

УДК 547.741

## СИНТЕЗ ПИРРОЛОВ ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

*Собенина Л. Н., Михалева А. И., Трофимов Б. А.*

Систематизированы и обобщены новейшие данные по методам построения пиррольного кольца из функциональных алифатических соединений.

Библиография — 196 ссылок.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	275
II. Реакции $C_2 + C_2$ . . . . .	275
III. Реакции $C_3 + C_1$ . . . . .	289
IV. Реакции $C_4 + N(C_4 - N)$ . . . . .	292

## I. ВВЕДЕНИЕ

Пиррольное кольцо входит в состав молекул многих природных и биологически активных соединений. В связи с этим понятен устойчивый интерес к химии пирролов. Со временем выхода последних монографий [1—3] и обзоров [4—7], освещающих различные вопросы строения, реакционной способности и синтеза пирролов, в литературе появилось большое число новых работ в этой области, требующих систематизации и обобщения.

Многочисленные способы синтеза пирролов можно разделить на три основные группы: циклизация функциональных алифатических соединений, превращения пятичленных гетероциклических соединений с одним атомом азота в цикле, превращения других гетероциклов.

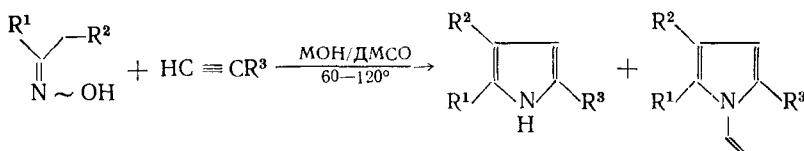
Способы синтеза пирролов циклизацией алифатических соединений обычно классифицируются [1, 2] согласно числу углеродных атомов, предоставляемых пиррольному кольцу исходными реагентами:  $C_2 + C_2$ ,  $C_3 + C_1$ ,  $C_4 + N(C_4 - N)$ .

Методы синтеза пирролов из алифатических соединений в последние годы получили значительное развитие. Им и посвящен настоящий обзор, который охватывает публикации за период с 1980 по 1987 гг., как правило, еще не вошедшие в монографии и обзоры.

II. РЕАКЦИИ  $C_2 + C_2$ 

## 1. Пирролы из кетоксимов и ацетилена

В последние годы наиболее интенсивно развивается новый общий метод построения пиррольного кольца, основанный на открытой в начале 70-х гг. реакции кетоксимов с ацетиленами в системе гидроксид щелочного металла — ДМСО [3, 6] (этот синтез предложено [8, 9] назвовать реакцией Трофимова).



$R^1, R^2 = Alk, Ar$  и др;  $R^3 = H, Ph$ ;  $M = K, Na, Li$ .

Выходы пирролов и N-винилпирролов (последние легко образуются при избытке ацетилена) зависят от строения исходных соединений и, как правило, составляют 50—70%, а в благоприятных случаях достигают 90%. Необходимым условием протекания этой реакции является наличие в кетоксими  $\alpha$ -СН<sub>2</sub>-группы. Альдоксимы не образуют пирролов, а превращаются в нитрилы, амиды или соли карбоновых кислот [3, 6, 10].

Этот простой и эффективный синтез сделал возможным двухстадийный переход от кетонов к пирролам с самыми разнообразными заместителями — алкильными [3], алкенильными [11], арильными [3, 12, 13], гетарильными [3, 14], а также к аннелированным пиррольным системам [3, 6]. Впервые стали доступными простейшие нефункционализированные алкил- или арилзамещенные пирролы, для получения которых большинство известных методов малопригодно. Неудивительно, что открытие этой реакции послужило мощным стимулом для развития химии пиррола. За короткий срок в этой области было опубликовано более 120 работ. Большинство из них уже обобщено в обзоре [6] и монографии [3]. Поэтому здесь мы ограничимся лишь рассмотрением самых новых данных, не вошедших в указанные обобщающие публикации.

В работе [15] описан синтез неизвестных ранее 2-арилпирролов и их 1-ванильных производных.

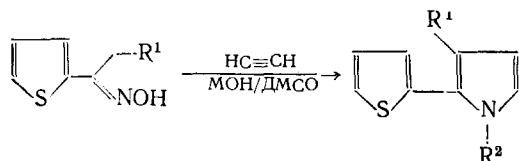


$\text{Ar} = \text{Ph}, 4\text{-RC}_6\text{H}_4$  ( $\text{R} = \text{Me, Et, MeO, Cl, Br, изо-Pr, трет-But}$ ),  $\text{Bz}$ ;

$\text{R}^1 = \text{H, Me, C}_6\text{H}_{13}, \text{C}_7\text{H}_{15}, \text{C}_8\text{H}_{17}, \text{Ph}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H, CH} = \text{CH}_2$ ;  $\text{LiOH} = \text{LiOH, KOH}$ .

Нзамещенные у атома азота пирролы получают в системе  $\text{LiOH}$ — $\text{ДМСО}$  ( $100^\circ\text{C}$ , 3 ч), 1-ванильные производные — в системе  $\text{KOH}$ — $\text{ДМСО}$ . Использование эквимольного (по отношению к кетоксими) количества  $\text{KOH}$  и 10-кратного (от общей массы реагентов) избытка  $\text{ДМСО}$  позволяет значительно понизить температуру реакции (до  $50$ — $60^\circ\text{C}$ ) и получать 3-алкил-2-арилпирролы и их 1-ванильные производные с суммарным выходом до 90% [16].

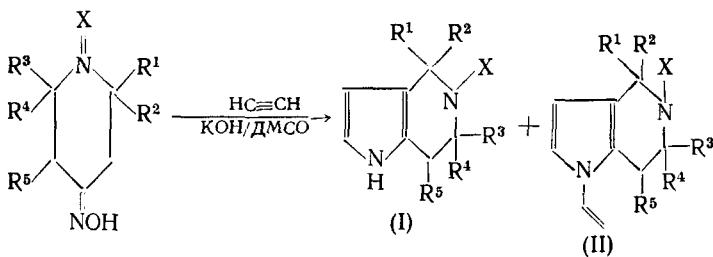
Из оксимов тиофенового ряда и ацетилена по реакции Трофимова получены с выходом 50—70% тиенилпирролы и ранее неизвестные 1-ванилтиенилпирролы [17].



$\text{R}^1 = \text{H, Me, Et, Pr, Bu, C}_6\text{H}_{13}$ ;  $\text{R}^2 = \text{H, CH} = \text{CH}_2$ .

Реакция гладко протекает при  $100$ — $130^\circ\text{C}$  и может быть реализована как при повышенном ( $1,0$ — $1,6$  МПа), так и при атмосферном давлении ацетилена. Соотношение пирролов и их 1-ванильных производных, образующихся в одном синтезе, контролируют условиями проведения реакции: ее продолжительностью, температурным режимом, концентрацией ацетилена, добавками воды и изменением катиона гидроокиси.

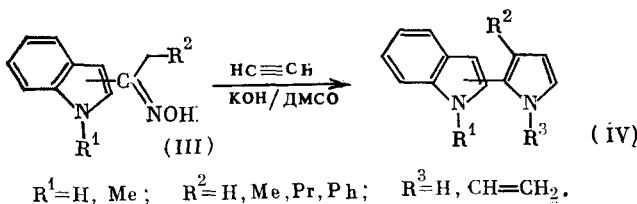
Осуществлена гетероциклизация ( $50$ — $100^\circ\text{C}$ , 4—5 ч) ацетилена с оксимами пиперидонового ряда [18—21], их N-гидроксипроизводными и нитроксильными радикалами [18, 19].



$\text{X} = \text{H}, \text{Me}, \text{OH}, \text{O}^\bullet; \text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph};$   
 $\text{R}^2 = \text{R}^4 = \text{R}^5 = \text{H}, \text{Me}.$

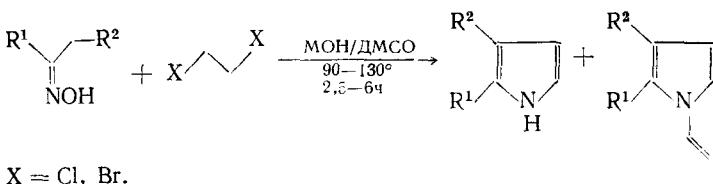
Таким путем получены тетрагидро-5-азаиндолы (I), (II), в том числе со свободной валентностью ( $\text{X}=\text{O}$ ). Особенностью реакции при  $\text{X}=\text{OH}$  является то, что она также приводит главным образом к тетрагидроазаиндолам с нитроксильным свободнорадикальным центром (в очень небольших количествах при этом образуются соединения с винилоксигруппой в положении 5) [18, 19].

Реакция ацетиленов с оксимами 2- и 3-ацилиндолов (III) приводит к 2- и 3-(2-пирролил)индолам (IV) с выходом 30—45% [22, 23]. Оптимальные условия синтеза: температура 100—105°C (30 мин — 2 ч), соотношение кетоксим :  $\text{KOH}$  1 : 1, 2.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \quad \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Pr}, \text{Ph}; \quad \text{R}^3 = \text{H}, \text{CH}=\text{CH}_2.$

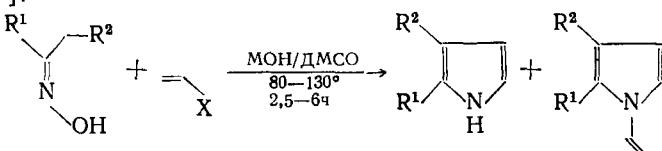
Вариантом рассматриваемой реакции является взаимодействие кетоксимов с галогенэтанами, приводящее к пирролам и их 1-винильным производным с общим выходом 50—60% [3, 24, 25].



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}.$

Ценой снижения выхода до 30% авторы [3] добились 94—95%-ной селективности по главному продукту — пирролу. Как и в реакции с ацетиленом [3, 6], это достигается в основном небольшими добавками воды (10—20%) в реакционную смесь.

Аналогично протекает взаимодействие кетоксимов с винилгалогенидами [26, 27].

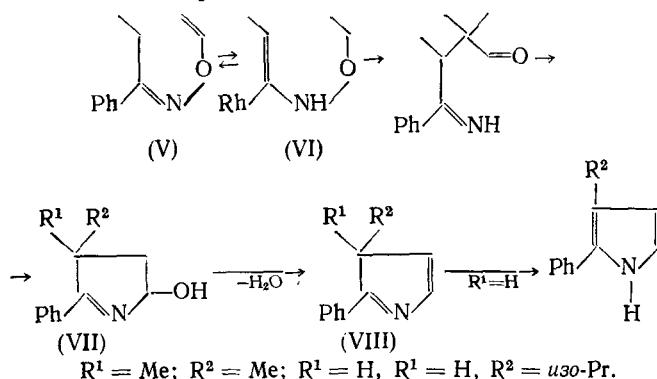


Варьируя соотношение реагентов и условия, можно проводить реакцию в достаточной степени селективно, получая либо преимущественно пирролы с выходом около 40%, либо их 1-винильные производные (выход до 35%).

Эти варианты реакции Трофимова, несмотря на меньшие выходы пирролов, в некоторых случаях могут оказаться более приемлемыми для лабораторий, так как исключают использование свободного ацетиленена.

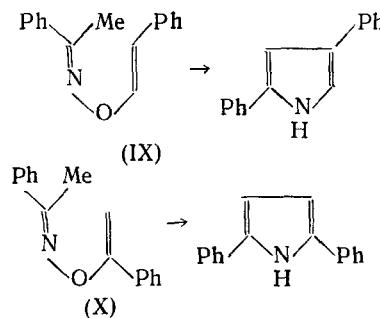
Один из возможных путей образования пирролов из кетоксимов и

ацетилена в суперосновной каталитической системе КОН—ДМСО — это гетероатомный вариант кляйзеновской перегруппировки промежуточного О-венилоксима (V), который предварительно прототропно изомеризуется в O,N-дивинилгидроксиламин (VI) [3].

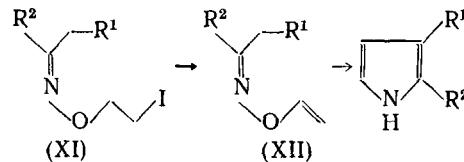


Показано [28], что O-вениларилкетоксимы (V), которые могут быть получены с выходом 50% из кетоксимов и ацетилена, при нагревании (100° С) в системе КОН—ДМСО уже за 1,5 ч полностью переходят в соответствующие пирролы. При взаимодействии изопропил- и изобутилфенилкетоксимов с ацетиленом в той же системе реакция была остановлена на стадии образования 4Н-2-гидрокси-2,3-дигидропирролов (VII) [29], а при нагревании (70° С, 5 ч) соединения (VII) ( $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ ) с ацетиленом выделен 3Н-пиррол (VIII) [30].

Подтверждение этого механизма было получено [31] также при перегруппировке изомерных O-(фенилвинил)акетофенонооксимов (IX) и (X) в системе КОН—ДМСО в соответствующие пирролы.



O-(2-Иодэтил)кетоксимы (XI), полученные в две стадии из кетонов, в присутствии *трет*-BuOK в *трет*-BuOH при нагревании превращаются в пирролы (выход 65—74%) [32].

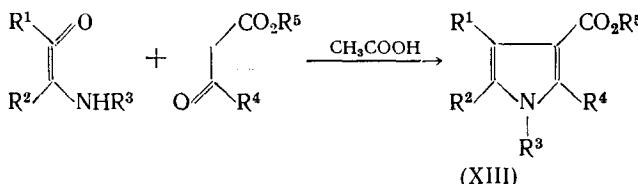


Реакцию удалось остановить на стадии образования O-венилоксима (XII),  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{Ph}$  (выход 41%), снизив концентрацию *трет*-BuOK и сократив продолжительность реакции. Термолизом оксима (XII) получен пиррол с выходом 89%.

## 2. Конденсация аминокетонов с кетонами

В последние годы получил дальнейшее развитие один из наиболее распространенных методов синтеза замещенных пирролов — синтез Кнорра, в своей первоначальной трактовке рассматриваемый как кон-

денсация  $\alpha$ -аминокетонов с карбонильными соединениями, имеющими активную метиленовую группу по соседству с карбонильной, например, с  $\beta$ -кетоэфирами и  $\beta$ -дикетонами.

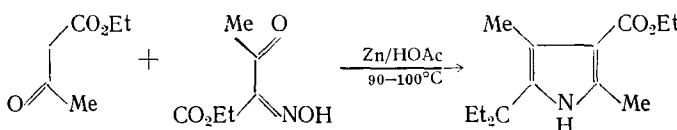


При взаимодействии фенациламинов с метил- и этилацетоацетатами получены пирролы (XIII): ( $R^1=Ar$ ;  $R^2=H$ ;  $R^3=H, Ar$ ;  $R^4=Me$ ;  $R^5=H, Me, Et$ ) [33], ( $R^1, R^3=Me$ ,  $R^2=4-ClC_6H_4O$ ;  $R^4=CH_2CO_2Et$ ;  $R^5=Et$ ) [34].

Как своеобразную разновидность синтеза Кнорра можно рассматривать реакцию аминопроизводных сахаров с диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты (ДМАДК), которая приводит к пирролам с карбалоксизаместителями (XIII) ( $R^1=H_2$ ;  $R^2=(CHOH)_nCH_2OH$ ,  $n=2, 3$ ;  $R^3=Alk, Ar$ ;  $R^4=CO_2Me$ ;  $R^5=Me$ ) [35, 36].

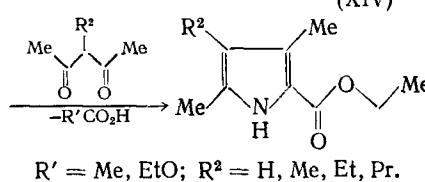
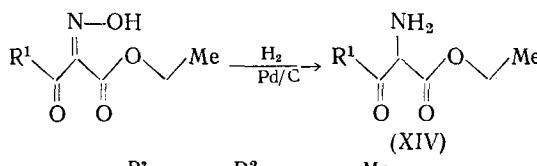
Аминокетонный компонент реакции чаще всего получают, восстанавливая *in situ* соответствующий монооксим, который в свою очередь образуется при нитрозировании кетона или  $\beta$ -дикарбонильного соединения [37–43].

В качестве восстановителя чаще всего используют цинк в уксусной кислоте.



Будучи достаточно универсальным, синтез Кнорра имеет и недостатки. Прежде всего это умеренные выходы пирролов (40–60%). Эффективность реакции существенно снижается в случае несимметричных  $\beta$ -дикарбонильных соединений, образующих, как правило, смеси различных пирролов.

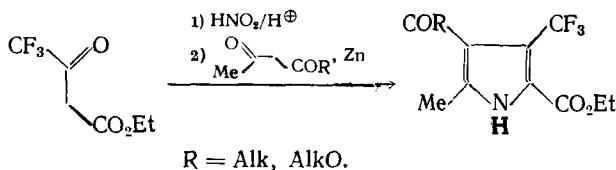
Более высокие выходы пиррол-2-карбоксилатов (60–70% для главного продукта, синтезированного из несимметричного дикетона и 75–90% — из симметричного) по сравнению с методикой, описанной Клейнспеном [5] (восстановление диэтилоксиминомалоната *in situ* цинком) были достигнуты при взаимодействии 1,3-дикетонов с заранее подготовленным диэтиламиномалонатом (XIV) в кипящей ледяной уксусной кислоте [44]. Восстановление оксиминомалоната осуществляют в этанольном растворе в присутствии Pd/C [44].



$R' = Me, EtO; R^2 = H, Me, Et, Pr.$

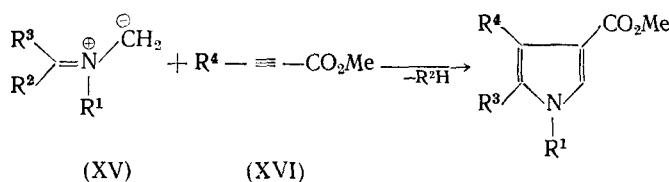
Обычные условия синтеза Кнорра мало приемлемы для синтеза  $\beta$ -трифторметилпирролов (выход 5%). Выход этих соединений можно повысить, используя сильнокислую среду при нитрозировании. В нейтральных растворах этилтрифторацетилацетат значительно енолизирован. Сильнокислая среда сдвигает таутомерное равновесие в сторону кетотаутомера, что приводит к большему выходу пирролов (41–47%).

В качестве растворителей использовали смесь уксусной и трифторуксусной кислот, насыщенную HCl [38].



### 3. 1,3-Диполярное циклоприсоединение

На основе принципа диполярного циклоприсоединения [45] в последнее время развито много вариантов синтеза пирролов. Путем 1,3-диполярного циклоприсоединения нитрил- или азометинилидов к диполярофилам получают пирролы либо прямо, либо через производные пирролина. Для этой цели можно использовать мезоионные соединения, которые формально содержат систему связей азометинилидов. Так, азометинилиды (XV), генерируемые взаимодействием  $\alpha$ -цианаминосиланов [46], либо  $\alpha$ -(фенилтио)аминосиланов [47] с фторидом серебра, а также алкилированием имидатов триметилсилилметилтрифлатом (ДМФА, 25°, 3 ч) с последующим десилированием образующейся соли фтористым цезием [48], при реакции с метилпропиолатом или ДМАДК образуют пирролы [46–48].

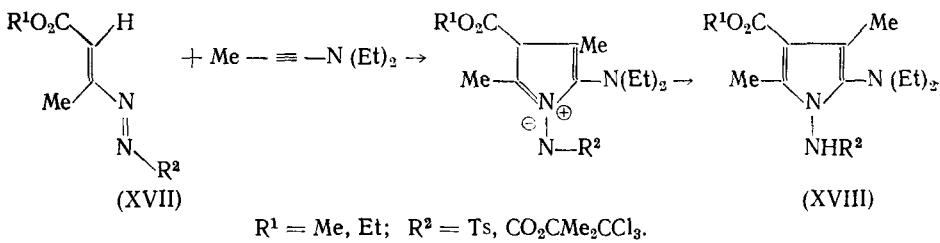


$R^1 = \text{Me, PhCH}_2$ ;  $R^2 = \text{H, EtO, Me}$ ;  $R^3 = \text{H, Me, Ph}$ ;  $R^4 = \text{H, CO}_2\text{Me}$ .

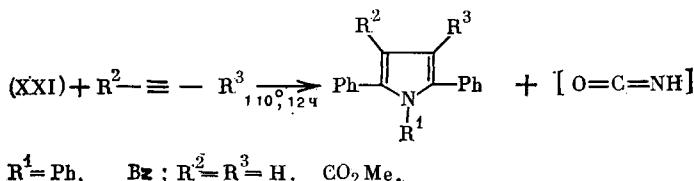
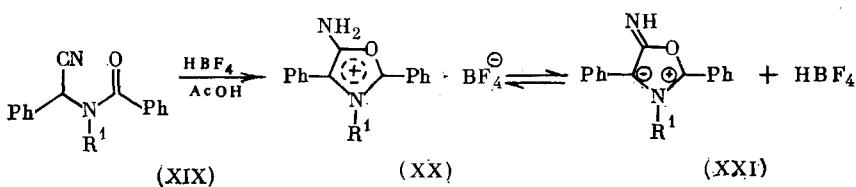
Взаимодействие соединений (XV) и (XVI) в присутствии фторида серебра протекает при небольшом избытке последнего в ацетонитриле при  $25^\circ$  в течение 10 ч в темноте. Образующийся после удаления растворителя остаток (пирролин) окисляют 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохиноном и получают соответствующие пирролы с выходом 62—65% [46, 47]. В аналогичных условиях протекает реакция в присутствии безводного CsF, выход пирролов до 75% [48].

*N*-Протонированные азометинилиды (XV) ( $R^1=H$ ;  $R^3=Et$ , Bu, Ph;  $R^2=NPh$ ,  $NC_6H_5S$ ) легко присоединяются к электронодефицитным ацетиленовым соединениям (сухой ацетонитрил, 20—25°, 16 ч), образуя соответствующие пирролы (выход 44—96%) [49, 50].

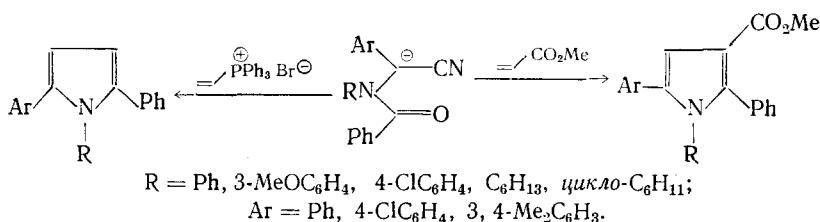
Один из редких примеров 1,3-циклогорисоединения гетеро-1,3-диенов к алкинам описан в работе [51]: 1,2-диаминоирролы (XVII) получены с выходом 46—59% взаимодействием диазабутадиенов (XVII) с 1-пропинилдиэтиламином.



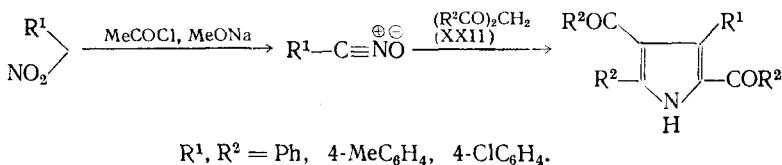
Ациклические аналоги соединений Райсберта (XIX) использовались для синтеза пирролов как в кислых, так и щелочных условиях [52]. Так, мезоионные соединения (XXI), образующиеся при диссоциации гидрофобных солей соединений Райсберта (XX), вступают в 1,3-диполярное циклоприсоединение к алкинам с образованием соответствующих пирролов.



Аналогичные пирролы образуются при взаимодействии метилакрилата [52] или винилтрифенилfosфониевого катиона [53, 54] и анионов — продуктов реакции сверхоснований ( $\text{BuLi}/\text{TГФ}$ ,  $\text{NaN}/\text{ДМСО}$  или  $\text{ДМФА}/\text{NaH}$ ) с соединениями Райссерта. В первом случае реакция протекает при комнатной температуре, во втором требуется нагревание ( $110^\circ\text{C}$ ) в течение 24 ч.

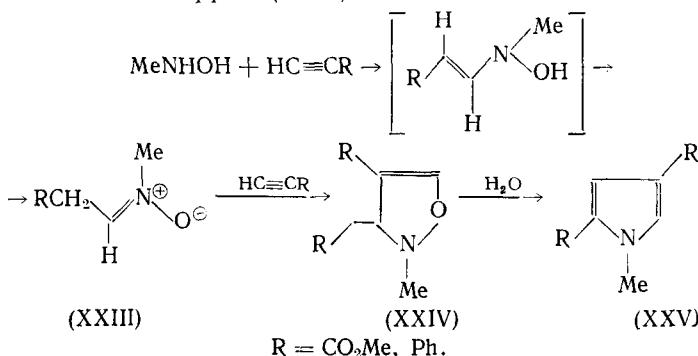


По схеме 1,3-диполярного циклоприсоединения протекает взаимодействие алифатических нитросоединений, 1,3-дикетонов и ацетилхлорида ( $\text{MeONa}/\text{MeOH}$ ,  $\text{N,N}$ -диметилацетамид,  $0\text{--}20^\circ, 12$  ч), приводящее к дикарбонильным производным пирролов с выходом 35—85% [55].



Предполагается [55], что первой стадией реакции является образование нитрилоксида, который в результате 1,3-диполярного циклоприсоединения к 1,3-дикетону (XXII) дает пиррол.

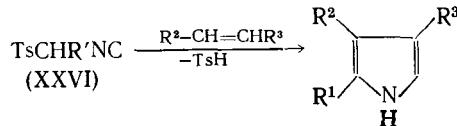
1,3-Диполярное циклоприсоединение нитронов (XXIII), образующихся из метилгидроксиламина и метилпропиолата или фенилацетилена ( $80^\circ, 12$  ч), приводит к пирролу (XXV) [56]. Проведение реакции при  $25^\circ$  (24 ч) позволяет остановить ее на стадии образования промежуточного продукта — изоксазолина (XXIV), который при  $80^\circ$  за 1 ч перегруппировывается в пиррол (XXV).



С алкилзамещенными ацетиленами эта реакция не идет даже при продолжительном нагревании [56].

#### 4. Пирролы из изоцианидов

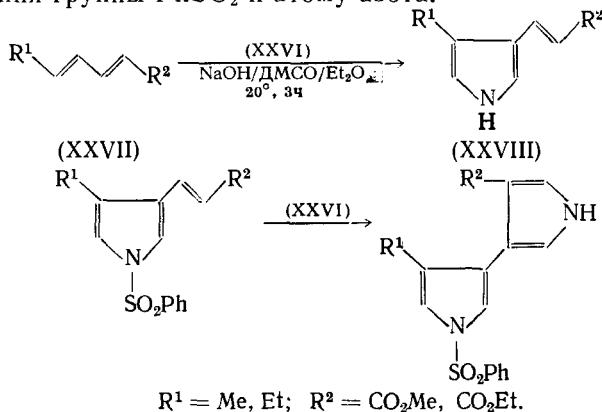
Эффективным методом получения производных пиррола, незамещенных в положениях 1,5, стало катализируемое основаниями присоединение тозилметилизоцианида (XXVI) к активированным алкенам [57, 58].



$R^1 = Me, CH_2=CH-CH_2, Bz; R^2 = Me, Ph; R^3 = CO_2Me, Bz, C \equiv N.$

Реакцию проводят с помощью сверхосновных систем —  $NaH$  в смеси  $DMCO-Et_2O$  или в диметоксиэтане. Выходы пирролов 70—90 %.

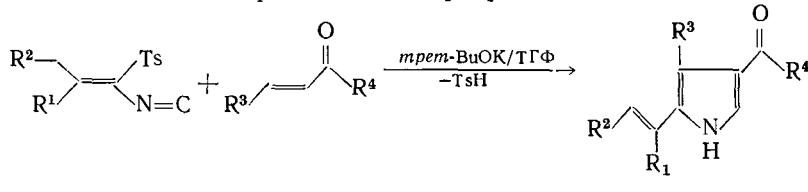
При использовании в качестве акцептора Михаэля 1,3-диеновых эфиров (XXVII) можно ожидать присоединения к ним двух молекул изоцианида (XXVI) с образованием бипирролила. Однако в указанных условиях получен только 3,4-замещенный пиррол (XXVIII) с выходом 80% [59—61]. Присоединение второй молекулы изоцианида не наблюдается, по-видимому, из-за снижения электрофильности  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного эфира (XXVIII). Получить 3,3'-бипирролил удается только после присоединения группы  $PhSO_2$  к атому азота.



$R^1 = Me, Et; R^2 = CO_2Me, CO_2Et.$

Если взаимодействие изоцианида (XXVI) и 1,3-диенового эфира осуществляется в присутствии  $BuLi$  в  $TGF$  ( $-70-0^\circ$ , 2 ч), то получается другой изомер пиррола (XXVIII) ( $R^1 = CO_2Me, R^2 = Me$ ) с выходом 34% [61].

Пирролы (XXX), имеющие алкенильную группу в  $\alpha$ -положении, синтезированы с высоким выходом (83—96%) основно-катализируемым присоединением 1-тозилалк-1-енилизоцианидов (XXIX), легко образующихся при взаимодействии тозилметилизоцианида с карбонильными соединениями, к акцепторам Михаэля [62].



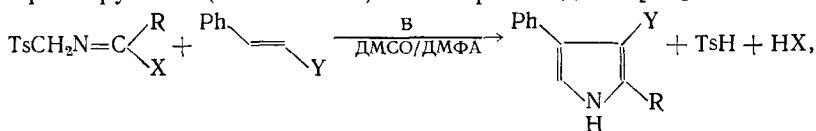
(XXIX)

(XXX)

$R^1 = Me, Ph; R^2 = H; R^1R^2 = (CH_2)_3, (CH_2)_4, (CH_2)_5;$   
 $R^3 = H, Me, Ph; 2\text{-фурil}, 2\text{-тиенил}, MeCH=CH, PhCH=CH;$   
 $R^4 = Me, MeO, EtO, Ph, 2\text{-фурil}, 2\text{-тиенил}.$

Довольно часто для синтеза 2-пирролкарбоксилатов используют метилизоцианоацетаты ( $RO_2CCH_2NC$ ) [63—65]. Реакция идет в тех же условиях, что и с изоцианидом (XXVI). Аналогично с акцепторами Ми-

хаэля реагируют N-(тозилметил) иминопроизводные [66].

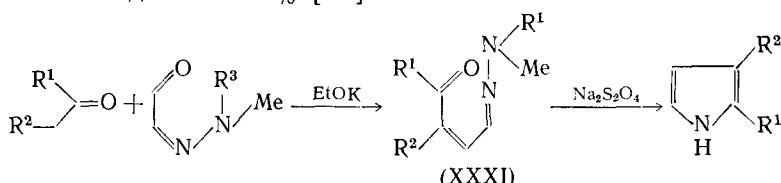


B = NaH, *m*-*p*-*t*-BuOK,  
R = Me, Ph, SMe, OMe; X = SMe, OMe; Y = COPh, CO<sub>2</sub>Me, CN.

По-видимому, в этом случае на первой стадии, при отщеплении протона от активированной метиленовой группы генерируется 2-азааллиланион Ts<sup>+</sup>—N=CRX, который в дальнейшем взаимодействует с ненасыщенным субстратом либо по схеме 1,3-диполярного присоединения (после отщепления Ts<sup>+</sup> или X<sup>-</sup>), либо по схеме 1,3-анионного циклоприсоединения.

### 5. Реакции с участием гидразонов и азоалкенов

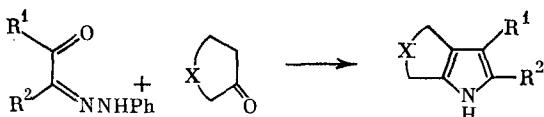
Карбонильные соединения, обладающие активной метиленовой группой, при взаимодействии с моногидразонами глиоксала образуют гидразоны (XXXI) [67, 68], которые при обработке дигионитом натрия дают пирролы с выходом 21—48% [68].



R<sup>1</sup> = H, Alk, AlkO, Ar; R<sup>2</sup> = H; Alk, AlkO, CN, CO<sub>2</sub>Alk; R<sup>3</sup> = Alk, Ar.

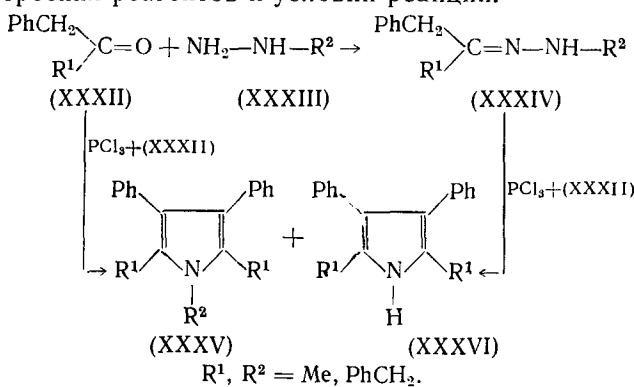
Под действием борогидрида натрия соединения (XXXI) переходят в спирты, которые при нагревании или в присутствии кислот отщепляют воду, образуя N-аминопирролы, а затем, при гидрировании — пирролы, незамещенные у атома азота [67].

Восстановительная конденсация фенилгидразонов с циклическими кетонами в присутствии цинка и ацетата натрия в уксусной кислоте приводит к пирролоциклоалканам с выходом 19—25% [69].



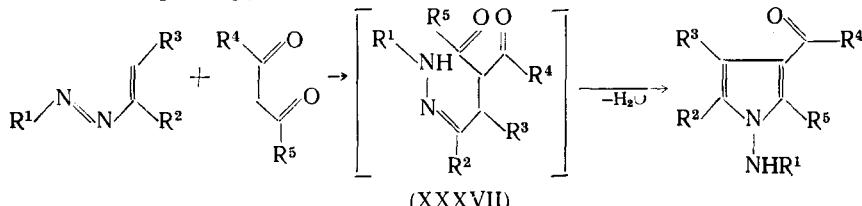
R<sup>1</sup> = Me, Et; R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>Me, CO<sub>2</sub>Et; X = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>.

Взаимодействие енолизируемых кетонов (XXXII) с их гидразонами (XXXIV) в присутствии двух эквивалентов PCl<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20° или C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, 80°) приводит к образованию смеси симметрично замещенных пирролов (XXXV) и (XXXVI) [70]. Выход (28—46%) и соотношение продуктов зависят от строения реагентов и условий реакции.



Смесь пирролов (XXXV) и (XXXVI) (1 : 1) получена также при непосредственном взаимодействии исходных кетонов (2 эквивалента), гидразина (XXXIII) (1 эквивалент) и  $\text{PCl}_3$  (3 эквивалента).

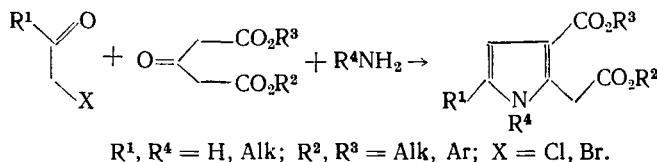
Азоалкены реагируют с 1,3-дикарбонильными соединениями [71—88].



Реакция идет через промежуточные 1,4-аддукты (XXXVII), которые далее, отщепляя воду, циклизуются в пиррол. В ряде случаев эти интермедиаты были выделены. Синтез протекает гладко при комнатной температуре и заканчивается за несколько часов. Нагревание реакционной смеси или использование катализатора ( $\text{CuCl}_2$  [71—80],  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [81]) позволяет ускорить процесс. В качестве первого компонента реакции использованы аминокарбонил- [73, 74], арил- [75—77], ароил- [72], арилсульфонил- [78, 79], алcoxикарбонил- [71, 80] и  $\beta$ -хлоразоалкены [81]. Вторыми компонентами служили 1,3-дикетоны [71, 73, 75, 77, 79, 81],  $\beta$ -кетоэфиры [71, 73, 75, 77, 79, 81], 3-оксоалканамиды [72, 74, 76, 78, 80].

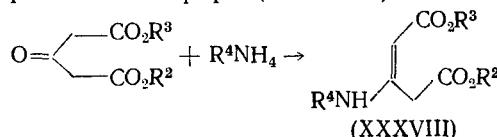
## 6. Реакции с участием галогенкетонов

Недавно появилась серия работ, посвященных развитию метода Ганча [82—95], основанного на реакции  $\alpha$ -галогенкетонов или  $\alpha$ -галогенальдегидов с  $\beta$ -кетоэфирями и аминами.

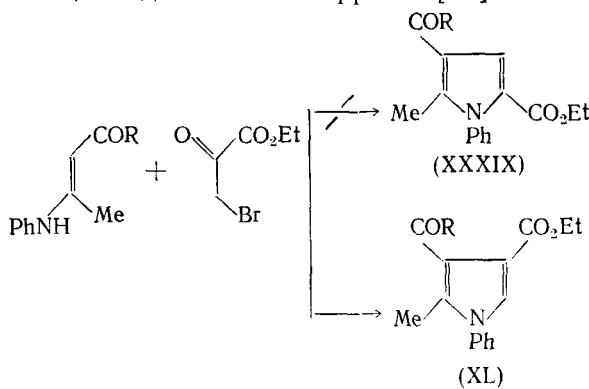


Реакцию проводят в одном, водно-диоксановом или водно-спиртовом растворах, в двухфазной системе или вообще без растворителя при комнатной температуре (длительное стояние смеси), а также при нагревании в течение нескольких часов. Иногда [95] реакцию катализируют карбоновыми кислотами.

Вероятный маршрут реакции [5] предполагает образование на первой стадии аминокротонового эфира (XXXVIII).



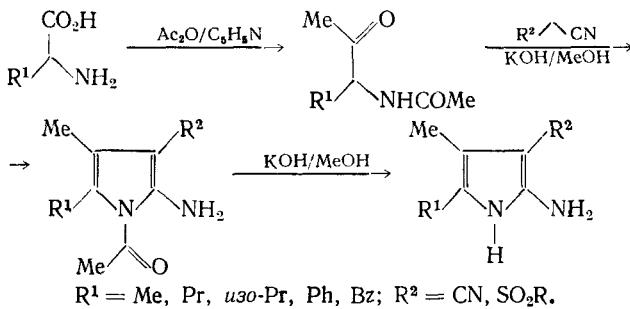
Действительно, такие аминокротонаты успешно использованы в качестве исходных веществ для синтеза пирролов [96].



Неожиданным результатом этой работы явилось то, что вместо пиррола (XXXIX) образуется изомерный ему (XL) с выходом 72%. Реакция протекает при кипячении реагентов в этаноле за 30 мин.

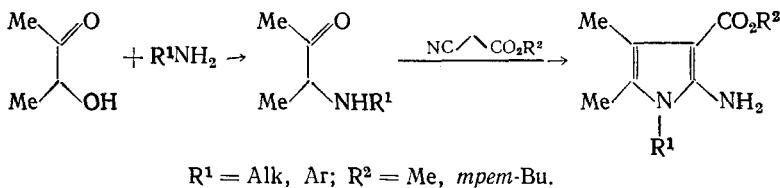
## 7. Реакции с участием амино- и нитрильных групп

N-Ацетил- $\alpha$ -аминокетоны, полученные из L- или DL-аминокислот, при конденсации с нитрилами образуют замещенные 2-амино-3-циано-4-метилпирролы (120°, 3—4 ч) [97].

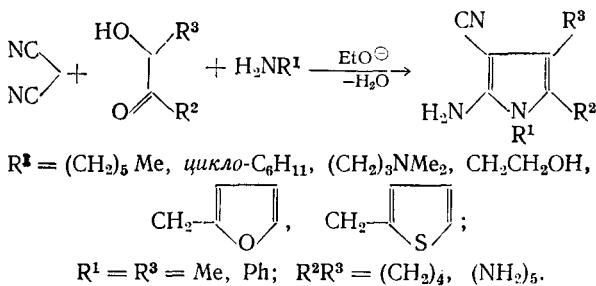


На стадии декарбонилирования необходимо поддерживать pH среды в пределах 9—10 и температуру 55—60°.

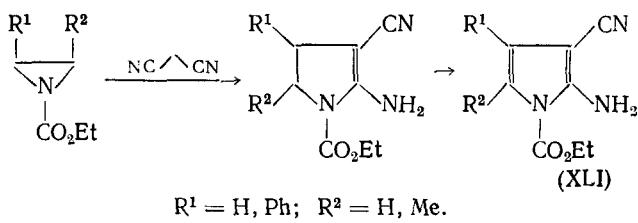
Конденсация 3-гидрокси-2-бутионона с первичными арил- и алкиламиналами в кипящем циклогексане приводит к аминокетонам, которые при взаимодействии с цианацетатами дают различные 2-амино-3-карбалкоци-4,5-диметилпирролы с выходом 36—87% [98].



Взаимодействие гидроксикетонов с аминами и малононитрилом, приводящее к 2-амино-3-цианопирролам с выходом до 96%, также протекает с промежуточным образованием аминокетона. Реакция осуществляется в спирте в присутствии этилата натрия [99].

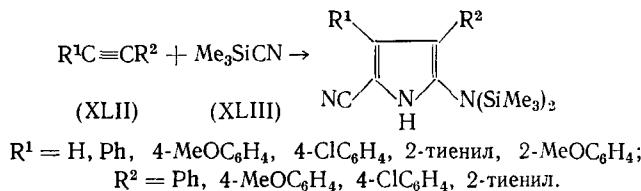


Реакция малононитрила с 1-карбэтоксиазиридинами в присутствии гидрида натрия (ТГФ, 100°, 4 ч) приводит к 2-амино-3-циан-1-карбэтоци-4,5-дигидропирролам (выход 45—50%), ароматизацией которых (хлоранил, бензол, 80°, 3 ч) получены соответствующие пирролы (XLI) с выходом 30—90% [100].



Пирролы (XLI) ( $R^1 = Me, Ph; R^2 = H$ ) были получены также встречным синтезом из малононитрила и N-фенацил- или N-ацетонилкарбаматов  $R^1COCH_2NHCO_2Et$  при кипячении реагентов в бензole в присутствии уксусной кислоты и ацетата аммония, либо пиперидина.

Взаимодействием триметилсилицианда (XLIII) с алкинами (XLII) ( $N_2$ , 20 ч) в присутствии палладиевых или никелевых катализаторов получены с высокими выходами 5-аминопиррол-2-карбонитрилы [101].

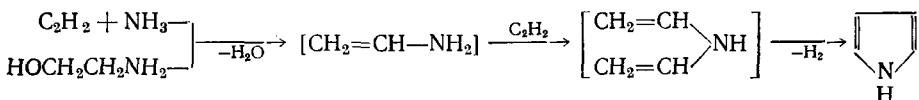


Изучена реакция цианида (XLIII) с силилацетиленами (XLII) ( $R^1 = Me_3SiC \equiv C$ ,  $CH_3(CH_2)_5$ , Ph,  $Me_3Si$ ;  $R^2 = SiMe_3$ ) [102], (120–160°, 9–12 ч) в присутствии палладиевых катализаторов, приводящая к 2-амино-5-циансилилпирролам (выход 49–84 %).

## 8. Реакции с участием енаминов и иминов

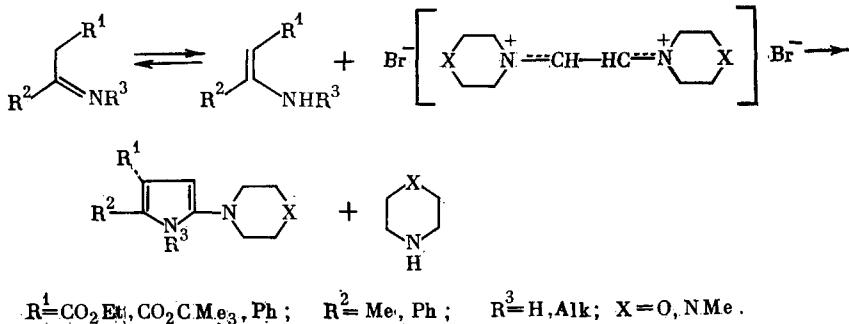
Одним из перспективных способов получения незамещенного пиррола до сих пор остается реакция Чичибабина — катализическое взаимодействие ацетилена с аммиаком [2]. За последние годы в этом направлении достигнуты определенные успехи. Варьируя катализаторы и условия реакции, удалось довести выход пиррола до 10,4% (кадмий-кальцийфосфатный катализатор) [103]. Этот же катализатор использован для конденсации ацетилена с анилином (410—430°) [104], выход 2-фенилпиррола 15—17%.

Предполагается [103], что на первой стадии реакции ацетилена с аммиаком генерируется виниламин, который далее с ацетиленом дает дивиниламин, циклизующийся в пиррол.



С такой схемой согласуется синтез пиррола из моно- и диэтаноламинов, который предположительно включает промежуточное образование моно- и дивиниламинов [105, 106]. Реакция идет при высокой температуре на сложном катализаторе:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (95 %),  $\text{ZnO}$  (2 %),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (3 %). Выход пиррола из моноэтаноламина 10 %, из диэтаноламина 18,5 %.

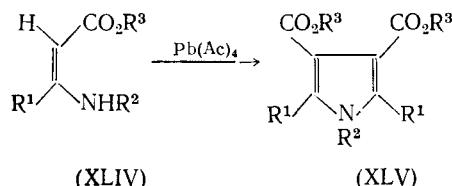
В мягких условиях ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°, 2 ч) енамины реагируют с некоторыми бис-иминиевыми солями, образуя с хорошим выходом аминопирролы [107].



Образование пирролов в этой реакции объясняется двойной электрофильной атакой дикатиона на атом азота и  $\beta$ -углеродный атом енамина. Полученные таким образом 2,3-дигидропирролы отщепляют амин в

условиях синтеза, переходя в  $\alpha$ -аминопирролы. При  $R^1=H$  пирролы не получены. Этим подтверждается вывод [107] о том, что  $\alpha$ -аминопирролы, имеющие при C(4) водород, являются неустойчивыми соединениями.

Окисление енаминоэфиров (XLIV) эквивалентным количеством тетра-  
акетата свинца ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 20°, 3—7 ч) приводит к образованию симмет-  
рично замещенных пирролов (XLV) [108—110].



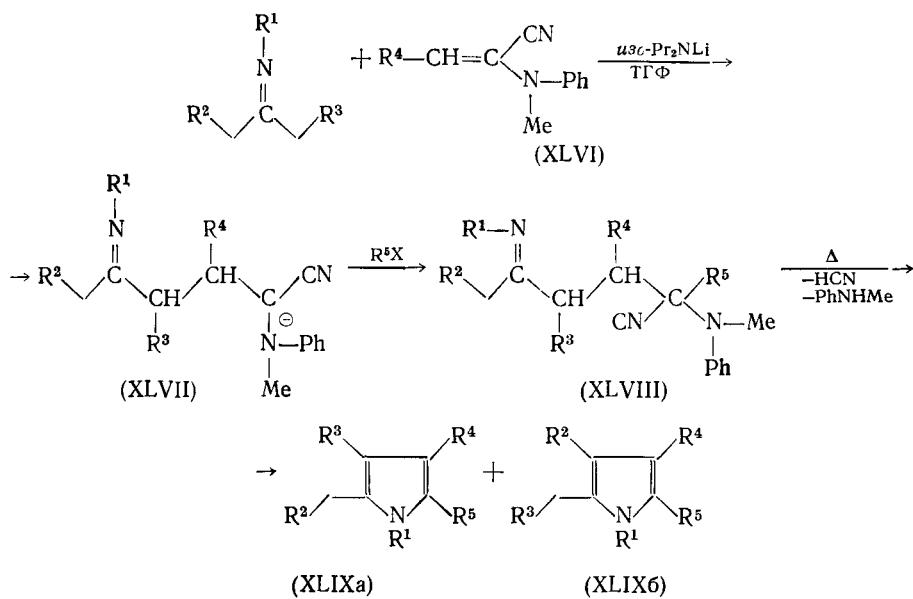
$R^1 = CO_2Me, Me, Ph; R^2 = Me, Pr, Bu, PhCH_2, 4-ClC_6H_4;$   
 $R^3 = Me, Et.$

По мнению авторов [108], новая C—C-связь образуется в результате двухэлектронного окисления енамина (XLIV).

Выходы пирролов, синтезированных из  $\beta$ -аминокротонатов, составляют 20–40 %. Окисление  $\beta$ -аминоциннаматов протекает менее успешно (выход пирролов 10–20 %) и только в атмосфере азота.

Взаимодействие 2-(N-метиланилино)2-алкенитрилов (XLVI) с анионами кетиминов и последующее алкилирование или протонирование промежуточного карбаниона (XLVII), завершающееся пиролизом аддукта (XLVIII), приводит к пирролам [11].

Несимметрично замещенные кетоны ( $R^2 = n\text{-Pr}$ ,  $R^3 = H$ ) образуют смесь пирролов (XLVХа, б) в соотношении 85 : 15. Депротонирование при  $-78^\circ$  дает возможность получать пирролы (XLIXа) селективно.

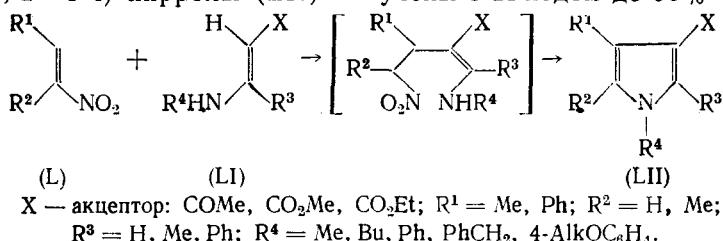


$R^1 = Me$ , цикло- $C_6H_{11}$ , изо- $Pr$ ,  $PhCH_2$ ;  
 $R^2 = H, Me, Pr$ ;  $R^3 = H, Me, Pr$ ;  $R^2R^3 = (CH_2)_3, (CH_2)_4$ ;  
 $R^4 = H, Et$ ;  $R^5 = H, Me, Et, Pr$ ;  $X = OH, I, Br$ .

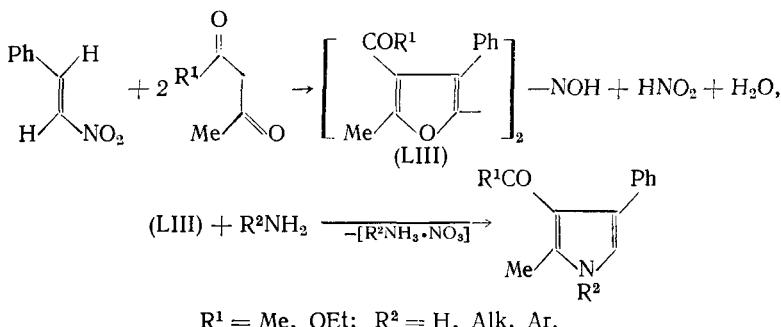
## 9. Реакции с участием нитроолефинов

Синтез пирролов по реакции Гроба и Камениша (присоединение различных енаминов к нитроолефинам по Михаэлю) хорошо известен [1, 2] и продолжает развиваться: при кипячении реагентов ( $L$ ) и ( $LI$ )

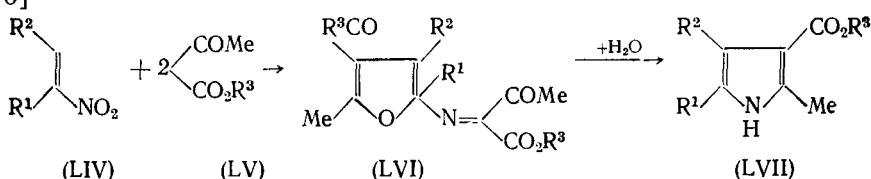
(этанол, 2—4 ч) пирролы (LII) получены с выходом до 90% [112, 113].



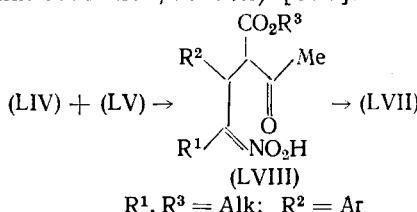
Все чаще в реакции с нитроолеинами вовлекаются 1,3-дикарбонильные соединения [114, 115]. Так, при взаимодействии ацетоуксусного эфира и пентан-2,4-диона с  $\beta$ -нитrostиролом в растворе  $\text{MeONa}/\text{MeOH}$  образуется бис-дигидрофурановый интермедиат (LIII). Обработка последнего аммиаком или аминами в метаноле приводит к 3-ацилпирролам с высоким выходом.



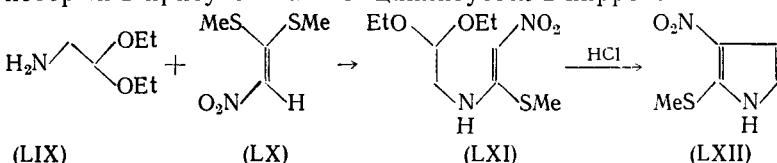
Ацилпирролы (LVI) получены двумя методами: гидролизом полифункциональных дигидрофuranов (LV), образующихся при взаимодействии нитроолеинов (LIV) с двойным количеством ацетоацетатов (LV) [116]



и восстановлением нитроновой кислоты (LVIII) — аддукта соединений (LIV) и (LV) — различными восстанавливающими агентами ( $\text{Zn}/\text{HCl}$ ,  $\text{Zn}/\text{ZnCl}_2/\text{HCl}$ , 2-фенилэтантиол/бензол) [116].

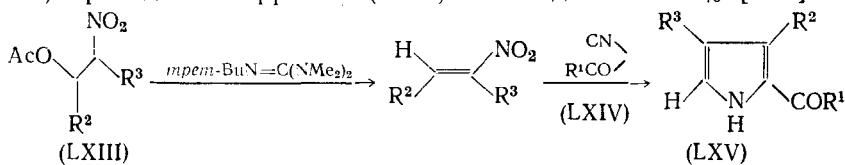


3-Нитропиррол (LXII) получен с выходом 58% взаимодействием ацетала аминоуксусного альдегида (LIX) с 1,1-ди(метилтио)-2-нитроэтеном (LX) [117]. При этом сначала образуется ациклический интермедиат (LXI), который в присутствии  $\text{HCl}$  циклизуется в пиррол.



Основно-катализируемая реакция  $\alpha$ -изоцианоацетатов (LXIV) с нитроалкенами или их предшественниками —  $\beta$ -ацетоксинитросоединениями

(LXIII) приводит к пирролам (LXV) с выходом 55—95% [118].

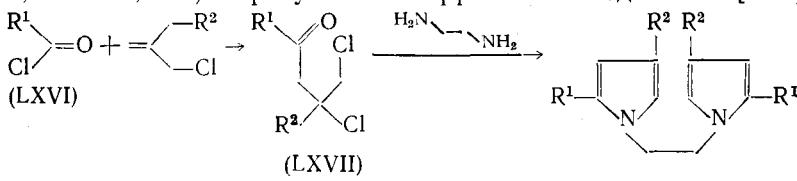


$R^1 = EtO, m\text{-}prem\text{-}BuO, Me_2N; R^2 = H, Me, Et, 4\text{-}MeOC_6H_4, 4\text{-}PhCH_2OC_6H_4; R^3 = Me, CH_2CH_2CO_2Me$

### III. РЕАКЦИИ С<sub>3</sub>+С<sub>1</sub>

#### 1. Пирролы из $\beta$ , $\gamma$ -дигалогенэтанов и аминов

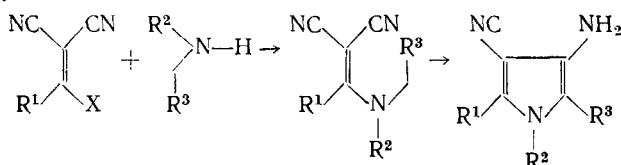
В развитие метода (Коста — Ибрагимова — Мамедова) [119—122] промежуточные продукты (LXVII) электрофильного присоединения хлорангидридов карбоновых кислот (LXVI) к аллил- и металлилхлоридам ( $AlCl_3$ , дихлорэтан,  $-20^\circ \div 25^\circ$ ) при обработке диаминами (водный  $NaOH$ ,  $70 \div 80^\circ$ , 6 ч) образуют бис-пиррольные соединения [123].



$R^1 = \text{цикло-}C_6H_{11}, \text{цикло-}C_6H_{10}NH_2; R^2 = H, Me$

#### 2. Реакции с участием циангруппы

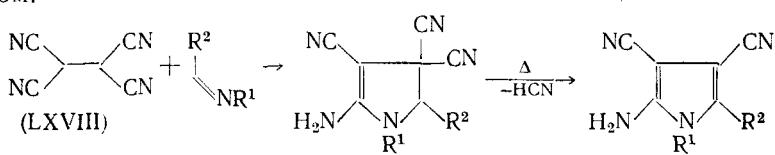
$\beta$ -Аминопирролы, имеющие в  $\beta'$ -положении CN-группу, получены взаимодействием  $\alpha, \beta$ -ненасыщенных динитрилов и функциональных вторичных аминов с выделением или без выделения промежуточных продуктов [124].



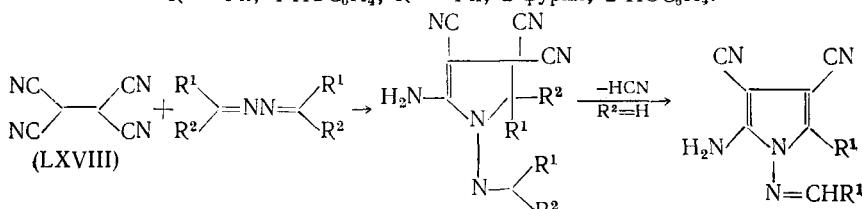
$X = Cl, AlkO; R^1 = H, Alk, Ar; R^2 = H, Alk, Ar;$

$R^3 = CN, CO_2H, CO_2Alk.$

Удобный и простой метод синтеза пирролов, содержащих амино- и циангруппы, разработан на основе реакции тетрацианэтана (LXVIII) с азометинами или с азинами [125—127]. Реакция идет в водно-спиртовой, спиртовой средах или в ДМСО с образованием 3-циандигидропирролов, которые при легком нагревании в ДМФА теряют молекулу си-нильной кислоты, превращаясь в соответствующие пирролы с высоким выходом.



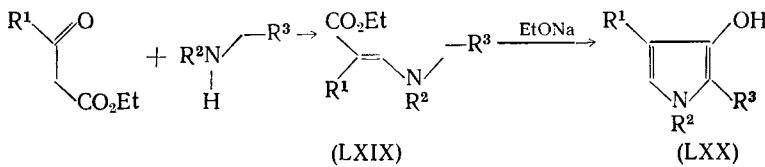
$R^1 = Ph, 4\text{-}HOCH_2CH_2Ph; R^2 = Ph, 2\text{-}furyl, 2\text{-}HOCH_2CH_2Ph.$



$R^1 = Pr, iso-Pr, Ph, 2\text{-}furyl, 3\text{-}pyridyl, R^2 = H$

### 3. Реакции аминокислот и их производных с 1,3-дикарбонильными соединениями

Циклизацией Дикмана ( $\text{NaOEt/EtOH}$ , кипячение, 3 ч) эфиров енаминодикарбоновых кислот (LXIX), образующихся при взаимодействии эфиров и амидов аминокислот с  $\beta$ -кетоэфирами [128] или с диэтилэтоксисиметиленмалонатом [129, 130], синтезированы гидроксипирролы (LXX) [128–130].

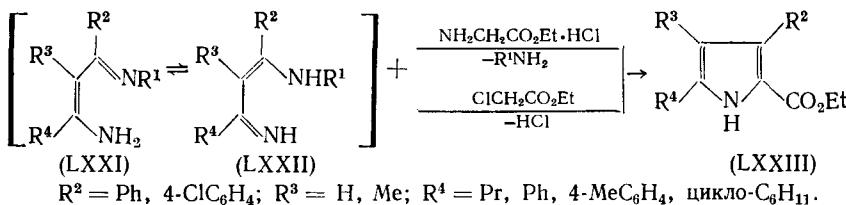


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Ph}, \text{CO}_2\text{Et}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{Bz}; \text{R}^3 = \text{CONH}_2, \text{CONHMe}, \text{CO}_2\text{Et}, \text{CO}_2\text{CMe}_3, \text{CH}_2\text{CO}_2\text{Et}$

Ряд пирролов получен из аминокислот и 1,3-дикетонов [131–132], а также  $\alpha$ -(аминометилен)циклогексанона [133]. Циклизация промежуточных продуктов в пирролы идет часто просто при нагревании [133].

### 4. Реакции азабутадиенов

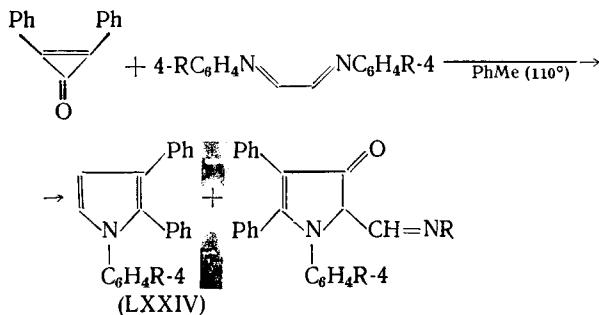
Азабутадиены (LXXI) реагируют с гидрохлоридом этилового эфира глицина ( $80^\circ$ , 4 ч) или этилхлорацетатом ( $100^\circ$ , 6 ч) в пиридине, образуя в обоих случаях пиррол-2-карбоксилаты (LXXIII) [134]. Региоспецифичность реакции свидетельствует о том, что в ней участвует только одна из таутомерных форм димины, а именно (LXXII).



$\text{R}^2 = \text{Ph}, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4; \text{R}^3 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^4 = \text{Pr}, \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4$ , цикло- $\text{C}_6\text{H}_{11}$ .

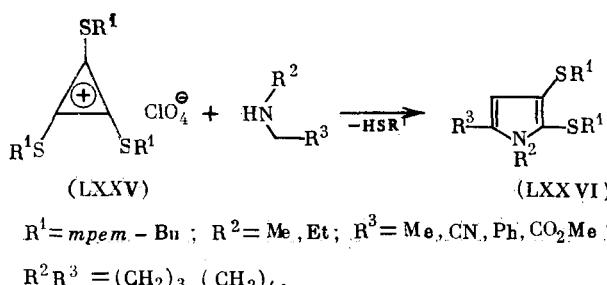
В первом случае гетероциклизация происходит, по-видимому, в результате переиминирования димины (LXXII) аминогруппой глицина.

1,4-Диазабутадиены образуют пиррол (LXXIV) в качестве побочного продукта (5–17 %) при реакции с 2,3-дифенилциклогепен-1-оном. Основным направлением в данном случае является образование пирролин-4-онов [135].

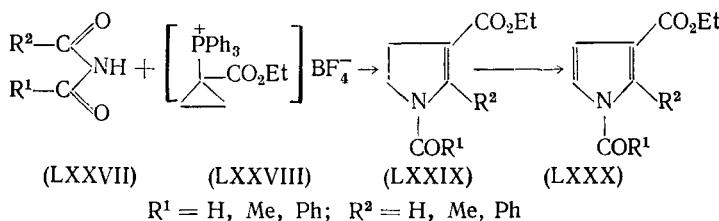


### 5. Реакции с участием циклопропанов

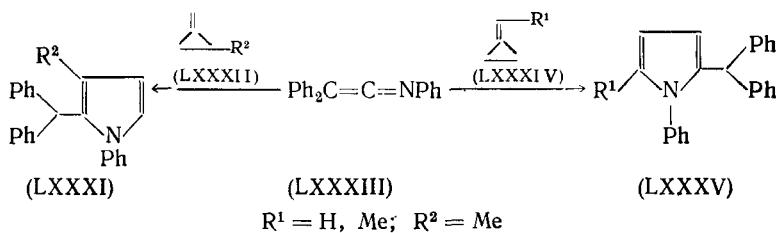
При конденсации *трис*-(*трет*-бутилтио)циклогепенилиевых солей (LXXV) со вторичными аминами в присутствии сверхосновной пары *трет*-ВиОК–ДМФА ( $20$ – $25^\circ$ ) получены пирролы (LXXVI) с выходом 40–80 % [136–138].



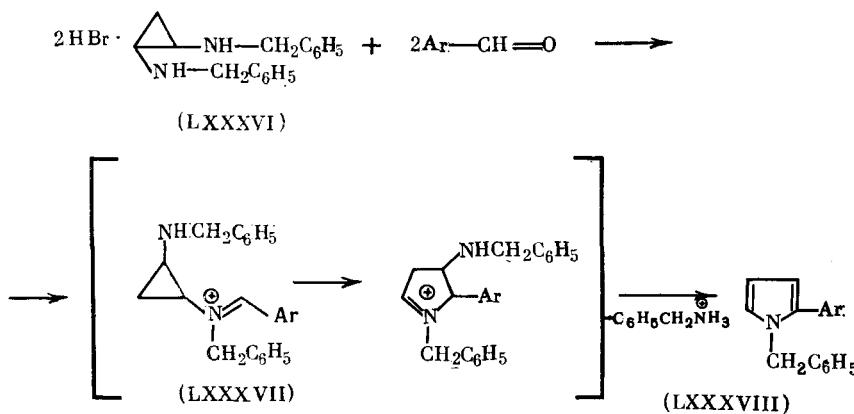
Из анионов ациклических имидов (LXXVII) ( $\text{NaH}$ , ксиол,  $20^\circ$ ) и циклопропилфосфониевой соли (LXXVIII) получены  $\Delta^2$ -пирролины (LXXIX), дегидрированные 2,3-дихлор-5,6-дициано-*n*-бензохиноном в соответствующие пирролы (LXXX) [139].



Катализируемое  $(\text{PhP})_4\text{Pd}[3+2]$ -цикlopрисоединение метиленцикло-пропанов (LXXXII) и (LXXXIV) к кетенимину (LXXXIII) ( $125^\circ$ , 22—30 ч) приводит к пирролам (LXXXI) и (LXXXV), выход 77—96% [140].



Взаимодействие бромистоводородной соли 1,2-цикlopрапандиамина (LXXXVI) с 2-кратным избытком ароматических альдегидов ( $\text{MeOH}$  или  $\text{EtOH}$ ,  $\text{NaOAc}$ ,  $20$ — $25^\circ$ , 15 ч) завершается образованием 2-арилпирролов (LXXXVIII) [141].



Образующиеся на первой стадии реакции бензилиденаммониевые ионы (LXXXVII) превращаются в ионы пирролиния, которые ароматизируются, отщепляя бензиламин.

#### IV. РЕАКЦИИ С<sub>4</sub>+N(C<sub>4</sub>—N)

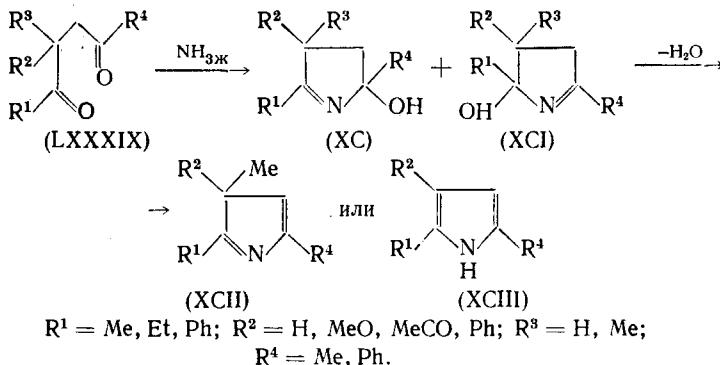
##### 1. Реакции 1,4-дикарбонильных соединений

Пирролизация 1,4-дикарбонильных соединений под действием аммиака или аминов (синтез Пааля — Кнорра) — один из наиболее общих методов получения замещенных пирролов. Интерес к нему не ослабевает. За последние годы он получил дальнейшее развитие в работах [142—161]. В частности, большой ряд пирролов получен из гексан-2,5-диона [143, 144, 148, 149, 156, 161]. Кроме простых алкил- и ариламинов, в конденсации использованы аминоспирты [144, 146, 147], аминоациетали [144], аминокислоты и их производные [146, 147, 156, 157], производные сульфамоилбензойной кислоты [143], амиды [150—152].

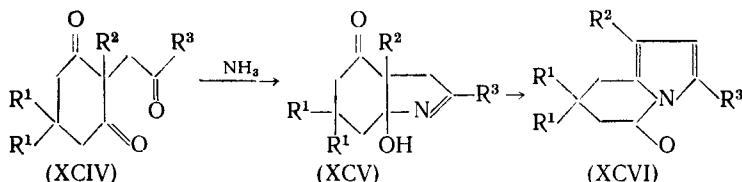
Реакция 1,4-дикетонов с гидроксиламином и гидразинами приводит соответственно к 1-гидрокси- и 1-аминопирролам [5].

Циклизация проводится, как правило, при кипячении реагентов в кислой среде. Чаще всего для этой цели используется уксусная кислота [141, 142, 145, 149, 150—152]. Способ практически не имеет ограничений; в ряде случаев получаются (диоксан, 100°, 3 ч) пирролы с объемистыми заместителями [145, 149], которые из-за стерических препятствий по другому методу получить сложно.

В некоторых случаях реакцию Пааля — Кнорра можно остановить на промежуточных стадиях. Так, взаимодействие дикетона (LXXXIX) ( $P=P=Me$ ) с жидким аммиаком приводит к образованию смеси 2-гидрокси-3,4-дигидро-2Н-пирролов (XC) и (XCI), которые легко (кипение в хлористом метилене, основная  $Al_2O_3$ , 8 ч) дегидратируются в 3Н-пиррол (XCII). Менее замещенные дикетоны (LXXXIX) ( $R^2=Me$ ,  $R^3=H$ ) дают аналогичные гидроксипирролины (XC) и (XCI) ( $R^2=Me$ ,  $R^3=H$ ), дегидратирующиеся в 1Н-пиррол (XCIII) уже при стоянии в течение нескольких дней [162].



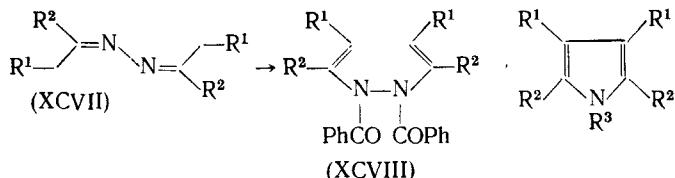
Гидроксипирролиновые интермедиаты (XCV) выделены также при взаимодействии циклических 2-(ацилметил)-1,3-дикетонов (XCIV) с жидким аммиаком [163].



При нагревании в уксусной кислоте в присутствии ацетата аммония или без растворителя до температуры плавления гидроксипирролины (XCV) перегруппировываются в пирролы (XCVI) с высоким выходом. Перегруппировка эта может протекать либо в результате дегидратации в 3Н-пиррол с двумя последующими 1,5-ацильными сдвигами, либо за счет трансаннулярного взаимодействия между амидным атомом азота и карбонильной группой.

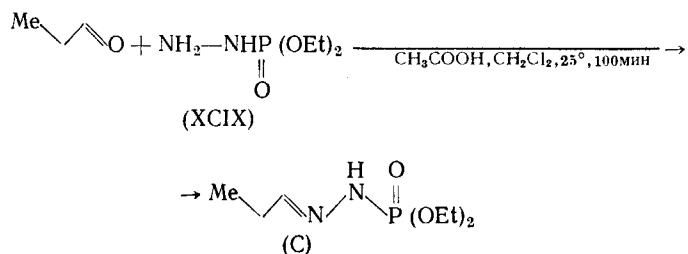
## 2. Пирролы из азинов

Продолжается развитие методов синтеза пирролов, основанных на реакции Пилоти. Обычно (при использовании этой реакции в ее классическом варианте) выходы пирролов низки, поскольку применяются сильнокислые среды, а превращение альдазинов в пирролы невозможно. Поэтому в работе [164] азины енолизируемых альдегидов и кетонов (ХCVII) сначала превращали в N,N'-дибензоил-N,N'-бис(енил)гидразины (ХCVIII) (взаимодействием с бензоилхлоридом и пиридином в бензоле), при кипячении которых в ксилоле получали N-бензоилпирролы. Гидразинолиз последних в изопропиловом спирте ( $80^\circ$ , 1—3 дня) приводит к N-незамещенным пирролам [164].

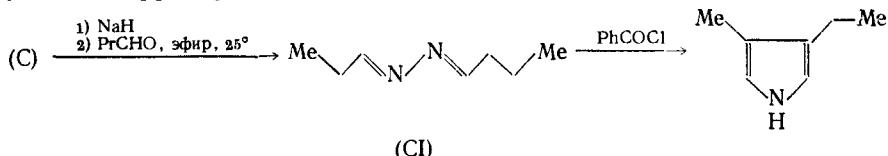


$R^1 \equiv H, Me, Et$ ;  $R^2 \equiv Me, Et$ ;  $R^1R^2 \equiv (CH_2)_5$ ;  $R^3 \equiv COPh, H$

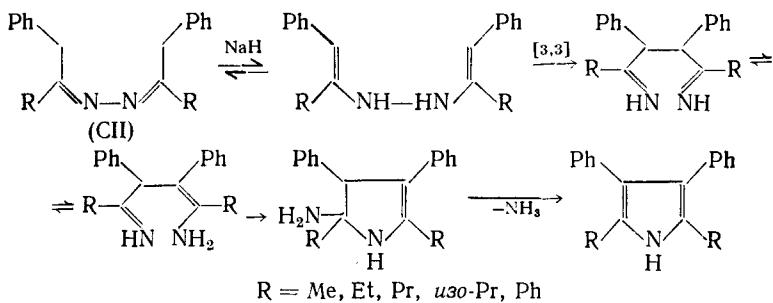
Реакция пропаналя с гидразидом диэтилфосфористой кислоты (ХСІХ) приводит к гидразону (С).



Натриевая соль (С) реагирует с бутаналем, образуя несимметричный азин (CI), который после взаимодействия с бензоилхлоридом циклизуется в пиррол [164].



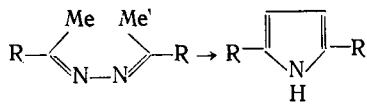
В условиях катализа гидридом натрия осуществлен термоловиз азинов карбонильных соединений (СII), содержащих легко енолизирующуюся бензильную группу, в пирролы [165, 166].



На первой стадии циклизации азин (СII) превращается в диенгидразин. Щелочной катализатор, не сдвигая само равновесие, заметно увеличивает скорость таутомерного превращения. На следующей стадии происходит [3,3]-сигматропный сдвиг и затем (через несколько стадий, сопровождающихся элиминированием аммиака) образуется пиррол. Ве-

роятность протекания стадии образования C—C-связи как сигматропного [3,3]-сдвига подтверждается самим фактом пирролизации при термозе без катализатора.

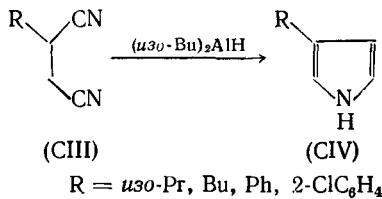
Описана также термическая ( $150\text{--}170^\circ$ ) некатализируемая перегруппировка метиларилкетазинов в 2,5-диарилпирролы [167].



$R = \text{Ph}, 4\text{-MeC}_6\text{H}_4, 4\text{-MeOC}_6\text{H}_4, \alpha\text{-нафтил}$

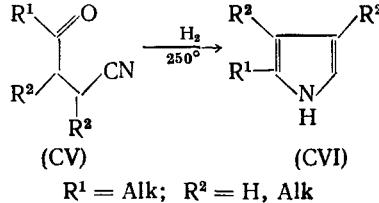
### 3. Реакции с участием нитрильной группы

Сукцинитрилы (CIII) при действии дизобутилалюминийгидрида и последующем гидролизе ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4, 100^\circ, 0,5 \text{ ч}$ ) превращаются в пирролы (CIV) с выходом 34—57% [168].



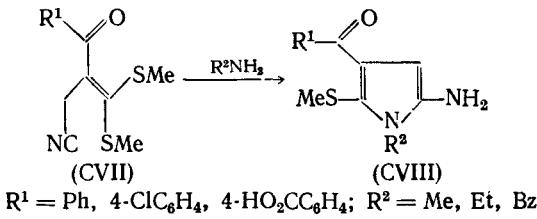
$R = \text{изо-Pr, Bu, Ph, 2-ClC}_6\text{H}_4$

Алкилпирролы (CVI) получены газофазной восстановительной циклизацией кетонитрилов (CV) в присутствии металлов VIII группы (Rh, Pd, Pt, Ni) [169].



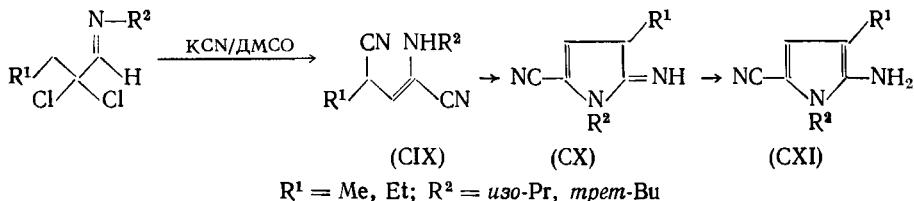
$R^1 = \text{Alk}; R^2 = \text{H, Alk}$

Циклизация  $\alpha$ -ацилкетен-S,S-ацеталей (CVII) с аминами ( $\text{EtOH}, 75^\circ, 1\text{--}1,5 \text{ ч}$ ) приводит к пирролам (CVIII), выход 41—61% [170].



$R^1 = \text{Ph, 4-ClC}_6\text{H}_4, 4\text{-HO}_2\text{CC}_6\text{H}_4; R^2 = \text{Me, Et, Bz}$

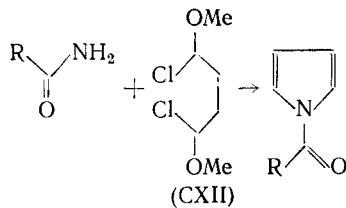
Циклизация 1,3-дицианенаминов (CIX), полученных из  $\alpha,\alpha$ -дихлоральдимиинов под действием системы  $\text{KCN} - \text{ДМСО}$  ( $120^\circ, 2 \text{ ч}$ ), приводит к 2-амино-5-цианпирролам (CXI) (43—71%) [171]. Пирролизация происходит в результате внутримолекулярной атаки аминного азота на CN-группу и прототропной перегруппировки промежуточного 2-иминопирролина (CX).



$R^1 = \text{Me, Et}; R^2 = \text{изо-Pr, трем-But}$

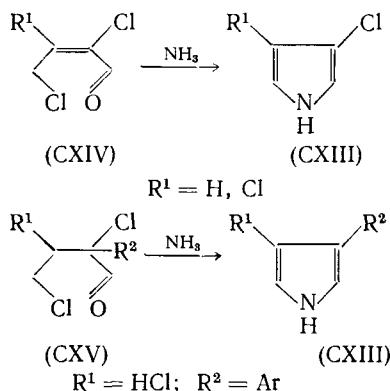
#### 4. Реакции галогенсодержащих соединений

Некоторые первичные амины превращаются в N-ацилпирролы (выход 55–85 %) при взаимодействии с 1,4-дихлор-1,4-диметоксибутаном (CXII) в присутствии ионообменной смолы ( $\text{MeCN}$ , 45–60°, 12 ч) [172].



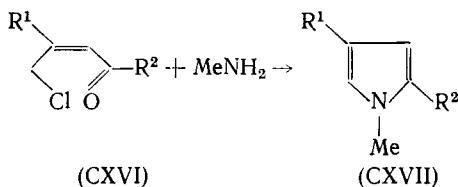
$R = \text{Me, Pr, C}_{17}\text{H}_{35, \text{Ph}}$ .

К пирролам (CXIII) приводит конденсация хлоральдегидов (CXIV) и (CXV) с аммиаком в диглиме [173–175].



Если в качестве катализатора использовать 1,8-диазабицикло[5.4.0]-ундец-7-ен (DBU), то можно проводить реакцию при комнатной температуре [176].

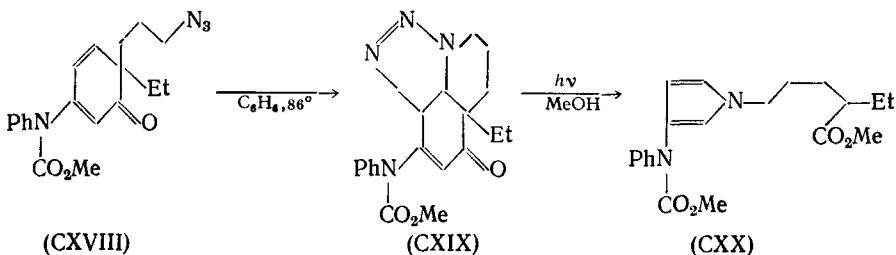
2,4-Замещенные пирролы (CXVII) получены взаимодействием хлорпропенилкетонов (CXVI) с первичными аминами [177].



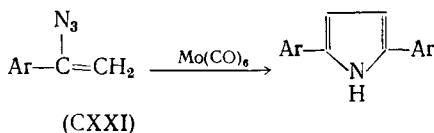
При использовании вторичных аминов происходит только замещение атома хлора аминогруппой [177].

#### 5. Пирролы из азидов

Облучение триазолина (CXIX) (продукта внутримолекулярного превращения азода (CXVIII)) в метанольном растворе приводит к пирролу (CXX) с выходом 75 % [178].

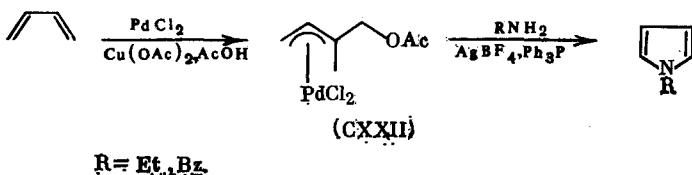


Реакция винилазида (CXXI) с гексакарбонилом молибдена в протонных и аprotонных средах протекает с образованием 2,5-диарилпиррола [179].

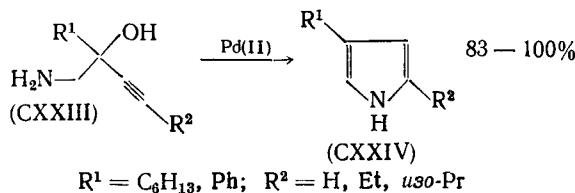


## 6. Другие реакции

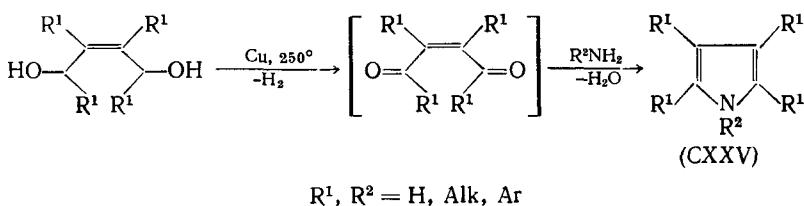
Реакция диенов с  $\text{PdCl}_2$  и  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  в уксусной кислоте приводит к устойчивым  $\pi$ -аллильным палладиевым комплексам (СXXII), при обработке которых первичными аминами в присутствии 1 эквивалента  $\text{AgBF}_4$  и 0,1 эквивалента трифенилfosфина образуются пирролы с выходом 13–54% [180].



Циклизация ацетиленовых аминоспиртов (СXXIII) в пирролы (СXXIV) успешно реализуется в присутствии палладия ( $PdCl_2$  или  $Pd(OAc)_2$ ) [181]. Комплекс  $Pd(Ph_3P)_4$  менее эффективен.



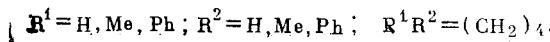
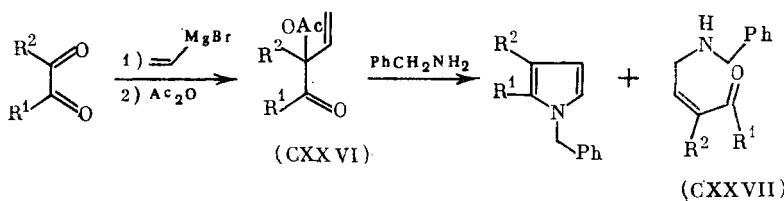
Н-Замещенные пирролы (СХХV) с хорошим выходом получены газофазной циклоконденсацией (250°) 2-бутен-1,4-диолов с первичными аминами, катализируемой переходными металлами, в частности Cu [182]. Вероятно, на первой стадии реакции бутендиол дегидрируется в диальдегид или дикетон, который взаимодействует далее с амином.



Исследована возможность использования восстановленного плавленого железного катализатора (ВЖК) для газофазного синтеза пиррола и его производных из бутандиола, аммиака и водорода [183]. При 250—310° образуется смесь, состоящая из пирролидина, N-бутилпирролидина, *n*-бутиламина, *n*-бутанола, 4-(пирролидил-1)-бутанола, 1,4-дипирролидилбутана, ди-*n*-бутиламина, пиррола, N-бутилпиррола с суммарным выходом 10—15%. Предполагается [183], что при низких значениях парциального давления водорода пиррол и его производные могут стать основными продуктами реакции.

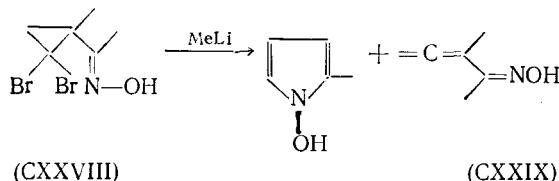
**$\alpha$ -Ацетоксис- $\alpha$ -винилалканоны (CXXVI)** (продукты взаимодействия  $\alpha$ -дикарбонильных соединений с винилмагнийбромидом и уксусным ан-

гидридом), реагируя с бензиламином в присутствии  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (ксилол,

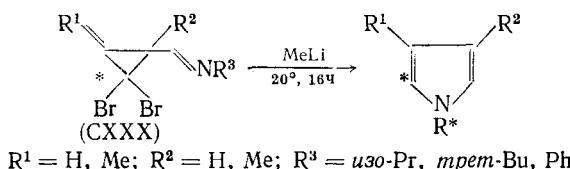


ТГФ), дают N-бензилпирролы с выходом 43—65% [184]. Кроме пирролов образуются также аминокетоны (CXXVIII), которые, однако, не являются источником пиррола.

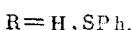
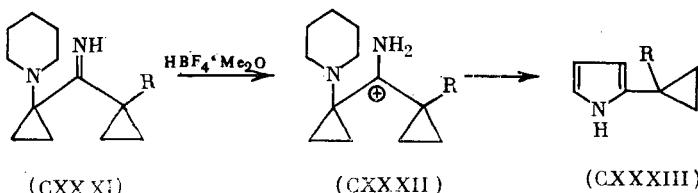
Из оксимов алкилдибромциклогептилкетонов (CXXIII) и  $\text{MeLi}$  выделены N-гидроксипирролы и аллены (CXXIX) [185], которые авторы считали промежуточными продуктами.



Позднее [186, 187] (на примере дибромциклогептилкетиминов) (CXXX) было показано, что пирролы в подобных реакциях образуются в результате карбен-карбеновой перегруппировки. Для доказательства механизма использованы имины с меченным углеродом.

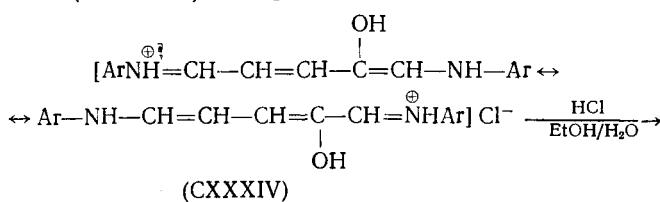


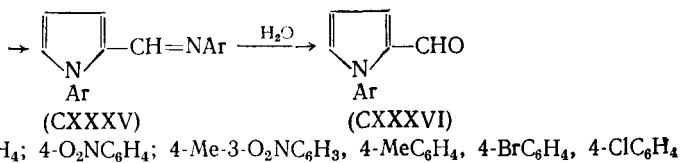
При нагревании дициклогептилкетиминов (CXXXI) в ксиоле в присутствии комплекса диметилового эфира с борофористоводородной кислотой образуются пирролы (CXXXII) и (CXXXIII), выход 32 и 42% [188].



Реакция начинается с образования карбкатиона (CXXXII).

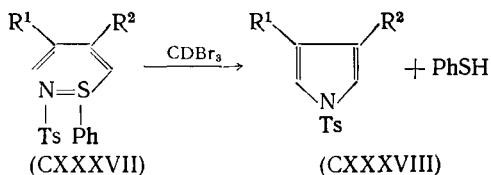
N-Арилпиррол-2-карбальдегиды (CXXXVI) получены кислотным гидролизом солей (CXXXIV) [189].



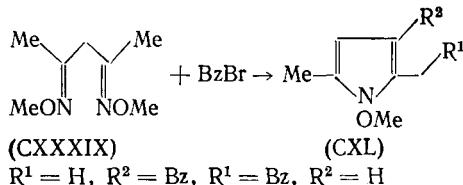


При нагревании этанольного раствора солей без кислоты были выделены промежуточные анилы (CXXXV), которые в присутствии кислот легко гидролизуются в альдегиды (CXXXVI).

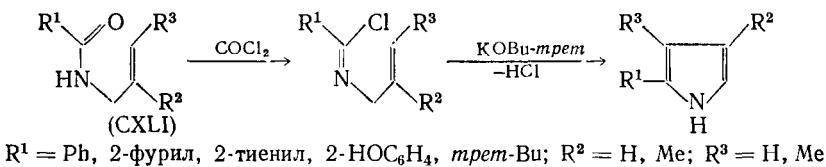
Из S-бутадиенилсульфиминов (CXXXVII) ( $130^\circ, 0,5$  ч,  $\text{CDCl}_3$ ) получена смесь (1:1) N-тозилпиррола (CXXXVIII) и тиофенола [190]. Реакция идет препаративными выходами в различных растворителях, но лучшие результаты получены в фенилизоцианате, который связывает тиофенол.



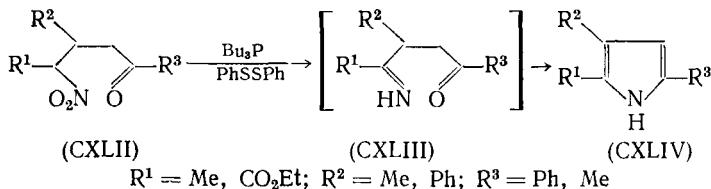
Конденсация бромистого бензила с диметиловым эфиrom дикетоксимида (CXXXIX) ( $\text{HCl}, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{Cl}_2, 30^\circ, 12$  ч) приводит к пирролам (CXL) [191].



Взаимодействием N-аллиламидов (CXLI) с  $\text{CDCl}_3$  и далее с *трет*-BuOK получены пирролы с различными заместителями [192, 193].



Внутримолекулярная циклизация иминокетонов (CXLIII), образующихся при восстановлении нитроалканонов (CXLII) трибутилфосфином и дифенилсульфидом (ТГФ,  $20^\circ$ ), приводит к пирролам (CXLIV) с высоким выходом [194, 195].



Таким образом, методы построения пиррольного кольца из алифатических соединений продолжают быстро развиваться. Наряду с совершенствованием известных методов синтеза, основанных на классических реакциях Кнорра, Паала — Кнорра, Ганча, Чичибабина, Пилоти, ведется настойчивый поиск новых препаративных реакций, позволяющих строить пиррольное кольцо из возможно более доступных исходных веществ и в возможно более мягких условиях. Особенно бурное развитие наблюдается сейчас для недавно открытой пирролизации кетоксимов под действием ацетилена или его эквивалентов (винилгалогенидов, дигалоген-

этанов) в присутствии сверхосновных систем типа КОН — ДМСО. Эта реакция открыла простой путь к ранее труднодоступным группам пирролов, в том числе к N-винилпирролам, которые сейчас быстрыми темпами синтезируются и всесторонне изучаются.

В современном синтезе пирролов на базе алифатических соединений преобладают следующие тенденции: 1) все более широкое использование ацетиленовых соединений или их эквивалентов (особенно ацетиленов с сильными акцепторными заместителями и сопряженных диацетиленов) в качестве исходных веществ; 2) вовлечение в синтез различных производных кетонов (оксимов, иминов, гидразонов,  $\beta$ -нитропроизводных и т. д.); 3) переход к реагентам и катализаторам, обладающим сверхвысокой основностью [196], таким как КОН — ДМСО, трет-БиOK — ДМСО, димсиликатрий, NaN — ДМФА, NaN — ТГФ, NaNH<sub>2</sub> — NH<sub>3</sub>, дизопропиламид лития и т. п., обеспечивающий существенное повышение выхода пирролов, ускорение различных основно-катализических процессов, а в ряде случаев и реализацию новых реакций.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gossauer A. Die Chemie der Pyrrole. Berlin — Heidelberg — New York: Springer Verlag, 1974. 433 S.
2. Jones R. A., Bean G. P. The Chemistry of Pyrroles. London — New York — San Francisco: Acad. Press, 1977. 525 p.
3. Трофимов Б. А., Михалева А. И. N-Винилпирролы. Новосибирск: Наука, 1984. 262 р.
4. Sundberg R. J. //Comprehensive Heterocyclic Chemistry/Eds. Katritzky A. R. et al. Oxford — New York: Pergamon Press, 1984. V. 4. P. 313.
5. Джексон А. Г. //Общая органическая химия. М.: Химия, 1985. Т. 8. С. 332.
6. Трофимов Б. А., Михалева А. И. //Химия гетероциклических соединений. 1980. С. 1299.
7. Patterson J. M. //Synthesis. 1976. Р. 281.
8. Стадин Я. П. //Химия гетероциклических соединений. 1979. С. 1567.
9. Стадин Я. П. //Там же. 1981. С. 1412.
10. Трофимов Б. А. Гетероатомные производные ацетиленов. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и полупродукты. М.: Наука, 1981. 319 с.
11. Mikhaleva A. I., Sigalov M. V., Kalabin G. A. //Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 5063.
12. Собенина Л. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Иркутск: ИрИОХ СО АН ССР, 1983. 216 с.
13. Коростова С. Е., Михалева А. И. //Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2620.
14. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Половникова Р. И. и др. //Химия гетероциклических соединений. 1981. 1058.
15. Коростова С. Е., Собенина Л. Н., Нестеренко Р. Н. и др. //Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1960.
16. Коростова С. Е., Михалева А. И., Собенина Л. Н. и др. //Химия гетероциклических соединений. 1985. С. 1501.
17. Коростова С. Е., Михалева А. И., Нестеренко Р. Н. и др. //Журн. орган. химии. 1985. Т. 21. С. 406.
18. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Нестеренко Р. Н. и др. //Тез. докл. VII Всесоюз. конф. по химии ацетиленов. Ереван. 1984. С. 110.
19. Трофимов Б. А., Шапиро А. Б., Нестеренко Р. Н. и др. //Химия гетероциклических соединений. 1988. С. 350.
20. Борисова Т. Н., Варламов А. В., Простаков Н. С. //Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии, биохимии и фармакологии производных индола. Тбилиси. 1986. С. 39.
21. Борисова Т. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Университет дружбы народов им. П. Лумумбы, 1987. 152 с.
22. Юрковская М. А., Дружинина В. В., Снеткова Е. В., Бундель Ю. Г. //Химия гетероциклических соединений. 1983. С. 356.
23. Дружинина В. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1983. 161 с.
24. Коростова С. Е., Михалева А. И., Собенина Л. Н. и др. //Журн. орган. химии. 1986. Т. 27. С. 492.
25. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Васильев А. Н. и др. //Химия гетероциклических соединений. 1985. С. 59.
26. Алиев И. А., Алмамедова Д. Г., Гасанов Б. Р., Михалева А. И. //Там же. 1984. С. 1359.
27. Aliev I. A., Mikhaleva A. I., Sigalov M. V. //Sulfur Letters. 1984. V. 2. № 2. P. 55.
28. Трофимов Б. А., Коростова С. Е., Михалева А. И. и др. //Химия гетероциклических соединений. 1983. С. 273.
29. Трофимов Б. А., Коростова С. Е., Михалева А. И. и др. //Там же. 1983. С. 276.
30. Трофимов Б. А., Шевченко С. Г., Коростова С. Е. и др. //Там же. 1985. С. 1573.
31. Юрковская М. А., Афанасьев А. З., Бундель Ю. Г. //Там же. 1984. С. 1077.
32. Dhanak D., Reese C. B., Romana S., Zappia G. //Chem. Commun. 1986. P. 903.
33. Filacchioni G., Cecci L., Porretta G. C. et al. //Farmaco. Ed. Sci. 1983. V. 38. P. 619.
34. Rubio Zurita P. Пат. 502650 Испания//С. А. 1982. V. 97, 162811.

35. Pando E., Garcia Bala M. C., Martin Madero C. //Afinidad. 1983. V. 40. № 387. P. 445.
36. Pando E., Martin Madero C., Vergara C. //An. Quim., Ser. C. 1980. V. 76. № 1. P. 53.
37. Central Glass Co. Пат. 59167568 Япония//С. А. 1985. V. 102, 78719.
38. Ogoshi H., Homma M., Yokota K. et al. //Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 929.
39. Cooney J. V., Beal E. J., Hazlett R. N. //Org. Prep. Proceed. Int. 1983. V. 15. P. 292.
40. Clezy P. S., Duncan M. W., Ravi B. N., van Thue Le. //Austral. J. Chem. 1986. V. 39. P. 399.
41. Chen M. F., MacDonald S. F. //Can. J. Chem. 1974. V. 52. P. 1760.
42. Laboratoires Pharmedical S. A. Пат. 3242203 ФРГ//С. А. 1983. V. 99, 122290.
43. Paine J. B., Dolphin D. //J. Heterocycl. Chem. 1975. V. 12. P. 1317.
44. Paine J. B., Dolphin D. //J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 5598.
45. Padwa A. 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. N. Y.: Wiley, 1984. 1521 p.
46. Padwa A., Chen Y.-Y., Dent W., Nimmesgern H. //J. Org. Chem. 1985. V. 50. P. 4006.
47. Padwa A., Dent W., Nimmesgern H. et al. //Chem. Ber. 1986. B. 119. S. 813.
48. Padwa A., Haffmanns G., Thomas M. //Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 4303.
49. Tsuge O., Kanemasa S., Matsuda K. //Chem. Lett. 1985. P. 1411.
50. Tsuge O., Kanemasa S., Matsuda K. //J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 1997.
51. Burger K., Rotterger S. //Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 4091.
52. McEwen W. E., Grossi A. V., MacDonald R. J., Stamegna A. P. //J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 1301.
53. Cooney J. V., McEwen W. E. //Ibid. 1981. V. 46. P. 2570.
54. Cooney J. V., Bearer B. D., McEwen W. E. //J. Heterocycl. Chem. 1985. V. 22. P. 635.
55. Zen S., Harada K. //Chem. Pharm. Bull. 1982. V. 30. P. 366.
56. Padwa A., Wong G. S. K. //J. Org. Chem. 1986. V. 51. P. 3125.
57. Holland G. Пат. 4282242 США//С. А. 1981. V. 95, 187068.
58. Genda G., Muro H., Nakayama S. et al. Пат. 6130571 Япония//С. А. 1986. V. 105, 60520.
59. Magnus Ph., Or Y. S. //Chem. Commun. 1983. P. 26.
60. Magnus Ph., Gallagher T. //Ibid. 1984. P. 389.
61. Van Nispen S. P. J., Mensink O., van Leusen A. M. //Tetrahedron Lett. 1980. V. 21. P. 3723.
62. Moskal J., van Leusen A. M. //J. Org. Chem. 1986. V. 51. Y. 4131.
63. Sakai K., Suzuki M., Bunami K., Joneda N. //Chem. Pharm. Bull. 1980. V. 28. P. 2384.
64. Nippon Soda Co. Пат. 59212468 Япония//С. А. 1985. V. 102, 149104.
65. Nippon Soda Co. Пат. 5885861 Япония//С. А. 1983. V. 99, 122293.
66. Houwing H. A., van Leusen A. M. //J. Heterocycl. Chem. 1981. V. 18. P. 1127.
67. Mayring L., Severin T. //Chem. Ber. 1981. B. 114. S. 3863.
68. Du Pont de Nemours Co. Пат. 61768 Израиль//С. А. 1985. V. 102. 95535.
69. Lash T. O., Bladel K. A., Johnson M. C. //Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1135.
70. Baccolini G., Sandali C. //Chem. Commun. 1987. P. 788.
71. Attanasi O., Filippone P., Mei A., Zerra-Zanetti F. //Synth. Commun. 1986. V. 16. P. 343.
72. Attanasi O., Grossi M., Zerra-Zanetti F. //Org. Prep. Proced. Int. 1986. V. 18. P. 1.
73. Attanasi O., Filippone P., Mei A. et al. //Synthesis. 1985. P. 157.
74. Attanasi O., Filippone P., Mei A., Santeusanio S. //Ibid. 1984. P. 671.
75. Attanasi O., Bonifazi P., Foresti E., Pradella G. //J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 684.
76. Attanasi O., Santeusanio S. //Synthesis. 1983. P. 742.
77. Attanasi O., Bonifazi P., Buiani F. //J. Heterocycl. Chem. 1983. V. 20. P. 1077.
78. Attanasi O., Perrulli F. R. //Synthesis. 1984. P. 874.
79. Attanasi O., Perrulli F. R., Zerra-Zanetti F. //Heterocycles. 1985. V. 23. P. 867.
80. Attanasi O., Filippone P., Mei A., Santeusanio S. //Synthesis. 1984. P. 873.
81. Gilchrist T. L., Parton B., Stevens J. A. //Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 1059.
82. Robinson D. A., Chen Chen J. Пат. 2942140 ФРГ//С. А. 1980. V. 93, 150113.
83. Dagani M. J. Пат. 4565876 США//С. А. 1986. V. 105, 42636.
84. Dagani M. J. Пат. 4388468 США//С. А. 1983. V. 99, 105120.
85. Cai Y., Dong W. //Yiyao Gongye. 1983. № 5. P. 3; С. А. 1983. V. 99, 139683.
86. Kao J. T. F., Marlett E. M. Пат. 4383117 США//С. А. 1983. V. 99, 38359.
87. Bottaccio G., Campolmi S., Carletti V., Marchi A. Пат. 92487 Европа//С. А. 1984. V. 100, 174654.
88. Dagani M. J. Пат. 72441 Европа//С. А. 1983. V. 99, 22312.
89. Kao J. T. F. Пат. 1146564 Канада//С. А. 1983. V. 99, 139758.
90. Kao J. T. F., Farritor R. E. Пат. 4374255 США//С. А. 1983. V. 98, 160584.
91. Albert R., Willemsen S. A., van der Veken G. Пат. 4363918 США//С. А. 1983. V. 98, 143271.
92. Ethyl Corp. Пат. 58177964 Япония//С. А. 1984. V. 100, 68165.
93. Bottaccio G., Campolmi S., Carletti V., Marchi M. Пат. 105664 Европа//С. А. 1984. V. 101, 54915.
94. Dagani M. J., Kao J. T. F. Пат. 89393 Европа//С. А. 1984. V. 100, 51446.
95. Marlett E. M. Пат. 4455433 США//С. А. 1984. V. 101, 110727.
96. Kazembe Takawira C. G., Taylor D. A. //Tetrahedron. 1980. V. 36. P. 2125.
97. Mattson R. J., Wang L. C., Sowell J. W. //J. Heterocycl. Chem. 1980. V. 17. P. 1793.
98. Lacks J. A. S., Ross J. R., Bayomi S. M., Sowell J. W. //Synthesis. 1985. P. 291.
99. Pichler H., Folkers G., Roth H. J., Eger K. //Liebigs Ann. Chem. 1986. S. 1485.
100. Sonoda M., Kuriyama N., Tomioka Y., Yamazaki M. //Chem. Pharm. Bull. 1982. V. 30. P. 2357.

101. Chatani N., Hanafusa T.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 4201.
102. Kusumoto T., Hiyama T., Ogata K.//*Ibid.* 1986. V. 27. P. 4197.
103. Юсупов Д. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1987. 40 с.
104. Куллимов А. К., Юсупов Д., Ахмеров К. М., Кучкаров А. Б.//Докл. АН УзССР. 1984. № 5. С. 40.
105. Ахмеров К. М., Юсупов Д., Кучкаров А. Б., Ахмедов К. А. с. 514820 СССР//Б. И. 1976. № 19. С. 54.
106. Ахмеров К. М., Юсупов Д., Кучкаров А. Б., Ахмедов К.//Химия гетероциклических соединений. 1974. С. 428.
107. Baroni S., Stradi R., Saccarello M. L.//*J. Heterocycl. Chem.* 1980. V. 17. P. 1221.
108. Vernon J. M., Carr R. M., Sukari M. A.//*J. Chem. Res. S.* 1982. P. 115.
109. Carr R. M., Norman R. O. C., Vernon J. M.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1980. P. 156.
110. Sukari M. A., Vernon J. M.//*Tetrahedron*. 1983. V. 39. P. 793.
111. Ahlbrecht H., von Daacke A.//*Synthesis*. 1984. P. 610.
112. Gomes-Sanchez A., Mancera M., Caballero F. J., Bellanato J.//*An. Quim. Ser. C.* 1983. V. 79. № 2. P. 175.
113. Meyer H.//*Liebigs Ann. Chem.* 1981. S. 1534.
114. Gomes-Sanchez A., Stiefel B. M., Fernandez-Fernandez R. et al.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1982. P. 441.
115. Gomes-Sanchez A., Stiefel B. M., Fernandez-Fernandez R. Пат. 500331 Испания//С. А. 1982. V. 97, 92129.
116. Boberg F., Garburg K. H., Gorlich K. J. et al.//*Liebigs Ann. Chem.* 1985. S. 239.
117. Roantree M. L., Jung R. C. Пат. 5985 Европа//С. А. 1980. V. 93, 46411.
118. Barton D. H. R., Zard S. Z.//*Chem. Commun.* 1985. P. 1098.
119. Исмайлов А. Г., Мамедов Э. И. А. с. 498295 СССР//Б. И. 1976. № 1. С. 82.
120. Исмайлов А. Г., Мамедов Э. И.//Ученые записки. Мин-во высшего и среднего специального образования АзССР. Сер. хим. наук. 1975. № 2. С. 54.
121. Исмайлов А. Г., Гоюшев Р. Д.//Там же. 1975. № 1. С. 30.
122. Ибрагимов И. И., Кост А. Н., Гусейнов М. М. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1976. С. 790.
123. Мамедов Э. И., Исмайлов А. Г., Ибрагимов В. Г., Гоюшев Р. Д.//Там же. 1983. С. 1561.
124. Gewald K., Schaefer H., Schindler E. Пат. 138976 ГДР//С. А. 1980. V. 93, 71547.
125. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Промоненков В. К. и др.//Химия гетероциклических соединений. 1981. С. 402.
126. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б. и др.//Там же. 1983. С. 1062.
127. Насакин О. Е., Алексеев В. В., Терентьев П. Б. и др.//Там же. 1983. С. 1067.
128. Kresze G., Bizhiv A.//Докл. Болг. акад. наук. 1982. Т. 35. С. 1387.
129. Doherty J. B., Chang M. N., Dorn C. P. Пат. 443175 США//С. А. 1984. V. 100, 191732.
130. Doherty J. B., Chang M. N., Dorn C. P. Пат. 72013 Европа//С. А. 1983. V. 99, 22311.
131. Mataka S., Takahashi K., Tsuda Y., Tashiro M.//*Synthesis*. 1982. P. 157.
132. Du Pont de Nemours Co. Пат. 56243 Израиль//С. А. 1983. V. 99, 70557.
133. Bach N. J., Konfeld E. C. Пат. 4235776 США//С. А. 1981. V. 94, 121320.
134. Barluenga J., Rubio V., Gotor V.//*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 1696.
135. Takahashi M., Funaki T., Honda H. et al.//*Heterocycles*. 1982. V. 19. P. 1921.
136. Nippon Soda. Co. Пат. 8051065 Япония//С. А. 1981. V. 94, 30559.
137. Yoneda S., Hirai H., Yoshida Z.//*Heterocycles*. 1981. V. 15. P. 865.
138. Yoshida Z. Пат. 7944669 Япония//С. А. 1980. V. 98, 6404.
139. Flitsch W., Pandl K., Russkamp P.//*Liebigs Ann. Chem.* 1983. S. 529.
140. Weintz H. J., Binger P.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 4075.
141. Quast H., Saal W., Stawitz J.//*Angew. Chem.* 1981. B. 93. S. 619.
142. Zoller G., Beyerle R., Schindler U. et al. Пат. 124067 Европа//С. А. 1985. V. 102, 131904.
143. Lenke D., Mueller C. D., Geiss K. H., Bliesgheer J. U. Пат. 2914615 ФРГ//С. А. 1981. V. 94, 83939.
144. Thompson W. J., Buhr C. A.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 2769.
145. Hua W., Zhu M.//Xuaxue Tongbao. 1982. N 5. P. 281; С. А. 1982. V. 97, 182142.
146. Hua W., Chen L., Peng X. et al.//Beijing Daxue Xuebao, Ziran Kexueban. 1984. N 2. P. 35; С. А. 1985. V. 102. 6097.
147. Salmon M., Villarino O., Jimenez A., Zawadski R.//*Rev. Soc. Quim. Mex.* 1980. V. 24. N 1. P. 32.
148. Dainippon Pharmaceutical Co. Пат. 8270864 Япония//С. А. 1982. V. 97, 162808.
149. Sato T., Uchida M., Tafusa F., Nakagawa K. Пат. 7979271 Япония//С. А. 1980. V. 92, 41752.
150. Bernhart C., Gagnol J. P., Gautier P. Пат. 4329343 США//С. А. 1982. V. 97, 72250.
151. Damarne H., Bernhart C., Serre M. Пат. 2492374 Франция//С. А. 1982. V. 97, 127492.
152. Пат. 57139063 Япония//С. А. 1983. V. 98, 107153.
153. Bernhart C., Gagnol J. P., Gautier P. Пат. 81004880 ЮАР//С. А. 1982. V. 97, 92131.
154. Filipovic-Marinic N., Nalic G.//*Liebigs Ann. Chem.* 1984. S. 199.
155. Hua W. T.//Hua Wsueh Tung Pao. 1980. P. 662; С. А. 1981. V. 94. 174785.

156. *Tanaka T., Wakabayashi T., Otsu A., Kurozumi S.* Пат. 2392 Европа//С. А. 1980. V. 92, 76277.
157. Nippon Soda Co. Пат. 80118458 Япония//С. А. 1981. V. 95, 7047.
158. *Li Bao, Zhang Shuwen*.//Gaedeng Xuexiao Xuebao. 1985. V. 6. P. 513; С. А. 1986. V. 104, 129728.
159. *Li Bao, Zhang Shuwen*.//Ibid. 1985. V. 6. P. 341; С. А. 1986. V. 104. 129729.
160. *Li Bao, Zhang Shuwen*.//Ibid. 1985. V. 6. P. 917; С. А. 1986. V. 105, 152868.
161. Пат. 4551540 США//С. А. 1986. V. 105, 114895.
162. *Chiu P. K., Lui K. H., Maini P. N., Sammes M. P.*//Chem. Communns. 1987. P. 109.
163. *Sammes M. P., Maini P. N., Katritzky A. R.*//Ibid. 1984. P. 354.
164. *Baldwin J. E., Bottaro J. C.*//Ibid. 1982. P. 624.
165. Грандберг И. И., Куценко О. Ю. А. с. 1101441 СССР//Б. И. 1984. № 25. С. 57.
166. Грандберг И. И.//Журн. орган. химии. 1983. Т. 19. С. 2439.
167. Шурухин Ю. В., Клюев Н. А., Грандберг И. И.//Там же. 1985. Т. 21. С. 2057.
168. *Babler J. H., Spina K. P.*//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 1659.
169. Пат. 66346 Европа//С. А. 1983. V. 98, 125866.
170. *Apparao S., Ila H., Junjappa H.*//Synthesis. 1981. Р. 65.
171. *Verhe R., De Kimpe N., De Buyck L. et al.*//Tetrahedron. 1980. V. 36. Р. 131.
172. *Lee S. D., Brook M. A., Chan T. H.*//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 1569.
173. *Heda A., Nagasaki H., Takakura J., Kojima S.* Пат. 92890 Европа//С. А. 1984. V. 100, 103170.
174. *Heda A., Nagasaki H., Takakura J., Kojima S.* Пат. 8401773 Международный//С. А. 1984. V. 101, 171082.
175. Nippon Soda Co. Пат. 59130864 Япония//С. А. 1984. V. 101, 191685.
176. Nippon Soda Co. Пат. 5978160 Япония//С. А. 1984. V. 101, 171083.
177. Байрамов Г. М., Годжаев С. П., Гоюшев Р. Д.//Азерб. журн. химии. 1985. № 2. С. 79.
178. *Schulz A. G., Sha C. K.*//J. Org. Chem. 1980. P. 2041.
179. *Kobayashi T., Nitta M.*//Nippon Kagaku Kaishi. 1985. P. 451.
180. *Backvall J. E., Nystrom J. E.*//Chem. Communns. 1981. P. 59.
181. *Utimoto K., Miwa H., Nozaki H.*//Tetrahedron Lett. 1981. V. 22. P. 4277.
182. *Mening H., Fisher M., Baer K.* Пат. 3309355 ФРГ//С. А. 1985. V. 102, 45769.
183. Клигер Г. А., Лесик О. А., Марцевская Э. В. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. С. 195.
184. *Trost B. M., Keinan E.*//J. Org. Chem. 1980. V. 45. P. 2741.
185. *Santelli C.*//Tetrahedron Lett. 1980. P. 2893.
186. *Arct J., Skatteeboel L.*//Ibid. 1982. V. 23. P. 113.
187. *Brinker Y. H., Boxberger M.*//J. Chem. Res. Synop. 1983. N 4. P. 100.
188. *Wasserman H. H., Dion R. P.*//Tetrahedron Lett. 1983. V. 24. P. 3409.
189. *D'Arcy B. R., Lewis K. G., Mulquiny C. E.*//Austral. J. Chem. 1985. V. 36. P. 953.
190. *Gaoni Y.*//Tetrahedron Lett. 1982. V. 23. P. 2051.
191. *Shatzmiller S., Lidor R.*//Synthesis. 1983. P. 590.
192. *Cherkofsky S.* Пат. 4267190 США//С. А. 1982. V. 96, 68810.
193. *Koenig H., Franke A., Frieckel F. F.* Пат. 2835439 ФРГ//С. А. 1980. V. 93, 132363.
194. *Barton D. H. R., Motherwell W. B., Zard S. Z.*//Tetrahedron Lett. 1984. V. 25. P. 3707.
195. *Barton D. H. R., Motherwell W. B., Simon E. S., Zard S. Z.*//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 224.
196. Трофимов Б. А.//Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. С. 1991.

Иркутский институт органической химии  
СО АН СССР