желаемой конкретной структурой конечного продукта. Например, конденсацией салицилового альдегида или *o*-меркаптобензальдегида с арилзамещенными Δ^2 -циклопентенонами в присутствии ацетата пиперидина в бензоле получены арилзамещенные бензо[б]циклопента[е]пираны (или циклопента[б]хромены) (XXIVa—в) [14, 27, 27, 47] и -тиапираны (циклопента[б]тиахромены) (XXVa) [28]:



(XXIV a—в): X=O
(XXVa): X=S

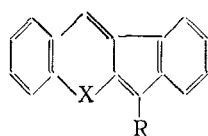
a: $R^1=R^3=H$; $R^2=Ph$ [14, 47]

б: $R^1=R^2=Ph$; $R^3=H$ [27]

в: $R^1=H$; $R^2=R^3=Ph$ [28]

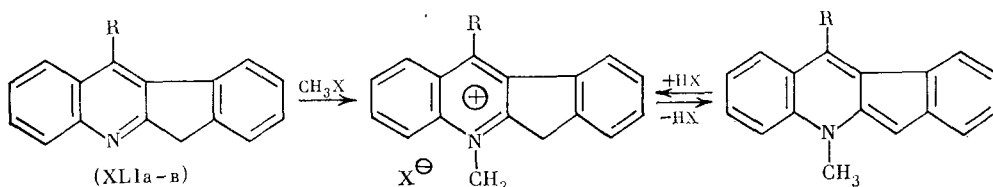
Этот способ особенно удобен для получения тетрациклических псевдоазуленов, образующихся иногда с выходами до 80%. Индено[2,1-б]-

хромен (XXIXa) и индено[2,1-b]тиахромены (XXX), R=H были получены конденсацией инданона-2 соответственно с салициловым и *o*-меркаптобензальдегидом [28, 48, 49]. Конденсация замещенных 2-инданонов или 2-инданониминов с салициловым альдегидом приводит к 5-замещенным производным индено[2,1-b]хромена [26, 50].



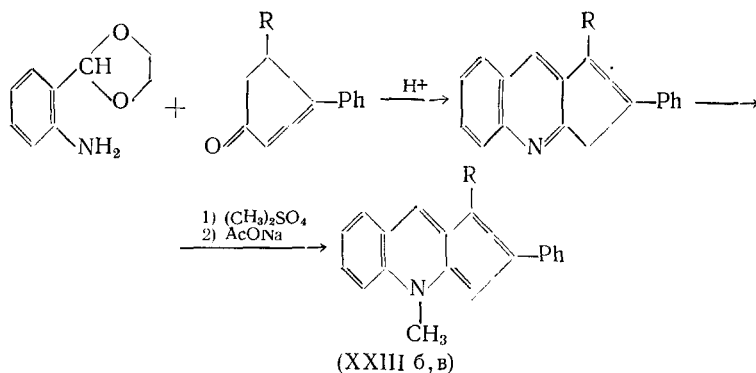
(XXIX a—д): X=O а: R=H [14, 48]
 (XXX): X=S [28, 49] б: R=CH₃ [50]
 в: R=2-инданил [50]
 г: R=COOC₂H₅ [50]
 д: R=CN [28]

Однако таким путем нельзя получить азотсодержащие псевдоазулены: попытки проведения конденсации в нейтральной или щелочной среде (щелочь в спирте или пиперидин в бензоле) не дают непосредственно конечных продуктов. Этиленацеталь *o*-аминобензальдегида с фенил- Δ^2 -циклопентенонами в этих условиях не образует псевдоазуленов и даже не дает продуктов кляйзеновской конденсации [51]. В случае конденсации инданона-2 с *o*-аминобензальдегидом, *o*-аминоацетофеноном или *o*-аминобензофеноном в кислой среде образуются оптимально дегидрированные основания (XLla—в), превращаемые кватернизацией и последующим щелочным расщеплением четвертичных солей в азотсодержащие псевдоазулены (XXVIIIa—в) с выходом ~25% [52].



а: R=H
 б: R=CH₃
 в: R=Ph

Поскольку *o*-аминобензальдегид неустойчив, можно применять его этиленацеталь, конденсация которого с 3-фенил- и 3,4-дифенил- Δ^2 -циклопентенонами в спиртовом растворе соляной кислоты приводит с хорошим выходом (до 80%) к псевдоазуленам (XXIIIб, в) [51, 53].



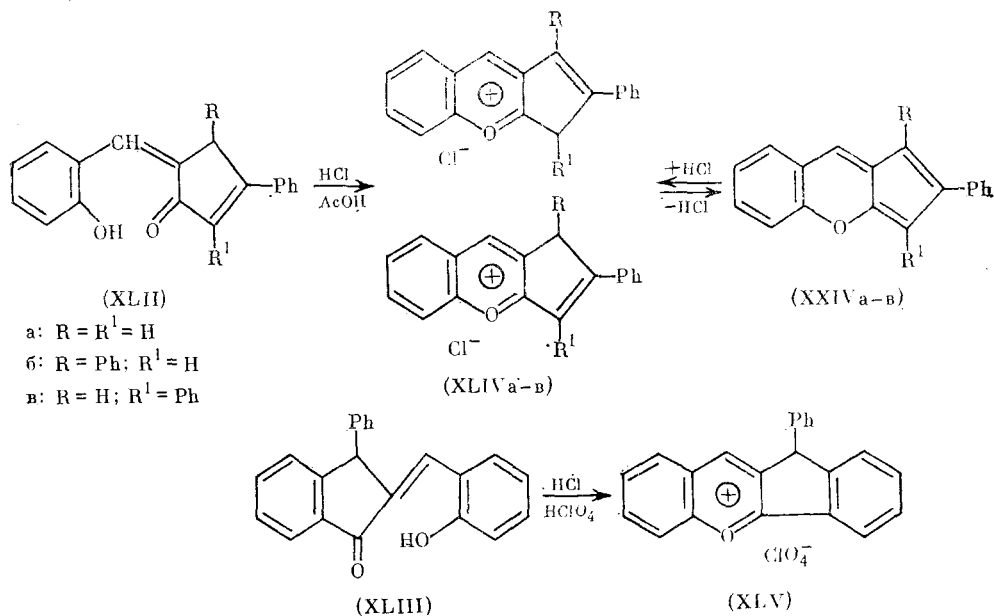
б: R=H
 в: R=Ph

3. Депротонирование пиридиновых, хинолиновых, пирилевых и тиапирилевых солей

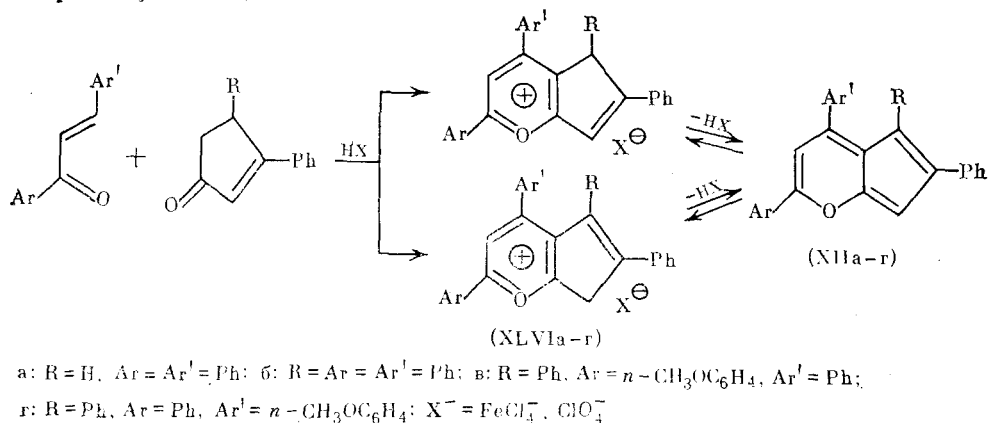
Описание депротонирования гетерониевых солей как метода получения псевдоазуленовых систем логически является продолжением предыдущего раздела и тесно с ним связано в синтетическом плане, ибо боль-

шинство промежуточных продуктов и солей на их основе в этом случае получаются конденсацией альдегидов и ароматических (а также α,β -непредельных) кетонов. Депротонирование гетерониевых солей фактически означает дегидрирующую стадию, завершающую синтез псевдоазулена, но, так как число полученных этим путем конечных систем довольно значительно, а сама реакция не со всеми солями идет гладко, мы выделяем эту стадию в отдельный раздел.

Салициловый альдегид с фенилзамещенными Δ^2 -циклопентенонами или 1-инданомом вступает в кляйзеновскую конденсацию в щелочной среде с образованием соответствующих оксихалконов (XLII) или (XLIII) [54, 55], которые в смеси уксусной и соляной кислот дают соли бензопирилия (XLIVa—в) и (XLV). Однако если раствор солей (XLIVa—в) при разбавлении водой образует псевдоазулены (XXIVa—в), то (XLV) при гидролизе в присутствии ацетата натрия разлагается [55—57].

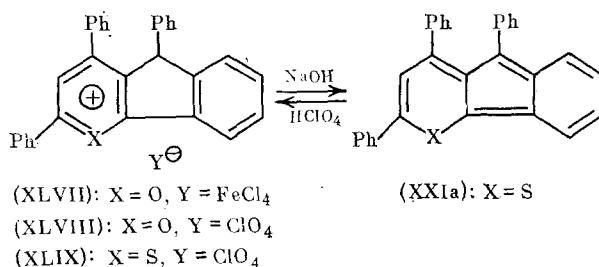


Халконы и производные фенилзамещенных Δ^2 -циклопентенонов конденсируются при действии $FeCl_3$ в уксусном ангидриде в хлороферраты (XLVIa—г) с выходом 35%. Как хлороферраты, так и перхлораты (XLVIa—г) при обработке ацетатом натрия образуют циклопента[б]-пираны (XIIa—г) с высокими (до 90%) выходами [47, 58, 59].



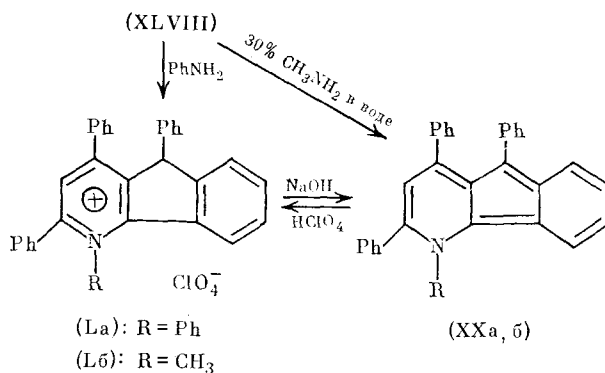
Аналогично реакцией бензальацетофенона с 3-фенилинданом-1 получен тетрахлоферрат (XLVII) (выход 48%), который переведен в

перхлорат (XLVIII) обработкой 70%-ной хлорной кислотой. При конденсации эквимольных количеств ацетофенона с 2-бензилиден-3-фенилинданом-1 образуется хлороферрат (XLVII) лишь с 20%-ным выходом [55].

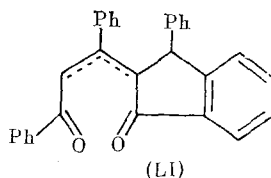


Перхлорат (XLVIII) при действии 10%-ного водного раствора Na₂S и последующем добавлении 20%-ной хлорной кислоты образует тиапирилеву соль (XLIX) (выход 93%), которая депротонируется водно-спиртовым раствором щелочи и ацетата натрия с образованием 2,4,5-трифенилиндено[1,2-б]тиапирана (XXIa). Горячая вода также гидролизует соль (XLIX), но медленнее.

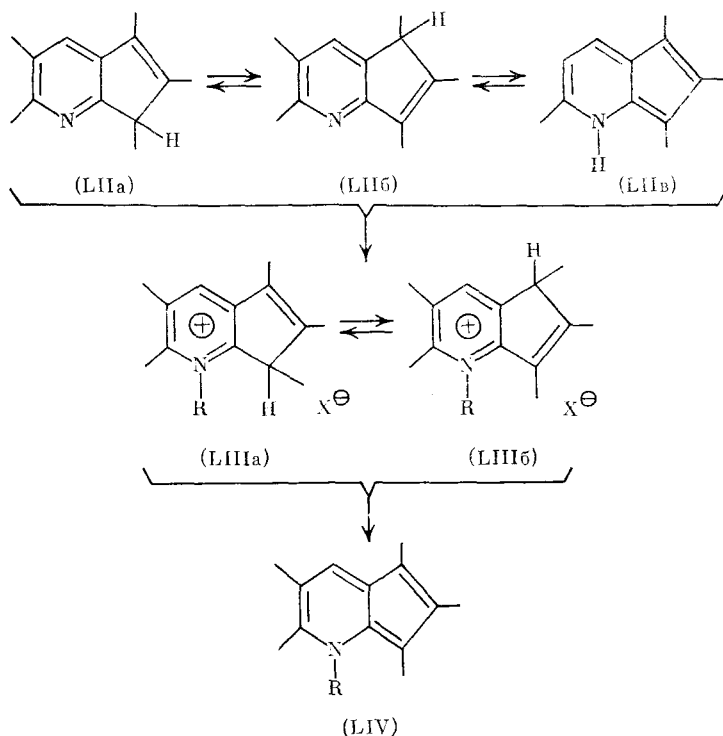
Перхлорат (XLVIII) при взаимодействии с анилином превращается в N-фенилпиридиниевую соль (La) с выходом 59%. Депротонирование соли (La) водно-спиртовой щелочью дает 1,2,4,5-тетрафенил-1Н-индено[1,2-б]пиридин (XXa). Обработка той же соли (XLVIII) 30%-ным водным метиламином приводит с 55%-ным выходом к 1-метил-2,4,5-трифенил-1Н-индено[1,2-б]пиридину (XXб), который может давать перхлорат замещенного N-метилпиридиния (Lб).



Если гетерониевые соли фенилзамещенных производных циклопента[б]хромена (XLIV), циклопента[б]пирана (XLVI), индено[1,2-б]тиапирана (XLIX) и индено[1,2-б]пиридина (L) при гидролизе водно-спиртовыми растворами щелочи или ацетата натрия дают соответствующие псевдоазулены, то в тех же условиях перхлорат индено[1,2-б]хромия (XLV) и индено[1,2-б]пиридия (XLVIII) образуют лишь исходные продукты, т. е. 3-фенил-2-салицилиденинданон-1 (XLIII) и 2-(3-оксо-1,3-дифенилпропилиден)-3-фенилинданон-1 (LI) соответственно.

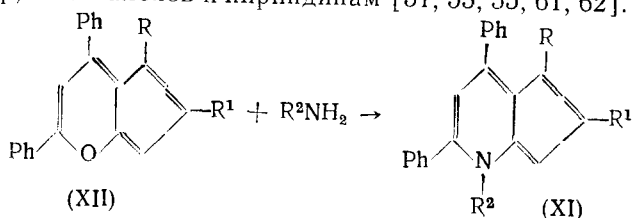


Четвертичные соли азотсодержащих псевдоазуленов получают кватернизацией соответствующих гетероциклических оснований алкилгалогенидами или тозилатами в апротонных растворителях [28, 45, 51—53, 60]. Несмотря на таутомерию основания (LII) (возможные таутомеры LIIa—в), при алкилировании с хорошим выходом образуется четвертичная соль (LIII) (продукты С-алкилирования обнаружены лишь в виде следов). Щелочное депротонирование четвертичных солей (LIII) приводит к псевдоазуленам (LIV).



Таким образом, большинство псевдоазуленовых систем может быть получено депротонированием соответствующих гетерониевых солей (за исключением систем [с]-ряда). Для некоторых солей депротонирование проходит уже в присутствии воды, для других применяют растворы ацетата натрия или щелочи, в зависимости от основности и устойчивости конечных продуктов. Выходы азотсодержащих псевдоазуленов 60—80%, кислородных аналогов — около 90%.

Следует также остановиться на реакциях прямого замещения гетероатомов в системе псевдоазулена, так как они позволяют прямо перейти, например, от оксаленов к пириндинам [51, 53, 55, 61, 62].



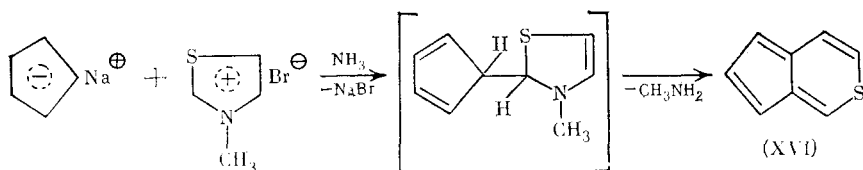
При непродолжительном нагревании соединений (XII) с избытком анилина, бензиламина или бутиламина в диметилформамиде с хорошими выходами получены 1-замещенные 1Н-пириндины (XI) [51—53]. Если в реакцию вводятся перхлораты пирилия, соответствующие пиранам (XII), то в условиях реакции промежуточно образуются пираны (XII). Решающим фактором для успешного протекания реакции является, очевидно, высокая температура кипения диметилформамида, так как при нагревании до температуры кипения в 10%-ном спиртовом растворе аммиака [47, 58], а также при нагревании в этаноле с аминами, соединения (XII)

остаются неизменными. Оксалены, имеющие кислородный атом, непосредственно связанный с ароматическим ядром, не могут быть этим способом переведены в азотсодержащие псевдоазулены. Попытки превратить 5,6-бензоксален (XXIV) в 4Н-циклопента[б]хинолин (XXIII) не увенчались успехом (были получены лишь полимерные продукты конденсации исходного соединения [51, 55]).

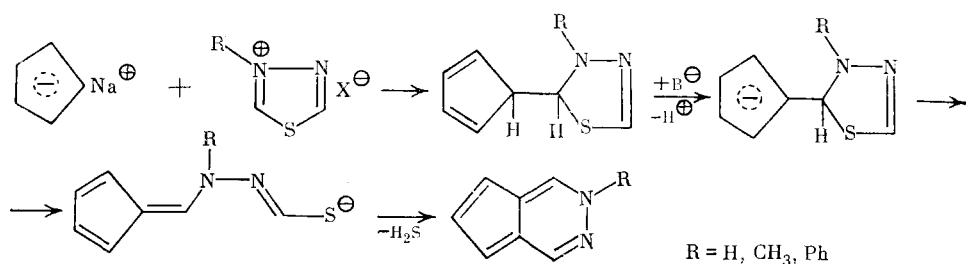
4. Прочие методы синтеза

Кроме описанных выше, существует еще несколько методов получения псевдоазуленов. Эти методы, хотя и не являются столь распространенными, могут быть с успехом применены в некоторых случаях.

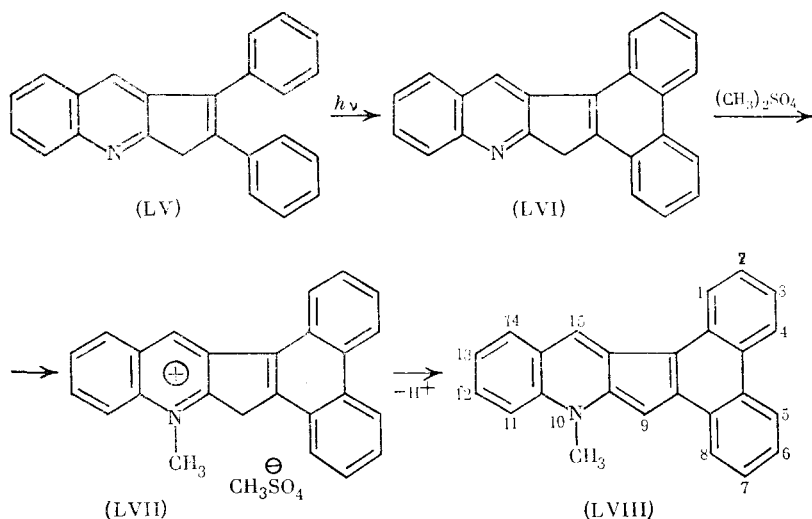
Аналогично синтезу азулена по Гафнеру цикlopentadiенил-анион может быть использован для получения цикlopента[с]тиапирана [63, 64].



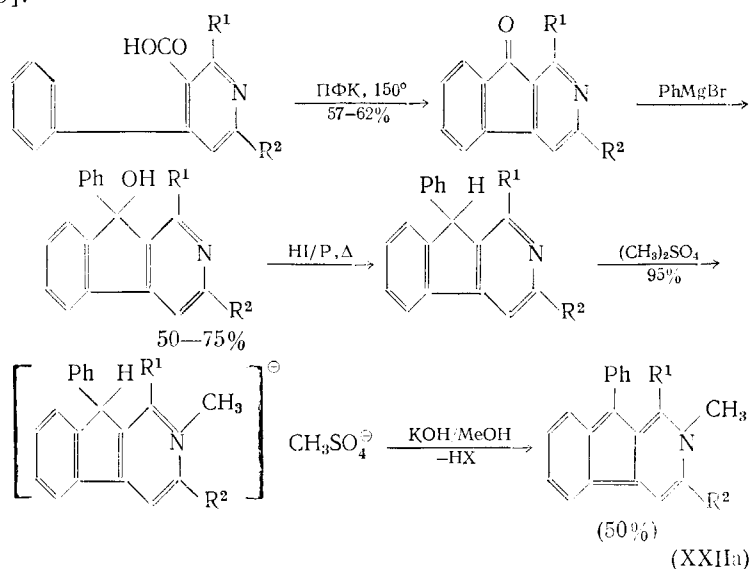
Выход (XVI) составляет лишь 10%, но этот метод является фактически одностадийным. Он служит до сих пор единственным методом получения 2Н-циклопента[д]пиридазина [65].



Фотохимическая окислительная циклизация 1,2-дифенил-3Н-циклопента[б]хинолина (LV) приводит к образованию новой гексациклической структуры (LVI) [24]. Последующая кватернизация диметилсульфатом и обработка ацетатом натрия дает полностью сопряженную полициклическую систему (LVIII) — 10-метилдибенз[4,5,6,7]индено[2,1-б]хинолин с выходом 54%.

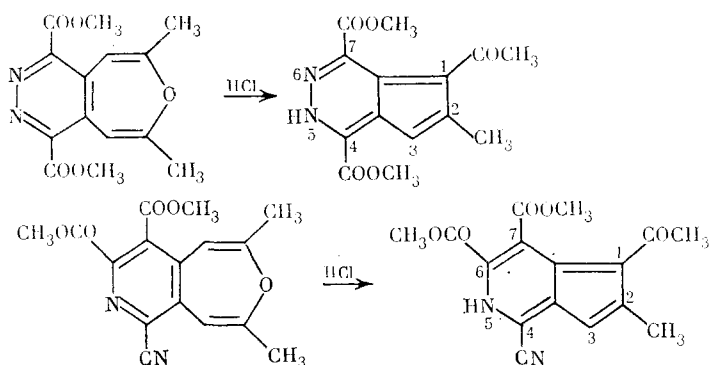


Описано получение производного 2H-индено[2,1-с]пиридина (XXIIa) [66—68].



ППК — полифосфорная кислота

Производные оксепинопиридазина и оксепинопиридина под действием HCl способны перегруппировываться в соответствующие псевдоазулены — 5H-циклопента[d]пиридазин и 5H-циклопента[с]пиридин [69]:



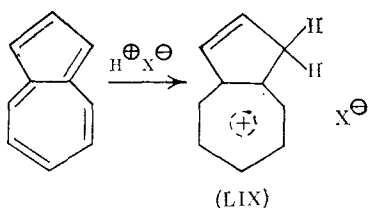
III. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Реакционная способность псевдоазуленов до сих пор изучена недостаточно, причем для многих систем сведения о поведении в химических реакциях отсутствуют полностью. Данные о предпочтительных реакционных центрах, полученные в результате квантовохимических расчетов, рассматриваются ниже. Примеры реакционной способности, известные к настоящему времени, в основном хорошо соответствуют этим теоретическим данным и указывают на строгую аналогию со свойствами азулена. Повышенная электронная плотность пятичленного кольца и дефицит электронов у атомов гетероцикла обуславливают высокую реакционную способность первого и пассивность второго к электрофильным агентам. Псевдоазулены, как и азулен, легко образуют π -комплексы с различными π -кислотами: тринитробензолом, пикриновой кислотой и т. п.

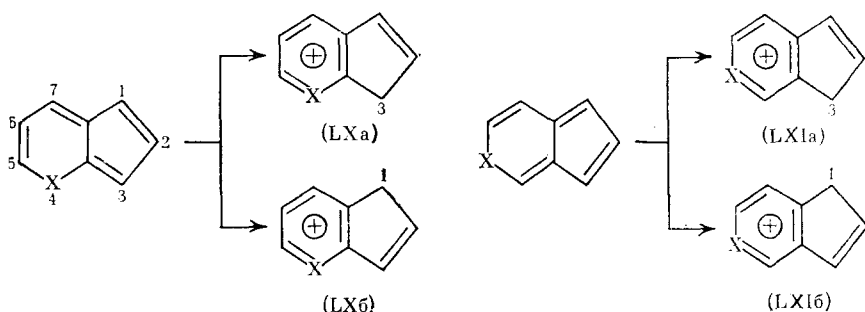
Тринитробензолные комплексы часто используют для очистки, идентификации и выделения неустойчивых псевдоазуленов, так как такие комплексы легко распадаются на компоненты при хроматографировании на окиси алюминия. Иногда в реакцию электрофильного замещения вводят тринитробензол [70], нерастворимый тринитробензол затем легко отделяется.

1. Основность

Высокая основность азулена обуславливает образование соли азуления (LIX) при действии концентрированных минеральных кислот [32, 33, 71].

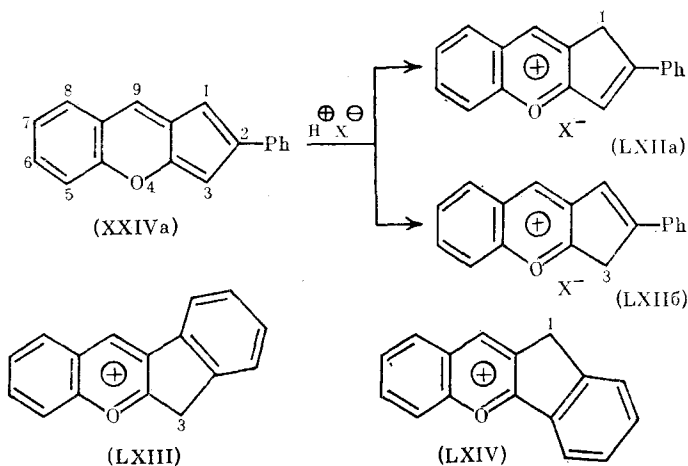


Псевдоазулены дают аналогичные катионы, но при этом возможно образование двух таутомерных форм (LXa, б) в связи с тем, что наличие гетероатома нарушает симметрию молекулы. Выбор между этими катионами принципиально важен как для установления строения образующихся солей и их производных, так и для выяснения влияния гетероатома на электронную плотность атомов пятичленного кольца.



По данным работы [72], соединения [c]-серии ($X=S$) могут протонироваться как в 1, так и в 3 положения, но последнее направление предпочтительнее, и поэтому чаще всего образуется катион (LXIa), $X=S$. В соединениях [b]-серии ($X=O, NR$) протонирование проходит исключительно в положение 1 [51, 57, 58, 73].

В работе [57] сравнивались данные ПМР-спектров пирилевой соли (LXII) с таковыми для солей (LXIII) и (LXIV) и на основании изучения химических сдвигов метиленовых протонов (в CF_3COOH) в этих соединениях был сделан вывод о том, что протонирование 2-фенилциклопента[b]хромена (XXIVa) проходит исключительно в положение 1 с образованием катиона (LXIIa):



Большинство псевдоазуленов являются основаниями более сильными, чем азулен. О значениях pK_a отдельных псевдоазуленов сообщалось в обзорной статье [22] (pK_a незамещенного азулена составляет 1,7). Известно, что фенилзамещенные 1Н-пириндины (XI) и N-метилциклопента[b]хинолины (XXIII) протонируются даже уксусной кислотой, т. е. их pK_a превышает 4,5 [51].

Основность азулена и псевдоазуленов чаще всего характеризуется коэффициентом распределения K_o [32]:

$$K_o = \frac{\text{концентрация псевдоазулена в инертном растворителе}}{\text{концентрация псевдоазулена в водной кислоте}}$$

Коэффициент распределения K_o измерялся как функция от значения гамметовской функции кислотности H_o водного слоя. Для определения основности надо выбрать значение H_o , при котором коэффициент K_o становился бы равным единице. Значение функции кислотности Гаммета H_o ($K_o=1$) было измерено спектрофотометрически для некоторых псевдоазуленов, содержащих различные гетероатомы [28]. Мы все же считаем (в соответствии с данными работы [74]), что по значению H_o основность этих соединений может быть определена лишь приблизительно из-за различной растворимости сравниваемых соединений в органических растворителях. Поэтому данные значений H_o ($K_o=1$) служат лишь для того, чтобы очень приблизительно показать, что азотсодержащие псевдоазулены значительно основнее, чем кислород- или серусодержащие аналоги, и что основность псевдоазуленов выше основности азулена.

Количественные данные о реакционной способности азуленов и псевдоазуленов по отношению к электрофильным агентам были получены измерением скорости обмена активных атомов водорода (в положениях 1 и 3 как азулена, так и псевдоазуленов) на дейтерий в кислой среде [74]. Константа скорости обмена в азулене меньше, чем в 2,3; 5,6-дизбензоксалене и в N-метил-2,3;5,6-дизбензпириндине. Авторы отмечают, что скорость замещения H—D, измеренная в разбавленном растворе CH_3COOD в CH_3OD для этих псевдоазуленов, как и для некоторых азуленов, соответствует реакционной способности этих соединений, предсказанной Борсдорфом по π -электронным плотностям, рассчитанным методом ЛКАО МО [см. гл. IV].

2. Реакции электрофильного замещения

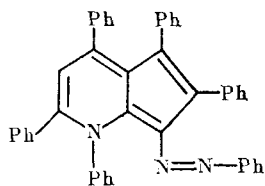
Электрофильное замещение в псевдоазуленах проходит исключительно в положения 1 и (или) 3 (пятичленное кольцо), т. е. совершенно аналогично замещению в азуленах. Если оба положения в пятичленном кольце свободны, то в большинстве случаев получают смеси моно- и дизамещенных продуктов, которые могут быть разделены только длительными операциями; предсказанные предпочтительные места направления реакций практически не были доказаны. В большинстве случаев реакции проводились на соединениях, имеющих порознь свободными только 1 или 3 положения. Для других соединений получены в основном дизамещенные продукты.

а) Азосочетание

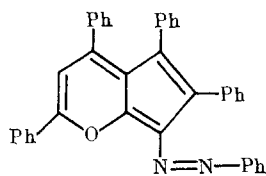
Среди неактивированных бензоидных ароматических соединений имеется лишь небольшое число веществ, способных вступать в реакцию азосочетания с солями диазония, тогда как для азуленов эта реакция облегчается низкой энергией локализации для электрофильной атаки в положение 1 (3). Все исследованные к настоящему времени азулены легко дают азокрасители [33].

Псевдоазулены (XIa), (XIIa), (XVI) и (XXIIIб, в) гладко сочетаются с борфторидами бензол- и *n*-нитробензолдиазония в ацетонитриле [51] или в смеси диоксан—этанол [58]. На первой стадии образуются четвертичные соли, например (LXVIII), которые при действии основа-

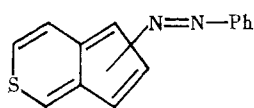
ния (ацетат натрия) превращаются в азосоединения с выходом 70—90%.



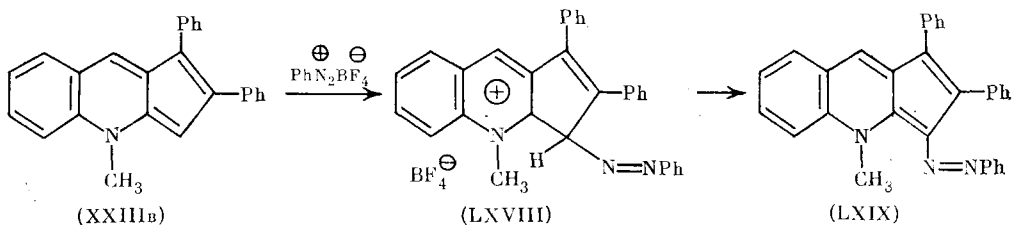
(LXV) из (XIa)



(LXVI) из (XIIa)



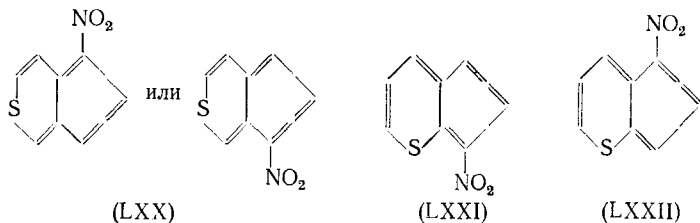
(LXVII) из (XVI)



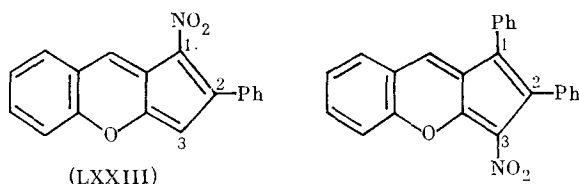
Азокрасители типа (LXIX) имеют азогруппу в положении 3, тогда как в случае 2-фенилциклопента[b]хинолина (XXIIIb) азогруппа может вступать в положения 1 или 3. Действительно, при азосочетании было получено два структурно изомерных азокрасителя, о чем свидетельствуют данные ТСХ, но разделить изомеры кристаллизацией не удалось [51].

б) Нитрование

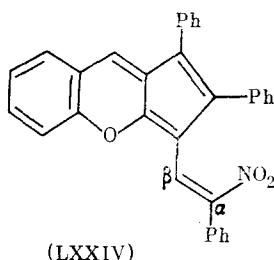
Вследствие чувствительности псевдоазуленов к сильным кислотам и окислителям их не удастся пронитровать нитрующей смесью, однако это легко достигается действием $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в уксусном ангидриде или тетранитрометана в пиридине [26, 33, 34, 50, 61, 72, 75]. Известны только моонитропроизводные псевдоазуленов: попытки получения динитропроизводных действием избытка тетранитрометана в пиридине, а также нитрата меди или серебра в уксусном ангидриде оказались безуспешными [72]. Описано получение нитропсевдоазуленов: 3-нитро-1,2,5,7-тетрафенилциклопента[b]пирина и 3-нитро-1,2;5,6-дбензоксалена, а также 1(3)-нитроциклопента[c]тиапирана (LXX) [61, 72]. Отмечено, что свойства продукта (LXX) не позволяют сделать выбор между структурами 1- и 3-замещенных производных.



Циклопента[b]тиапиран (XIII) при нитровании избытком тетранитрометана в пиридине дает два изомерных продукта (LXXI) и (LXXII), структура которых однозначно не определена. Однако для 2-фенилциклопентахромена (XXIVa) установлено, что его реакция с $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ в пиридине приводит исключительно к 1-нитропроизводному (LXXIII), тогда как 1,2-дифенилпроизводное циклопентахромена нитруется, как и ожидалось, в положение 3 [75].

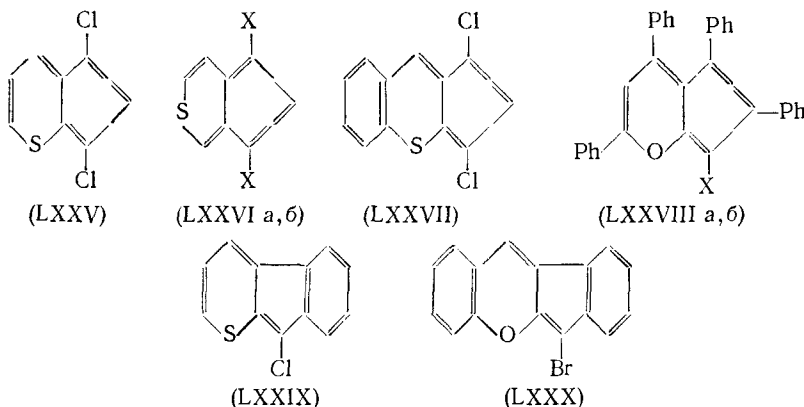


3-транс-Стирилпроизводное 1,2-дифенилциклопентахромена способно вступать в реакцию нитрования по α -углеродному атому стирильного остатка, т. е. в положение, наиболее удаленное от циклопентахроменового ядра и одновременно сопряженное с ним (принцип винилогии) [76], образуя нитростирилпроизводное (LXXIV):



в) Галогенирование

Лучшими галогенирующими агентами для азуленов [33] и псевдоазуленов являются N-галогенсукцинимиды, использование которых позволяет получать моно- и дигалогензамещенные производные с высокими выходами (до 82%) [26, 34, 38, 50, 58, 61, 72].



a: X=Cl
б: X=Br

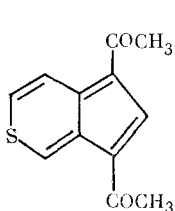
При галогенировании псевдоазуленов, не содержащих заместителей в положениях 1 и 3, получены дизамещенные продукты (LXXV) [34], (LXXVIa, б) [61, 72] и (LXXVII) [38]. Монозамещенные псевдоазулены (LXXVIIIa, б) [58], (LXXIX) [34] и (LXXX) [26, 50] также были получены с помощью N-галогенсукцинимидов. Попытка получения трихлорпроизводного из циклопента[с]тиапирана (LXXVIa) приводит лишь к полимерному материалу [72], в то время как 1,3-дихлоразулен способен хлорироваться N-хлорсукцинимидом с образованием 1,3,5-трихлоразулена с выходом 17% [77].

г) Ацилирование и формилирование

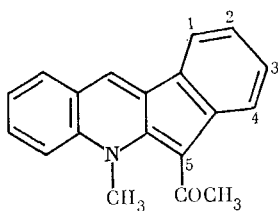
Известно, что азулены ацилируются хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии хлористого алюминия, хлорной кислоты или четыреххлористого олова с образованием 1-моно- и 1,3-диацильных производ-

ных. Реакция с $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ протекает практически количественно без катализатора [33]. Осуществлено ацилирование азулена хлорангидридами или бромангидридами щавелевой, малоновой и фенилуксусной кислот.

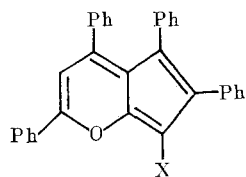
Однако все эти методы мало применимы к псевдоазуленам из-за их большей основности и меньшей химической стабильности. 1,3-Диацетилциклопента[с]тиапиран (LXXVIb) получен при ацилировании (XVI) уксусным ангидридом в присутствии SnCl_4 лишь с выходом 9% [61, 71].



(LXXVIb)

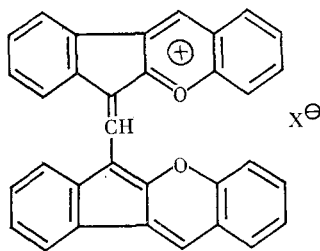


(XXVIIIr)



(LXXXI): X = CHO

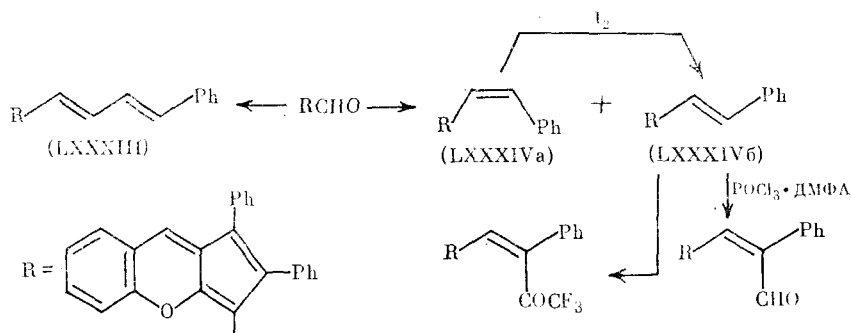
С уксусным ангидридом без катализатора был получен 5-ацетил-N-метил-1,2;5,6-дибензазулен (XXVIIIr) [52]. Для получения формилпроизводных чаще всего применяется реакция Вильсмайера — Хаака [26, 50, 52, 58]. Из азулена этим методом получены как моно-, так и диформилазулен [33]. Альдегид (LXXVI) получен формилированием (XIIb) комплексом $\text{POCl}_3 \cdot \text{DMFA}$ с выделением промежуточно образующегося дихлорфосфата $[\text{X}=\text{CH}=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{PO}_2\text{Cl}_2^-]$ с высоким выходом. При нагревании 2-фенилциклопентахромена с избытком реактива Вильсмайера получен 1,3-диальдегид с выходом 70% [75]. Термическое ацилирование (XXIVa) малоновой кислотой без растворителя приводит к 1-ацетилпроизводному [78]. В мягких условиях (многодневное воздействие оксалилбромид в CCl_4 при 20°) псевдоазулены (XIII), (XXVIII) и (XXIX) образуют замещенные глиоксильные кислоты, которые при нагревании до 70° декарбонилируются до соответствующих карбоновых кислот [79, 80]. Показано [26, 52], что для псевдоазуленовых альдегидов характерна высокая основность и легкость гидролитического отщепления формильной группы при нагревании в присутствии минеральных кислот. Спиртовой раствор 3-формилдибензоксалена [26] в присутствии POCl_3 дает с отщеплением формильной группы диоксалилметановое производное интенсивно зеленого цвета (LXXXII) (λ_{max} 722 нм, $\lg \epsilon = 4,42$ в метаноле).



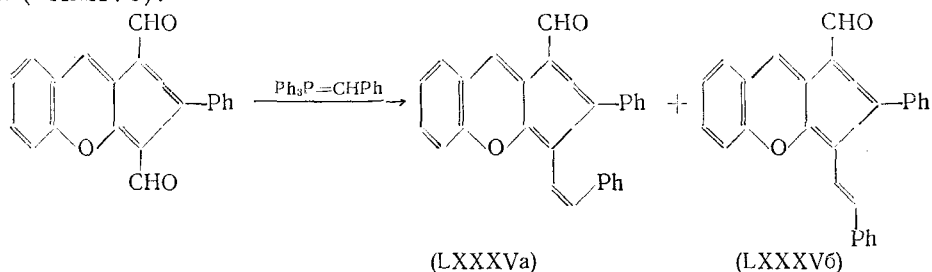
(LXXXII)

Это же соединение может быть получено из дибензоксалена и 3-формилдибензоксалена аналогично синтезу диазуленилметанового красителя, полученного конденсацией азулена с 1-формилазуленом [33]. Псевдоазуленовые альдегиды могут быть использованы для получения других, например полиеновых, производных. Так, из моно- и диформилпроизводных циклопентахромена реакцией Виттига [76] получен ряд стирилзамещенных псевдоазуленов. С циннамилиденфосфораном получен практически индивидуальный *транс*, *транс*-изомер (LXXXIII), а с бензилиден-

фосфораном — *цис*- и *транс*-изомеры (LXXXIVa, б) в соотношении $\approx 1:2$. *цис*-Изомер (LXXXIVa) количественно превращается в *транс*-изомер при действии каталитических количеств I_2 по аналогии с изомеризацией *цис*-1-стирилазулена [81, 82].



Соединение (XXXIVб) способно вступать в реакцию электрофильного замещения по боковой группе $CH=CH-Ph$ (в α -положение стирильного остатка). Повышенная электронная плотность на С(1)-атоме 2-фенилциклопентахромоновой системы сказывается на структурной избирательности реакции Виттига для 1,3-диальдегида, который с одним эквивалентом $Ph_3P=CHPh$ дает *цис*- и *транс*-3-стириральдегиды (LXXXVa) и (LXXXVб).

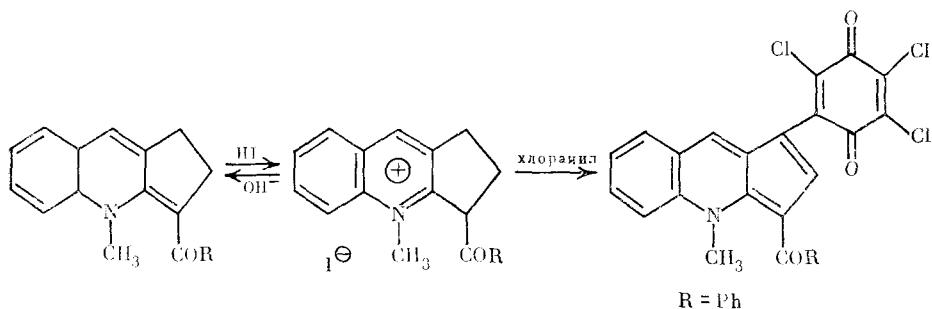


д) Реакции с органическими π -кислотами

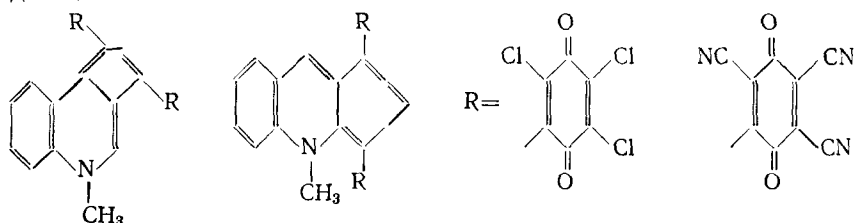
Реакция 7,7,8,8-тетрацианхинодиметана (ТЦХД) с азуленом приводит к образованию продукта 1,6-присоединения по хиноидной системе связей ТЦХД в результате первоначального одноэлектронного окисления донора акцептором [83], точно так же, как и в реакции азулена с тетрацианэтиленом [84, 85].

Псевдоазулены также легко образуют π -комплексы с различными кислотами: тринитробензолом, пикриновой кислотой и т. п. [7, 14, 27, 32, 33]. Комплексы с тринитробензолом часто используют для очистки, идентификации и выделения неустойчивых псевдоазуленов; эти комплексы легко распадаются на компоненты при хроматографировании.

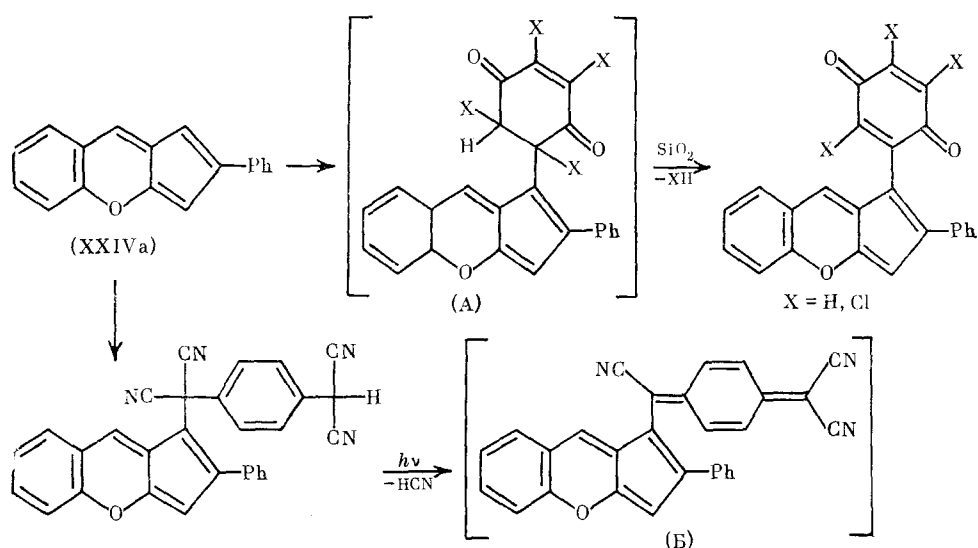
В работах [43, 44] сообщается о получении 1-(3,5,6-трихлор-1,4-бензохинонил-2)-3-бензоил-4-метил-4H-[b]хиинидина с выходом 64% при использовании хлоранила в качестве дегидрирующего агента для четвертичных солей:



Позже [29, 45, 46] при дегидрировании четвертичных солей гидрированных псевдоазуленов были получены следующие дизамещенные производные:

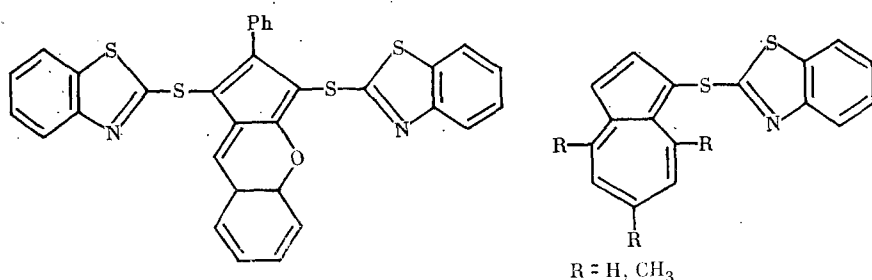


Высокая реакционная способность положения 1 в (XXIVa) позволяет ему участвовать в реакциях присоединения к органическим π -кислотам, например, к бензохинону, хлоранилу и ТЦХД, с образованием в конечном счете продуктов замещения водорода, хлора или CN-группы. Однако продукты (А) и (Б) оказались неустойчивыми, и их не удалось выделить в индивидуальном состоянии [86].



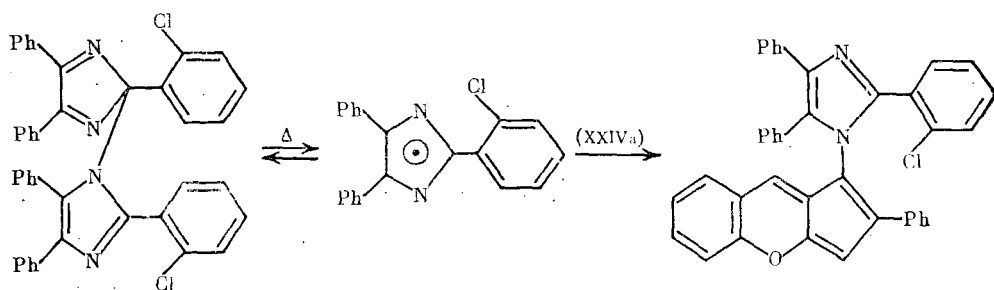
3. Гомолитическое замещение

Большинство реакций радикального замещения хорошо изучено в ряду азулена [31—33, 87]. Псевдоазулены, не уступающие по реакционной способности азуленам, также должны вступать в подобные превращения, однако литературные данные относительно этого весьма ограничены [22]. Известно лишь, что такие радикальные частицы, как 2-бензтиазолилсульфенил-, 2-(*o*-хлорфенил)-4,5-дифенилимидазолил- и 2,6-дифенил-4Н-пиранил-4-, образующиеся при повышенных температурах, реагируют с (XXIVa) [88]. При сплавлении последнего с 2,2-дибензтиазолилдисульфидом (200°) образуется 1,3-ди(бензтиазолилмеркапто)циклопента[*b*]хромен с выходом 12%; образование монозамещенного мер-

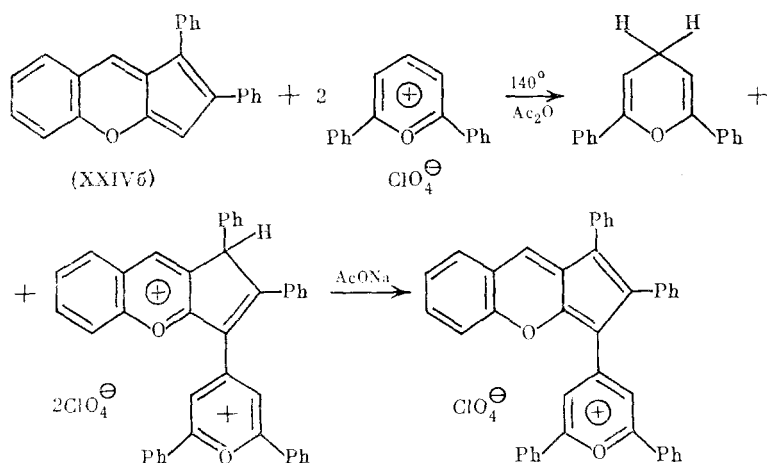


каптопроизводного при этом не наблюдалось, тогда как с азуленом и 4,6,8-триметилазуленом получены лишь 1-замещенные производные [89].

Термическая реакция 1,2-бис-[2-(*o*-хлорфенил)-4,5-дифенилимидазола] с 2-фенилциклопента[*b*]хроменом приводит к образованию 1-замещенного производного, как и в случае с азуленом [90].

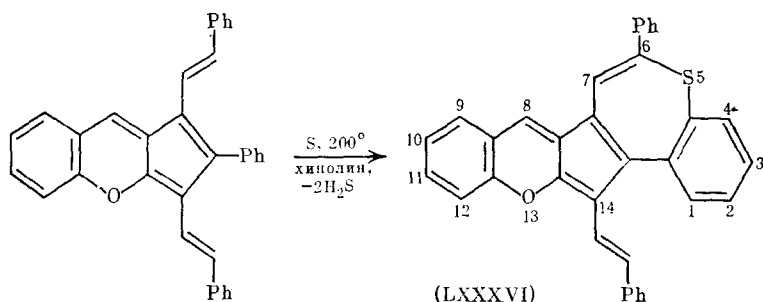


Реакция (XXIVб) с 2,6-дифенилпирилийперхлоратом в кипящем уксусном ангидриде приводит к образованию диперхлората 2,6-дифенил-4-(1,2-дифенилциклопента[*b*]хромилио-3)-пирилия с 75%-ным выходом [91]. Предполагается, что первичным актом этой реакции является одноэлектронное окисление субстрата катионом 2,6-дифенилпирилия, приводящее к образованию весьма реакционноспособного катион-радикала 1,2-дифенилциклопента[*b*]хромилия и радикала 2,6-дифенил-4Н-пириила-4, рекомбинирующих в двухзарядный первичный катион:



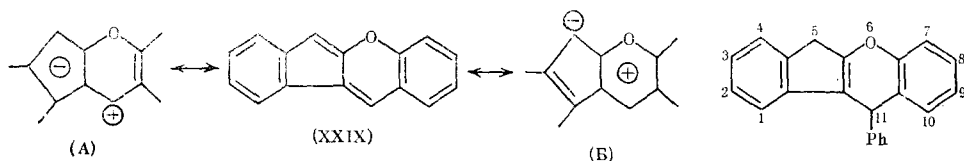
Аналогичная реакция перхлората 2,6-дифенилпирилия проведена с 6-гетарилзамещенными азуленами [92]. Субстратами в этой реакции могут быть также другие органические соединения, обладающие повышенной электронной плотностью хотя бы у одного из углеродных атомов (N,N-диметиланилин [93, 94], 1-метил- и 2-метилиндолы [95, 96]), либо вещества, способные легко окисляться до относительно стабильных катион-радикалов (ферроцен [97]). Примером передачи влияния электронной плотности небензоидного ароматического ядра на реакционную способность боковой сопряженной цепи (винилология) является реакция 1,3-дистрил-2-фенилциклопентахромена с серой, приводящая к новой гетероциклической системе — 6-фенил-14-стирилбензо[2',3']тиепино[4',5';

2,1]циклопента[*b*]хромену (LXXXVI) с выходом 40% [76]:

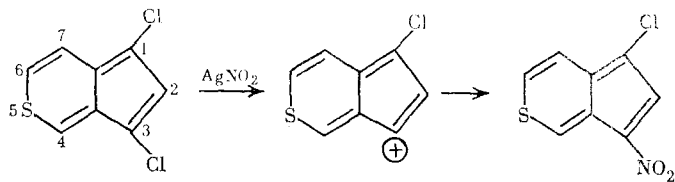


4. Нуклеофильное замещение

Действие алкил- и ариллития изучено на псевдоазуленовых системах (XVIII), (XXIV) и (XXIX) [16, 45, 46]. Углеводородный остаток при этом атакует противоположный к гетероатому атом углерода. Гидролизом промежуточных продуктов получают дигидросоединения, которые могут быть вновь дегидрированы в псевдоазулены. Такие реакции характерны для π -дефицитных гетероциклов. Система (XXIX), изоэлектронная азулену, может быть описана как гибрид резонансных структур — катиона пирилия (Б) и аниона (А):



Граничная форма (А) ответственна за чувствительность дибензоксалена (XXIX) к нуклеофильным агентам, что подтверждается реакцией его с фениллитием, приводящей к 11-фенил-5,11-дигидродибензоксалену. Дибензоксален (XXIX) устойчив к литиймалонату и малеиновому ангидриду; попытки замены кислородного гетероатома на серу и азот оказались неудачными [26]. Известен также факт, что в 1,3-дихлорциклопента[*c*]тиапиране нитритом серебра замещается только один атом хлора, находящийся у атома С(3) [72].

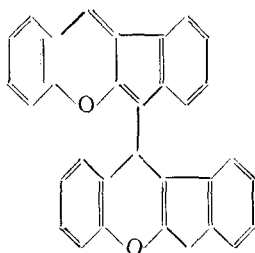


5. Прочие реакции псевдоазуленов

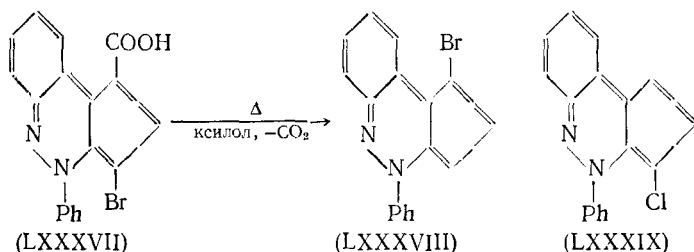
Помимо вышеописанных реакций осуществлено роданирование изотиалена (XVI) роданом, приводящее к 1,3-дитиоцианопятициклопента[*c*]тиапирану [61, 72]. С $\text{Cu}(\text{SCN})_2$ в ацетонитриле получен 1,2-дифенил-3-тиоцианциклопента[*b*]хромен [98], а с $\text{Cu}(\text{SO}_2\text{Ph})_2$ — фенилсульфонилпроизводные 1,2-дифенил- и 2-фенилциклопента[*b*]хромена [75].

Удалось провести алкилирование 1,2,5,7-тетрафенилциклопента[*b*]пирана трет-бутилхлоридом в присутствии хлористого алюминия [58]. Минеральные кислоты и хлорокись фосфора вызывают димеризацию

дибензоксалена (XXIX) с образованием димера следующего строения [53]:

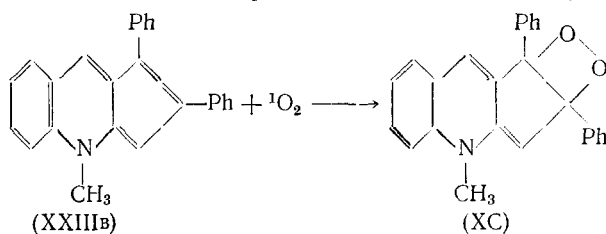


Описан случай аллильной перегруппировки на примере 4-фенил-4Н-циклопента[с]циннолина [99]. 3-Бром-4-фенил-4Н-циклопента[с]циннолин-1-карбоновая кислота (LXXXVII) при кипячении в ксилоле декарбоксилируется с одновременной перегруппировкой, образуя бромид (LXXXVIII).

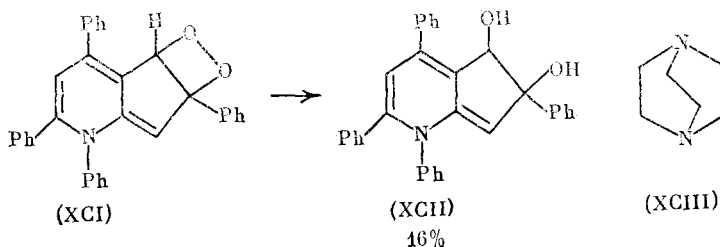


В отличие от бромкислоты (LXXXVII), соответствующая хлоркислота в тех же условиях декарбоксилируется без перегруппировки, образуя хлорид (LXXXIX). Следует отметить, что декарбоксилирование бромкислоты (LXXXVII) приводит только к тому бромиду, который может быть получен бромированием 4-фенил-4Н-циклопента[с]циннолина N-бромсукцинимидом.

Были рассмотрены процессы фотосенсиблизованного окисления псевдоазуленов [100]. Полиарилзамещенные циклопента[б]хинолины, например, (XXIIIв), 1-пириндины (XI) и циклопента[б]хромены при облучении на воздухе в различных растворителях сенсибилизируют образование синглетного кислорода и окисляются им до диоксетанов, которые легко распадаются с хемотрюминесценцией. Диоксетаны также генерируют $^1\text{O}_2$, вследствие чего реакция окисления самоускоряется.



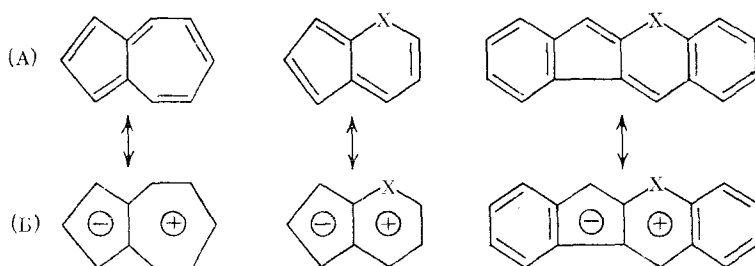
Предполагается образование диоксетана, имеющего структуру (XC). Термическое разложение диоксетана (XCI) приводит к диоксисоединению (XCII).



Фотообеспечивание замедляется в присутствии типичного физического тушителя $^1\text{O}_2$ — диазабициклооктана (ХСIII) или химического тушителя — 2,5-диметилфурана, который образует перекись. Квантовые выходы распада псевдоазуленов равны приблизительно $2 \cdot 10^{-3}$.

IV. КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Ароматичность псевдоазуленов обусловлена секстетом π -электронов в гетероциклическом кольце, образованном одной неподеленной парой электронов гетероатома, находящейся на p -орбитали, аксиальной к плоскости цикла, и четырьмя π -электронами двойных связей. Создание ароматического секстета π -электронов в пятичленном кольце достигается возможностью поляризации в направлении от шестичленного кольца к пятичленному с приближением обоих колец к условиям ароматического секстета. Поэтому существенный вклад в электронное строение псевдоазуленов вносит биполярная структура. Системы азулена [32] и псевдоазуленов [35, 38] могут быть представлены в виде резонансных гибридов структур, средних между кекулевской формой (А) и биполярной (Б).



Данные по электронному распределению, полученные для псевдоазуленов методом МО ЛКАО в хюккелевском приближении [57, 101—110] и способом Пиризера—Парра—Поила [98, 111], реакционной способности и электронные спектры поглощения говорят об азуленоподобном поведении представителей этого класса небензоидных неальтернантных ароматических соединений. Несмотря на трудности, связанные с учетом вклада полярных структур, у всех псевдоазуленов вычислен дефицит электронов в шестичленном кольце и избыток электронной плотности в пятичленном. Как следует из молекулярной диаграммы индолизина, на атоме азота локализован значительный положительный заряд, а на всех атомах углерода, кроме С(8) (шестичленный цикл) — отрицательный заряд [112]. Так как разными авторами применялся различный набор параметров, рассчитанные распределения электронной плотности на атомах углерода не могли сравниваться непосредственно. Результаты, которые дает один и тот же набор параметров для различных систем, приводят к следующим выводам: электронная плотность углеродных атомов падает от азотсодержащих псевдоазуленов к кислородсодержащим вследствие большей электроотрицательности кислорода. В псевдоазуленах [b]-серии углеродные атомы пятичленного кольца обладают более высокой электронной плотностью, чем для [c]-серии. Наличие конденсированного ароматического ядра в положениях 1,2 повышает электронную плотность пятичленного кольца, конденсация же в положениях 5,6 понижает ее. Распределение электронной плотности на отдельных атомах пятичленного кольца таково: положения 1 и 3 имеют повышенную электронную плотность по сравнению с таковой для положения 2. В [b]-серии атом С(1) беднее электронами, чем атом С(3) [22, 98], в [c]-серии положение меняется. В азуленах положения 1 и 3 равноценны вследствие симметричности молекулы, а положение 2, как и в псевдоазуленах намного беднее электронами [32]. Расчет молекулы азулена в самосогласованном поле [113, 114] дает несколько другую

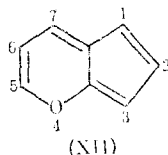
Предпочтительное направление замещения в оксалене (XII) *

Электрофильное замещение		Нуклеофильное замещение		Радикальное замещение		Электрофильное замещение		Нуклеофильное замещение		Радикальное замещение	
A_r^{\oplus}	q_r	A_r^{\ominus}	q_r	A_r^{\odot}	F_r	A_r^{\oplus}	q_r	A_r^{\ominus}	q_r	A_r^{\odot}	F_r
1	3	5	5	5	5	5	6	1	2	3	3
3	1	7	7	1	7	6	7	3	1	2	2
2	2	2	6	7	1	7	5	6	3	6	6

* При переходе к нижним строкам падает реакционная способность.

картину. В среднем, пятичленное кольцо по-прежнему несет избыточный отрицательный заряд, но в противоположность тому, что дает более простой метод МОХ, атом 2 несет положительный заряд.

Для неконденсированных представителей псевдоазуленов (XI) — (XVI) электрофильное замещение наиболее предпочтительно направлено в положения 1 или 3. Если оба эти положения свободны, они могут атаковаться одновременно. Атака нуклеофилами должна проходить в положение 7 для представителей [b]-серии и в положение 4 для [c]-серии. Радикальные реакции направлены в положение 5 для [b]-серии, а представители [c]-серии реагируют по положению 4 [108]. Исходя из значений энергии локализации A_r , π -электронной плотности q_r или индекса свободной валентности F_r отдельных С-атомов, следуют различные предпочтительные положения для реакций электрофильного, нуклеофильного и радикального замещения. Реакционная способность С-атомов цикlopента[b]пирана (XII) представлена в табл. 2 [104].



Из расчетов электронных спектров поглощения по методу МОХ [101, 102, 104, 107] и ППП-методу [98, 111] следует, что аналогично азуленам длинноволновая полоса в области 500—700 нм отвечает переходу $S^0 \rightarrow S^1$, а полоса в области 360—390 нм — переходу $S^0 \rightarrow S^2$. Поглощение в коротковолновой области спектра обусловлено сложными переходами. Длинноволновый переход сопровождается переносом заряда преимущественно из пятичленного цикла в шестичленный гетероцикл. Так, для 2-фенилциклопентахромена при переходе в первое возбужденное состояние суммарный отрицательный заряд на атомах пятичленного цикла меняется на обратный (+0,096 против -0,374 в основном состоянии), а в гетероцикле значительно уменьшается (до +0,008 против +0,315). Связи в циклах в значительной степени выравниваются. Сравнительно малая интенсивность полосы объясняется небольшим изменением дипольного момента перехода $\Delta\mu=0,40$ Д. Теоретический анализ длинноволнового электронного перехода показывает, что он определяется преимущественно фульвеновой группировкой, входящей в виде фрагмента в молекулу псевдоазулена [98].

Теоретически показано [52, 111], что в тетрациклических псевдоазуленах влияние гетероатома на их спектры поглощения очень незначительно. Согласно квантовохимическому расчету, влияние заместителей на энергию длинноволнового перехода совпадает с таковым для азуленов [108]. Особенно типичен для азуленов батохромный или гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы, вызываемой введением алкильных групп в различные положения азуленового ядра (правило Платтнера)

[115]. Было рассчитано [102] влияние метильной группы в различных положениях цикlopента[b]пирана и показано, что правило Платтнера должно выполняться также и для псевдоазуленовых систем. Недостаточный экспериментальный материал не позволяет подтвердить это положение.

В. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

1. Стабильность

Псевдоазулены представляют собой в большинстве случаев глубокоокрашенные кристаллические соединения, имеющие слабоосновный характер, растворяются в сильных водных кислотах с потерей характерного цвета, вновь осаждаются неизменными при разбавлении водой или водными основаниями и могут быть таким образом экстрагированы из органических растворителей. По своей окраске, основности и устойчивости к щелочам они напоминают азулен. В противоположность большинству азуленов, многочисленные псевдоазулены недостаточно устойчивы. Простые незамещенные представители некоторых систем в чистом виде вообще не могут быть выделены. Фенильные заместители стабилизируют систему, поэтому полиарилзамещенные соединения хранятся длительное время при комнатной температуре без заметного разложения. Так, N-метилпроизводные незамещенных 1-пириндина [58], цикlopента[b]хинолина [45, 46] и индено[1,2-b]пиридина [27] являются неустойчивыми соединениями, в то время как 1-фенил- и 1,2-дифенилциклопента[b]хинолин, а также три- и тетрафенил-производные 1-пириндина сравнительно стабильны [51]. Замещение уже одним сильным электроноакцепторным заместителем достаточно для полной стабильности неустойчивых систем. Особенно сильный стабилизирующий эффект дает «пикрилизация» [116]. Стабильность очень сильно падает при переходе от серу- и азотсодержащих систем к кислородным аналогам; так, цикlopентатиapiран и 2H-пириндин давно синтезированы [36, 37], в то время как цикlopентапиран до сих пор неизвестен. Псевдоазуленовые системы [c]-ряда устойчивее соединений [b]-ряда. Цикlopента[b]тиapiран был выделен в виде крайне неустойчивого синего масла [15]; в противоположность этому, цикlopента[c]тиapiран [43] представляет собой довольно стабильное кристаллическое вещество. Под влиянием кислорода воздуха и света многие псевдоазулены очень быстро разлагаются. Растворы в неполярных растворителях сохраняются длительное время, в полярных же растворителях, особенно в метаноле, уже через 4—5 ч наблюдается распад [51]. Стабильность псевдоазуленов по отношению к основаниям позволяет хроматографировать их на окиси алюминия.

2. Электронные спектры поглощения

Несомненно, что наиболее характерным для идентификации рассматриваемых соединений является длинноволновое поглощение, наблюдаемое у азулена в области ~ 600 нм. Возможно только косвенное сравнение спектров псевдоазуленов со спектрами карбоциклических аналогов, так как соответствующие полифенилзамещенные азулены и некоторые полициклические конденсированные системы пока неизвестны, а многие псевдоазуленовые системы без заместителей нестабильны. Сравнение электронных спектров 1,2-, 4,5- и 5,6-бензазуленов со спектрами незамещенного азулена представлено в работах [117—125]. Так как фенилзамещенные в семичленном цикле азулены имеют тот же самый спектр поглощения, что и незамещенные азулены [126, 127], авторы работы [51] сравнили спектры пириндинов со спектрами 2-фенилазулена [128]. Это сравнение показало для спектров неконденсированных 1-пириндинов гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы на 60—70 нм по сравнению со спектрами азулена. Заместители у атома азота мало влияют на длинноволновый переход и почти не влияют на корот-

коволновые переходы. Пириндины поглощают примерно в той же области спектра, что и соответствующие кислородные аналоги. Влияние фенильных заместителей на направление и величину сдвигов максимумов поглощения [16, 27, 28, 48, 57] примерно совпадает с таковыми для азуленов. Фенильная группа в 1 или 3 положении цикlopента[b]хинолина вызывает bathochromный сдвиг на 22 нм (в азулене — на 26 нм [128]). У кислородного аналога — 2-фенилциклопента[b]хромена — последовательное введение фенильных заместителей в пятичленный цикл приводит к bathochromному смещению длинноволновой полосы на 42 нм для одной фенильной группы (расчетный сдвиг +28,2 нм) и на 60 нм — для двух групп. *транс*-Стирильная группа в положении 1 вызывает сдвиг на +80 нм, а в положении 3 — на 60 нм. Две *транс*-стирильные группы вызывают «красный» сдвиг на 140 нм без заметного изменения силы осциллятора [98]. Электроноакцепторные заместители в пятичленном кольце 4Н-индено[2,1-*b*]хинолина смещают поглощение в коротковолновую область на 30—35 нм, у кислородного аналога — только на 5—10 нм [52]. Введение в 1,2-дифенилциклопента[b]хромен, электроноакцепторных заместителей в положение 3 приводит к гипсохромному смещению длинноволновой полосы на ≈ 30 нм с увеличением силы осциллятора в 1,5 раза. Эти же заместители в положении 1 вызывают bathochromное смещение на 10—30 нм с увеличением силы осциллятора полосы в 4—5 раз [98], в отличие от азулена, где наблюдается исключительно гипсохромный сдвиг [31].

Известно [129—132], что спектры испускания (эмиссионные спектры) азулена являются необычными: флуоресценция азулена и его производных отвечает очень редкому типу переходов $S^2 \rightarrow S^0$. Такая аномалия люминесценции, вероятно, является следствием сильного расщепления уровней S^2 и S^1 и большего сближения уровней S^1 и S^0 , чем для других ароматических систем. Авторы работ [51, 53] нашли, что люминесценция псевдоазуленов является такой же аномальной, как в случае азулена. Квантовые выходы составляют 10^{-4} — 10^{-5} против 10^{-2} для азулена [130]. Аналогично азулену, авторы не наблюдали фосфоресценцию у псевдоазуленов. Структура электронных спектров и люминесцентные свойства производных 1,2-бензоксалена рассмотрены в работе [134].

3. ИК-, ПМР- и масс-спектры

Систематические исследования ИК-, ПМР- и масс-спектров псевдоазуленов практически отсутствуют в литературе. Чаще всего эти данные представлены в экспериментальной части синтетических работ.

В ИК-спектрах замещенных псевдоазуленов содержатся лишь незначительные характеристические полосы, соответствующие нормальному поглощению ароматических циклов. Например, спектры индено[2,1-*b*]бензопиранов в области 1660 — 1560 см^{-1} имеют четыре полосы, которые принадлежат колебаниям ароматического кольца и валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$, полоса средней силы при 1230 см^{-1} приписывается $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ деформационным колебаниям структурного элемента $-\text{C}=\text{C}-\text{O}$ [26]. Частоты колебаний заместителей в пятичленном кольце как азулена, так и псевдоазуленов, значительно понижены [31, 58, 134, 135]. Если система несет в пятичленном кольце группы CN , CHO или COCH_3 , то они как заместители второго рода способствуют поляризации системы с образованием структуры (Б). Частоты колебаний $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ в альдегидах (1611 см^{-1}) и кетонах (1598 см^{-1}), производных индено[2,1-*b*]хинолина (XXVIII), понижены по сравнению с подобными производными индено[2,1-*b*]бензопирана (XXIX) (1631 см^{-1} в альдегидах и 1625 см^{-1} в кетонах) [103], что объясняется меньшей электроотрицательностью атома азота по сравнению с атомом кислорода, способствующей образованию полярной структуры. В ИК-спектре 1,3-диацетилциклопента[с]тиапирана валентные колебания карбонильной группы находятся при 1629 см^{-1} , т. е. в более длинноволновой области, чем соответствующие колебания карбонильной группы в 1,3-диацетилазулене, наблюдае-

мые при 1638 см^{-1} [72]. Зависимость частоты колебаний $\nu_{\text{C=O}}$ от положения СО-группы в азулене показана в работе [136]. Авторы отмечают, что в спектрах 1-фенацетил- и 2-фенацетилазуленов имеются полосы поглощения карбонильной группы при 1640 и 1675 см^{-1} соответственно. В спектрах 1-карбонилсодержащих псевдоазуленов циклопента[b]хроменового ряда возможно перекрывание частот ароматических связей $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}=\text{O}$. Рассмотрена возможность использования интегральных интенсивностей колебательных полос связей и метода ЯМР ^{13}C для доказательства наличия карбонильных групп [137]. В спектре ЯМР ^{13}C 1,3-диформил-2-фенилциклопента[b]хромена в CDCl_3 наблюдаются два сигнала с химическим сдвигом δ 186,61 и 183,77 м. д., отвечающие атомам углерода двух формальных групп, а также фенильного заместителя в области 77,25 м. д. и остальных атомов углерода при 118,27—138,86 м. д. Отмечено значительное смещение резонансного сигнала ^{13}C группы $\text{C}=\text{O}$ в сильное поле по сравнению с ацетофеноном (196,9), бензальдегидом (190,7) и ацетоном (204,1) [138]. Из сравнительного анализа значений δ групп СНО в спектрах ЯМР ^{13}C , частот $\nu_{\text{C=O}}$ и интегральных интенсивностей полос поглощения валентных колебаний групп $\text{C}=\text{O}$ в ИК-спектрах вытекает, что СНО-группы в положениях 1 и 3 азулена и циклопента[b]хромена сильно поляризованы, что сравнимо с поляризацией группы $\text{C}=\text{O}$ в бензотропонах [139]. Спектры ЯМР ^{13}C незамещенного азулена, моно- и полиметилзамещенных азуленов представлены в работе [140]. Химический сдвиг метильных групп в различных положениях азуленового ядра находится в области δ 12,6—28,5 м. д., а атомов $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ в области δ 116—146,9 м. д.

Спектр ПМР для азулена [141, 142] хорошо согласуется с его строением. Интерпретация спектра ПМР циклопента[c]тиапирана дана в работе [61]. Спектры его метильных производных рассмотрены в работе [64], 1-пириндиновой системы — в работе [143]. Протоны в положениях 1, 2 и 3 азулена не так сильно экранированы, как соответствующие протоны в циклопента[c]тиапиране. Из этого следует, что полярная структура псевдоазуленов сильнее влияет на распределение электронной плотности основного состояния [61]. Различная степень экранирования отдельных протонов псевдоазуленовых ядер, которая из расчетных данных должна ожидаться вследствие различий в электронной плотности, действительно следует из спектров ПМР этих соединений, например циклопента[b]хинолина [29, 43—46]. В спектре ПМР циклопента[b]пирилевых солей, полученных протонированием циклопента[b]пирана (XII), циклопента[b]хромена (XXIV) и индено[2,1-b]хромена (XXIX), под действием HClO_4 сигнал метиленовой группы проявляется в области δ 4,48—4,77 м. д. (в CF_3COOH) [57]. В протонированной форме 4,6,8-триметилазулена (в 96%-ной H_2SO_4) сигнал метиленовой группы $\text{C}(1)\text{H}_2$ наблюдается при 3,56 м. д. Сильное дезэкранирующее влияние электроакцепторных групп PhSO_2 , CH_3CO и CF_3CO , находящихся в положении 1 (протонирование идет по замещенному атому $\text{C}(1)$ триметилазуленовой системы), смещает сигнал $\text{C}(1)\text{—H}$ в более слабое поле (5,85, 5,40 и 4,80 м. д. соответственно) [144, 145—149]. Протонирование 2-алкил-6-, 7- и 8-карбэтоксиндолизинов происходит по атому $\text{C}(3)$, причем протоны образующейся при этом метиленовой группы проявляются в виде сигнала при 5,28 м. д. интенсивностью в две протонные единицы. Наличие заместителей СНО, NO_2 и COCH_3 в положении 3 (в отличие от молекулы 4,6,8-триметилазулена) изменяет центр протонирования, которое направлено в этом случае по атому кислорода заместителя [150—153].

В литературе отсутствуют данные о масс-спектрах псевдоазуленов, содержащих один гетероатом, хотя для соединений с несколькими гетероатомами масс-спектры подтверждают ароматический характер псевдоазуленов [23, 76, 154, 155]. Как и у других ароматических соединений, основной пик идентичен с пиком молекулярного иона; в спектрах присутствуют многочисленные двухзарядные ионы; имеется небольшое количество неинтенсивных фрагментных пиков.

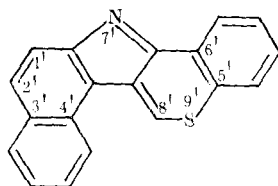
4. Дипольный момент

Вследствие того, что пятичленное кольцо обогащено электронами, в молекуле азулена возникает дипольный момент, причем пятичленный цикл является отрицательным концом диполя. На основании данных по электронным плотностям и порядкам связей С—С вычислен дипольный момент азулена (6,9 Д); измеренный непосредственно, он оказался равным $1,04 \pm 0,05$ Д [156]. Теоретическое значение, вычисленное в простом приближении ЛКАО МО, очень сильно отличается от этой величины. Однако более усовершенствованные расчеты показывают, что распределение зарядов в азулене более равномерно, и, следовательно, дипольный момент значительно меньше, чем предсказывает простая теория МО. Так, например, применение метода МО с учетом конфигурационного взаимодействия привело к значению 1,88 Д [157]. Наиболее близкое к экспериментальному, значение (1,33 Д) [158] было получено при расчете методом самосогласованного поля с использованием переменных значений электроотрицательности. Более совершенные методы расчета показали, что π -электронная плотность на атоме 2 меньше единицы, а на атомах 5 и 7 больше единицы, в результате чего дипольный момент заметно уменьшается.

Псевдоазулены должны обладать большим, чем азулен, дипольным моментом. Измеренный дипольный момент для 5-метил-5Н-индено[2,1-*b*]хинолина равен 2,35 Д, для 1,2;5,6-дибензоксалена — 2,02 Д. В случае псевдоазуленов поразительно велико влияние заместителей, которое превышает нормальные мерки. При введении электроакцепторных заместителей (CN, CHO и COOC₂H₅) в пятичленное кольцо 1,2;5,6-дибензоксалена дипольный момент возрастает намного больше, чем можно ожидать, исходя из группового момента заместителей [103]. Это можно объяснить значительным вкладом полярной структуры (Б). Этот вклад тем больше, чем больше электроотрицательность заместителя и чем легче поляризуемость псевдоазулена. Дипольный момент и поляризуемость азулена в основном состоянии, а также первом и втором возбужденных состояниях рассмотрены в работе [159].

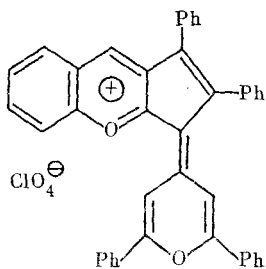
VI. БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ПУТИ ПРАКТИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПСЕВДОАЗУЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Псевдоазулены, как и производные азулена, обладают отчетливо выраженной биологической активностью. Некоторые алкилзамещенные индолизины по физиологическому действию аналогичны конвульсионным ядам и вызывают паралич мускульной и дыхательной деятельности [160]. Угнетающее влияние на центральную нервную систему оказывают основания Манниха, полученные из 2-фенил- и 1,2-дифенилиндолизина [161—166]. Производные индолизил-1-уксусной кислоты запатентованы как болеутоляющие и противовоспалительные средства [167, 168]. 2-Фурилиндолизины обладают антимикробным действием [169], 6-метил-7-(2,4,5-триметилбензил)-2-фенилиндолизин проявляет рострегулирующую активность [170, 171]. Изучено влияние 6Н-пирроло[3,2-*f*]индолизинов [172—174] на сердечно-сосудистую систему, артериальное давление и пульс; запатентовано применение хлоргидрата 3,6,7,8-тетраметил-4-изобутил-2-карбэтокси-6Н-пирроло[3,2-*f*]индолизина в качестве противоаритмического средства [175], имеющего эффект в несколько раз больший, чем уже известные антиаритмики, такие как хинидин и прокаинамид. Некоторые псевдоазулены обладают противоопухолевым действием [176—179]. Изучено канцерогенное действие конденсированных полициклических псевдоазуленов, содержащих в качестве гетероатомов азот и серу. Наибольшую канцерогенную активность проявляет дибенз[3,4,5,6]тиапирано [4,3-*b*]-индоленин (XCIV) [180]:



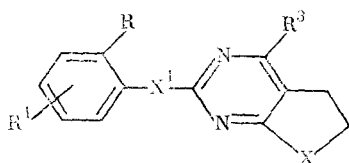
(XCIV)

Установлено, что 2-ариндолизины не обладают канцерогенным действием [181]. Недавно получены жидкокристаллические производные азулена [182]. Для расширения области спектральной чувствительности электрофотографических материалов до 800 нм в качестве сенситизатора фотопроводимости предложен перхлорат 2,6-дифенил-4Н-4-(3Н-1,2-дифенилбенз[б]циклопента[е]пириано-3)пирилия (XCV) [183]:

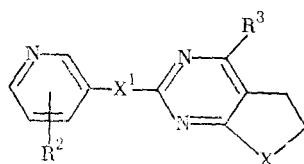


(XCV)

Получены и запатентованы в качестве гербицидных препаратов сульфонамидные производные гидрированных псевдоазуленов типа (XCVI) и (XCVII) [184]: $R=H, Me, MeO, Hal, NO_2, CF_3, COOAlk, SO_2Alk, OSO_2R, CF_3CH_2O_3S, MeN(OMe)SO_2$; $R^1=H, Hal, Alk, MeO$; $R^2=H, Hal, Alk, AlkO, NO_2, COOAlk, AlkS$; $R^3=H, Me, MeO, Cl, EtO$; $n=1, 2$; $X=-(CH_2)_n, O$; $X^1=NHC(Z)NH Z=O, S$

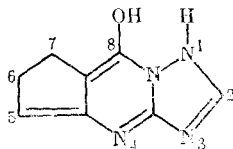


(XCVI)



(XCVII)

Полимеры, содержащие 1,2,4-триазоло[1,5-а]пиримидинил-группу, запатентованы как стабилизаторы фотографических галогенсеребряных материалов [185]:



Наиболее перспективным направлением в этой области представляются работы по изучению биологической активности и фотохимических свойств соединений рассматриваемого класса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Grant H. G., O'Regan P. J., Park R. J., Sutherland M. D. Austral. J. Chem., 1980, v. 33, p. 853.
2. Ford C. W., Bendall M. R. Ibid., 1980, v. 33, p. 509.
3. Woodward R. B., Witkop B. J. Amer. Chem. Soc., 1949, v. 71, p. 379.
4. Bentley R., Stevens T. S. Nature, 1949, v. 164, p. 141.

5. Elderfield R. C., Ladowski J. M., McCurdy O. L., Wythe S. L. J. Org. Chem., 1958, v. 23, p. 435.
6. Glover E. E., Jones G. J. Chem. Soc., 1958, p. 1750.
7. Prasad K. B., Swan G. A. Ibid., 1958, p. 2045.
8. Gellert E., Schlittler E. R.-H. Helv. Chim. Acta, 1951, B. 34, S. 642.
9. Townsend L. B., Robins R. K. Nucleoside Antibiotics, 2. Aufl. Cleveland. Ohio: The Chemical Rubber Co., 1970.
10. Hall R. The Modified Nucleosides in Nucleic Acids. N. Y.: Columbia University Press, 1971.
11. Perkin W. H., Robinson R. J. Chem. Soc., 1919, v. 115, p. 933.
12. Armit J. W., Robinson R. Ibid., 1922, v. 121, p. 827.
13. Armit J. W., Robinson R. Ibid., 1925, v. 127, p. 1604.
14. Boyd G. V. Chem. and Ind., 1957, p. 1244.
15. Mayer R. Angew. Chem., 1957, B. 69, S. 481.
16. Los M., Saxena J. P., Stafford W. H. Proc. Chem. Soc., 1957, p. 352.
17. Treibs W., Kempler G. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 601.
18. Nozoe T., Murata I. Aromatic Compounds. London: 1973, p. 201.
19. Гафнер К. V Междунар. конгр. по химии гетероциклических соединений. Тез. докл. Любляна, 1975, с. 17.
20. Mosby W. L. Heterocyclic Systems with Bridgehead Nitrogen Atoms, Pt. 1. Interscience, 1961, № 4.
21. Простаков Н. С., Бакубаев О. Б. Успехи химии, 1975, т. 44, с. 1649.
22. Timpe H.-J., El'cov A. V. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 172.
23. Buu-Hoi N. P., Croisy A., Jacquignon P., Renson M., Ruwet A. J. Chem. Soc., C, 1970, p. 1058.
24. Timpe H.-J., El'cov A. V. Z. Chem., 1975, B. 15, S. 218.
25. Mayer R., Weise U. Naturwiss., 1958, B. 45, S. 312.
26. Treibs W., Schroth W. Ann. Chem., 1961, B. 642, S. 82.
27. Los M., Stafford W. H. J. Chem. Soc., 1959, p. 1680.
28. Leaver D., Smolicz J., Stafford W. H. Ibid., 1962, p. 740.
29. Gogte V. N., Namjoshi A. J., Tilak B. D. Tetrahedron Letters., 1971, p. 4305.
30. Kovats E., Günthardt H. H., Plattner P. A. Helv. Chim. Acta, 1954, B. 37, S. 2123.
31. Hagner K. Angew. Chem., 1958, B. 70, S. 419.
32. Небензюидные ароматические соединения/Под ред. Гинсбурга Д. М.: Изд-во Иностран. лит., 1963.
33. Мочалин В. Б., Поринев Ю. Н. Успехи химии, 1977, т. 46, с. 1002.
34. Mayer R., Franke J. J. prakt. Chem., 1964, B. 30, S. 262.
35. Mayer R., Franke J., Horak V., Harker I., Zahradnik R. Tetrahedron Letters, 1961, p. 289.
36. Anderson A. G., Harrison W. F., Anderson R. G., Osborn A. G. J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 125.
37. Anderson A. G., Harrison W. F., Anderson R. G. Ibid., 1963, v. 85, p. 3448.
38. Franke J., Mayer R. J. prakt. Chem., 1963, B. 21, S. 75.
39. Prinzbach H., Herr H.-J. Angew. Chem., 1972, B. 84, S. 117.
40. Hagner K., Bernhard C., Müller R. Ann. Chem., 1961, B. 650, S. 35.
41. Hafner K., Welde H. Ibid., 1957, B. 606, S. 90.
42. Treibs W., Quarg M. Ibid., 1956, B. 598, S. 38.
43. Kholodov L. E., Tichchenkova I. F., Iashunskij V. G. Tetrahedron Letters., 1970, p. 1535.
44. Тищенко И. Ф., Холодов Л. Е., Яшунский В. Г. Химия гетероцикл. соединений, 1971, с. 102.
45. Eisch J. J., Gupta G. Tetrahedron Letters, 1972, p. 3273.
46. Eisch J. J., Gadek F. J., Gupta G. J. Org. Chem., 1973, v. 38, p. 431.
47. Boyd G. V. J. Chem. Soc., 1958, p. 1978.
48. Treibs W., Schroth W., Kipping D., Leibnitz E. Naturwiss., 1961, B. 48, S. 430.
49. Mayer R., Russ H. Chem. Ber., 1962, B. 95, S. 1311.
50. Treibs W., Schroth W. Angew. Chem., 1959, B. 71, S. 71.
51. Ельцов А. В., Тумне Г.-И., Ртищев Н. И. Журн. орг. химии, 1975, т. 11, с. 398.
52. Treibs W., Schroth W., Lichtmann H., Fischer G. Ann. Chem., 1961, B. 642, S. 97.
53. Timpe H.-J., El'cov A. V., Rliscev N. I. Chimia, 1974, B. 28, S. 657.
54. Borsche W., Menz W. Ber., 1908, B. 41, S. 190.
55. Boyd G. V. J. Chem. Soc., 1959, p. 55.
56. Дорофеев Г. Н., Садыкова Е. Н., Кузнецов Е. В. Препаративная химия пирилевых солей. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1972, с. 87.
57. Boyd G. V., Ellis A. W. J. Chem. Soc. B, 1966, p. 349.
58. Boyd G. V., Clark F. W. J. Chem. Soc., C, 1966, p. 859.
59. Balaban A. T., Schroth W., Fischer G. Adv. Heterocycl. Chem., 1969, v. 10, p. 241.
60. Anderson A. G., Ammon H. L. Tetrahedron Letters, 1966, p. 2579.
61. Anderson A. G., Harrison W. F. Ibid., 1960, p. 11.
62. Harley-Mason J., Harrison G. R. J. Chem. Soc., 1963, p. 4872.
63. Wagner R., Mayer R. Z. Chem., 1963, B. 3, S. 25.
64. Radeglia R., Wagner R. Ibid., 1964, B. 4, S. 145.
65. Anderson A. G., Forkey D. M. J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 91, p. 924.
66. Treibs W., Beger J. Ann. Chem., 1962, B. 652, S. 192.
67. Beger J., Treibs W. Ibid., 1962, B. 652, S. 204.
68. Treibs W., Beger J. Ibid., 1962, B. 652, S. 212.

69. Dhar R., Huehnermann W. Chem. Ber., 1983, B. 116, S. 97.
70. Prasad K. B., Swan G. A. J. Chem. Soc., 1958, p. 2045.
71. Anderson A. G., Forkey D. M. J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3499.
72. Anderson A. G., Harrison W. F. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 708.
73. Anderson A. G., Ammon H. L. Tetrahedron, 1967, v. 23, p. 3601.
74. Weiss G., Schoenfeld D. Ibid., 1966, v. 22, p. 2511.
75. Поршнев Ю. Н., Чуркина В. А., Андропова Н. А. Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 902.
76. Поршнев Ю. Н., Чуркина В. А., Титов В. В. Там же, 1978, с. 1324.
77. Anderson A. G., Replogle L. L. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2578.
78. Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Черкашин М. И., Мисин В. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 235.
79. Treibs W., Orthmann H. Chem. Ber., 1960, B. 93, S. 545.
80. Treibs W., Orthmann H. Naturwiss., 1958, B. 45, S. 85.
81. McDonald R. N., Stewart W. S. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 270a.
82. Jutz Ch. Пат. ФРГ 1079629 (1960); С. А., 1961, v. 55, p. 19883.
83. Беспалов Б. П., Панкратов А. А., Титов В. В. Журн. орг. химии, 1974, т. 10, с. 134.
84. Hafner K., Moritz K.-L. Ann. Chem., 1961, B. 650, S. 92.
85. Hafner K., Moritz K.-L. Angew. Chem., 1960, B. 72, S. 918.
86. Чуркина В. А. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: НИОПИК, 1978, с. 80.
87. Нефедов В. А., Тарыгина Л. К., Крючкова Л. В., Рябокобылко Ю. С. Журн. орг. химии, 1981, т. 17, с. 550.
88. См. [86], стр. 76.
89. Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Черкашин М. И. Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 1278.
90. Ерихов В. И., Поршнев Ю. Н., Черкашин М. И. Там же, 1976, с. 1002.
91. Поршнев Ю. Н., Чуркина В. А., Титов В. В. Там же, 1978, с. 459.
92. Дорофеев Г. Н., Коблик А. В., Полякова Т. И., Мурабян Л. А. Там же, 1980, с. 1045.
93. Kröhnke F., Dickore K. Chem. Ber., 1959, B. 92, S. 46.
94. Treibs W., Bader H. Ibid., 1957, B. 90, S. 789.
95. Кривун С. В., Дорофеев Г. Н., Ковалевский А. С. Химия гетероцикл. соединений, 1970, с. 733.
96. Жунгвету Г. И., Шанцевой Н. В., Суханюк Б. П. Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1971, т. 16, с. 232.
97. Нефедов В. А., Тарыгина Л. К. Журн. орг. химии, 1976, т. 12, с. 2012.
98. Зайцев Б. Е., Чуркина В. А., Шебан Г. В., Поршнев Ю. Н., Титов В. В. Химия гетероцикл. соединений, 1978, с. 1329.
99. Баринев И. В., Чертков В. А. Журн. орг. химии, 1977, т. 13, с. 2458.
100. Тиме Г. И., Клокова Е. М., Ельцов А. В. Там же, 1978, т. 14, с. 673.
101. Borsdorf R. J. prakt. Chem., 1966, B. 32, S. 216.
102. Borsdorf R. Z. Chem., 1964, B. 4, S. 422.
103. Borsdorf R., Schroth W., Fischer G. Ibid., 1964, B. 4, S. 68.
104. Borsdorf R. Ibid., 1965, B. 5, S. 187.
105. Borsdorf R. Ibid., 1963, B. 3, S. 119.
106. Zahradnik R., Prakanui C. Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, v. 30, p. 3016.
107. Fabian J., Mehlhorn A., Zahradnik R. J. Phys. Chem., 1968, v. 72, p. 3975.
108. Zahradnik R., Kontecky J. Tetrahedron Letters, 1961, p. 632.
109. Zahradnik R., Kotecky J. Coll. Czech. Chem. Commun., 1963, v. 28, p. 1117.
110. Elveth E. M. Theor. Chim. Acta, 1970, v. 16, p. 22.
111. Fabian J., Mehlhorn A., Zahradnik R. Ibid., 1968, v. 12, p. 247.
112. Высоцкий Ю. Б., Земский Б. П. Химия гетероцикл. соединений, 1980, с. 984.
113. Стрейтвизер Э. Теория молекулярных орбит для химиков-органиков/Под ред. М. Е. Дяткиной, М.: Мир, 1965, с. 429.
114. Julg A. Compt. rend. C, 1954, v. 239, p. 1498.
115. Plattner P. A., Fürst A., Zirasek K. Helv. Chim. Acta, 1947, B. 30, S. 1320.
116. Treibs W. Naturwiss., 1962, B. 49, S. 37.
117. Plattner P. A., Fürst A., Chopin Z., Winteler G. Helv. Chim. Acta, 1948, B. 31, S. 501.
118. Plattner P. A., Fürst A., Keller-Schierlein W. Ibid., 1949, B. 32, S. 2464.
119. Kloster-Jensen E., Kovats E., Eschenmoser A., Heilbronner E. Ibid., 1956, B. 39, S. 1051.
120. Ziegler K., Hafner K. Пат. ФРГ 2766304 (1956); С. А., 1957, v. 51, p. 12981.
121. Jutz Ch., Schweiger E. Chem. Ber., 1974, B. 107, S. 2383.
122. Braude E. A., Forbes W. F. J. Chem. Soc., 1953, p. 2208.
123. Treibs W. Ann. Chem., 1952, B. 577, S. 201.
124. Islam A. M., Raphael R. A. J. Chem. Soc., 1953, p. 2247.
125. Watanabe T., Soma N. Chem. Pharm. Bull., 1971, v. 19, p. 2215.
126. Hafner K., Welles H. Ann. Chem., 1958, B. 618, S. 145.
127. Hafner K., Märing J., Jakel W. Angew. Chem. Int. Ed., 1970, v. 9, p. 159.
128. Plattner P. A., Fürst A., Gordon M., Zimmerman K. Helv. Chim. Acta, 1950, B. 33, S. 1910.
129. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967, с. 57.
130. Berlmann J. B. Handbook of Fluorescences Spectra of Aromatic Molecules. Acad. Press., 1971, № 7, p. 94.
131. Knight A. E. W., Selinger B. K. Chem. Phys. Letters, 1971, v. 12, p. 419.
132. Huebner K. H., Frey W. F., Compton R. N. Ibid., 1971, v. 23, p. 587.

133. *Olszonski A., Lipinski J., Timpe H.-J.* J. Mol. Struct., 1979, v. 53, p. 251.
134. *Hafner K., Patzelt H., Kaiser H.* Ann. Chem., 1962, B. 656, S. 24.
135. *Anderson A. G.* J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 3499.
136. *Поршнев Ю. Н., Андропова Н. А., Терещенко Е. М., Огородник К. З.* Журн. орг. химии, 1974, т. 10, с. 2602.
137. *Зайцев Б. Е., Чуркина В. А., Поршнев Ю. Н.* Химия гетероцикл. соединений, 1980, с. 1030.
138. *Левин Г., Нельсон Г.* Руководство по ядерному магнитному резонансу углерода-13. М.: Мир, 1975.
139. *Jones A. J., Gardner P. D., Grant D. M., Lichtman W. M., Boekelheide V. J.* Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 2395.
140. *Braun S., Kinkejder J.* Tetrahedron, 1977, v. 33, p. 1827.
141. *Schneider W. G., Mernstein H. J., Pople J. A.* J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 3497.
142. *Ионин Б. И., Ерихов В. А.* ЯМР-спектроскопия в органической химии. Л.: Химия, 1967, с. 245.
143. *Anastassion A. G., Reichmanis S. J. G.* J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 7392.
144. *Нефедов В. А., Тарыгина Л. К.* Журн. орг. химии, 1976, т. 12, с. 1763.
145. *Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Черкашин М. И.* Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 118.
146. *Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Черкашин М. И.* Журн. орган. химии, 1976, т. 12, с. 2599.
147. *Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Андропова Н. А.* Там же, 1977, т. 13, с. 2405.
148. *Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Черкашин М. И.* Изв. АН СССР. Сер. хм., 1976, с. 1643.
149. *Поршнев Ю. Н., Ерихов В. И., Андропова Н. А., Мисин В. М., Черкашин М. И.* Докл. АН СССР, 1981, т. 256, с. 881.
150. *Лосева Т. С., Гойзман М. С., Алексеева Л. М., Шварц О. Р., Михлина Е. Е., Яхонтов Л. Н.* Химия гетероцикл. соединений, 1978, с. 802.
151. *Алексеева Л. М., Дворянцева Г. Г., Гойзман М. С., Лосева Т. С., Анина А. Д., Михлина Е. Е., Шейнкер Ю. Н., Яхонтов Л. Н.* Там же, 1976, с. 1540.
152. *Лосева Т. С., Янина А. Д., Михлина Е. Е., Яхонтов Л. Н.* Там же, 1976, с. 209.
153. *Лосева Т. С., Янина А. Д., Михлина Е. Е., Яхонтов Л. Н.* Там же, 1976, с. 348.
154. *Bui-Hoi N. P., Croisy A., Jacquignon P., Martani A., Ricci R. J.* Heterocycl. Chem., 1970, v. 7, p. 931.
155. *Deutsch J., Neiman L., Bergmann F.* Org. Mass Spectr., 1971, v. 5, p. 279.
156. *Anderson A. G., Steckler B. M.* J. Amer. Chem. Soc., 1959, v. 81, p. 4941.
157. *Pariser P. J.* Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 1112.
158. *Brown R. D., Hefferman M. L.* Austral. J. Chem., 1960, v. 13, p. 38.
159. *Vaumann W.* Chem. Phys., 1977, v. 20, p. 17.
160. *Hirosawa T.* Proc. Japan Pharmacol. Soc., 1938, v. 12, p. 218.
161. *Harrell W. B.* J. Pharm. Sci., 1970, v. 59, p. 275.
162. *Harrell W. B., Doerge R. F.* Ibid., 1968, v. 57, p. 1989.
163. *Harrell W. B., Kuang S. M., Dell C. O.* Ibid., 1970, v. 59, p. 721.
164. *Waller L. A., Margolis P. J.* Med. Chem., 1968, v. 10, p. 498.
165. *Harrell W. B., Doerge R. F.* J. Pharm. Sci., 1967, v. 56, p. 225.
166. *Harrell W. B., Doerge R. F.* Ibid., 1967, v. 56, p. 1200.
167. *Brown A. G., Nayler J. H. C.* Пат. ФРГ 2046904 (1971); С. А., 1971, v. 75, 48933.
168. *Casagrande C., Inverizzi A., Ferrini R., Miragoli G., Farmaco H. (Ital.)*, 1971, v. 26, p. 1059.
169. *Салдабол Н. О.* и др. Хим.-фарм. журн., 1970, № 4, с. 20.
170. *Простаков Н. С., Солдатенков А. Т., Федоров В. О., Мобио С., Галиуллин М. А.* Химия гетероцикл. соединений, 1980, с. 1511.
171. *Простаков Н. С., Раджан П. К., Солдатенков А. Т.* Там же, 1980, с. 1516.
172. *Миронов А. Ф.* и др. Журн. орг. химии, 1977, т. 13, с. 1306.
173. *Миронов А. Ф.* и др. Химия гетероцикл. соединений, 1977, с. 777.
174. *Миронов А. Ф.* и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 241, с. 1093.
175. *Закусов В. В.* и др. А. с. СССР 606582 (1978); Б. И., 1978, № 17.
176. *Young T. E., Scott P. H.* Пат. США 3388133 (1968); С. А., 1968, v. 69, p. 59213.
177. *Young T. E., Scott P. H.* Пат. США 3388134 (1968); С. А., 1968, v. 69, 67357.
178. *Lacassage A. et al.* Europ. J. Cancer, 1968, v. 4, p. 219.
179. *Bui-Hoi N. P. et al.* J. Amer. Chem. Soc., 1968, v. 90, p. 45.
180. *Zaidela F. et al.* J. Nat. Cancer Inst. 1971, v. 46, p. 1257.
181. *Bui-Hoi N. P. et al.* J. Chem. Soc., 1957, p. 3126.
182. *Praefcke K., Schmidt D. Z.* Naturforsch., 1981, B. 36b, S. 375.
183. *Балабанов Е. И.* и др. А. с. СССР 756344 (1980), Б. И., 1980, № 30.
184. *Levitt G.* Пат. США 4339267 (1982); С. А., 1983, v. 98, 215602.
185. *Ishiguro Shoji et al.* Пат. ФРГ, 3223316 (1983); С. А., 1983, v. 98, 225245.

Институт химической физики АН СССР,
Москва