

УДК 547.556.93

## РЕАКЦІЇ N-АЛКІЛГІДРАЗОНІВ АЛІФАТИЧНИХ КЕТОНІВ

Б.Б.Курпіль, С.П.Івонін, Д.М.Волочнюк

Інститут органічної хімії НАН України

02660, м. Київ, вул. Мурманська, 5. E-mail: Kurpilbohnan@i.ua

**Ключові слова:** гідразон; електрофільні та нуклеофільні реагенти; таутомерія;  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю; гетероциклізація

Вперше систематизовані літературні дані, що стосуються реакцій N-алкілгідразонів аліфатичних кетонів. Виділені можливі реакційні центри гідразонів та визначені основні напрямки атаки електрофільних та нуклеофільних реагентів. Досліджені відмінності в реакційній здатності N-алкіл- та арилгідразонів. Розглянуті види таутомерії гідразонів та їх вплив на реакційну здатність. Більшість реакцій, що перебігають по  $sp^2$ -гібридизованому атому вуглецю, приводять до утворення азосполук, які здебільшого є джерелом аліфатичних радикалів або ініціаторами радикальних процесів. Вивчено взаємодію гідразонів з окиснювальними реагентами, яка приводить до відповідних бісазосполук. Для ряду N-ацильованих гідразонів описана кільчато-ланцюгова таутомерія, наслідком якої є їх існування в циклічних та ациклічних формах. Розглянуті загальні методи побудови гетероциклічних сполук на основі N-алкілгідразонів аліфатичних кетонів за рахунок циклізації гідразонів з біфункціональними реагентами як по обох атомах азоту, так і по атому азоту та вуглецю. Для гідразонів аліфатичних кетонів, у яких наявна  $\alpha$ -метилєнова група, притаманна гідразон-єнгідразинна таутомерія, що зумовлює одночасну атаку біелектрофілів на  $sp^3$ -гібридизований атом вуглецю та атом азоту гідразону і може бути використана для побудови похідних піридазинів та піразолів, а застосування в ролі біелектрофілів сполук фосфору та силіцію приводить до утворення фосфодіазолів та силапіразолінів відповідно. Розглянуті реакції відновлення C=N зв'язку N-алкілгідразонів кетонів аліфатичного ряду.

### REACTIONS OF N-ALKYLHYDRAZONES OF ALIPHATIC KETONES

B.B.Kurpil', S.P.Ivonin, D.M.Volochnyuk

**Key words:** hydrazone electrophilic and nucleophilic reagents; tautomerism;  $sp^2$ -hybridized carbon atom; heterocyclisation

For the first time data concerning the reactions of N-alkylhydrazones of aliphatic ketones have been systematized. The possible reaction centres of hydrazones and the main lines of attack for electrophilic and nucleophilic reagents have been distinguished. Differences in the reactivity of N-alkyl and N-arylhidrazones have been studied. The types of tautomerism of hydrazones and their impact on the reactivity of these compounds have been considered. Most reactions occurring on the  $sp^2$ -hybridized carbon atom lead to formation of azocompounds, which are generally aliphatic radical sources or initiators of radical processes. The interaction of hydrazones with oxidising reagents leading to the corresponding bisazocompounds has been studied. For a number of N-acylation hydrazones the ring-chain tautomerism has been described, as a result these compounds exist in cyclic and acyclic forms. The general methods for construction of heterocyclic compounds based on N-alkylhydrazones of aliphatic ketones due to cyclization of hydrazones with bis-functional reagents on both nitrogen atoms, as well as the nitrogen atom and the carbon atom have been considered. Hydrazone-enhydrazine tautomerism is inherent to hydrazones of aliphatic ketones with the  $\alpha$ -methylene group; it causes a simultaneous attack of dielectrophiles on the  $sp^3$ -hybridized carbon atom and the nitrogen atom of hydrazone and can be used to construct derivatives of pyridazine and pyrazole, and the use of compounds of phosphorus and of silicon as dielectrophiles results in formation of phosphodiazoles and silapyrazolines, respectively. Reduction reactions for C=N bond of N-alkylhydrazones of aliphatic ketones have been studied.

### РЕАКЦИИ N-АЛКИЛГИДРАЗОНОВ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

Б.Б.Курпиль, С.П.Ивонин, Д.М.Волочнюк

**Ключевые слова:** гидразон; электрофильные и нуклеофильные реагенты; таутомерия;  $sp^2$ -гибридизованный атом углерода; гетероцикллизация

Впервые систематизированы литературные данные, касающиеся реакций N-алкилгидразонов алифатических кетонів. Выделены возможные реакционные центры гидразонов и определены основные направления атаки электрофильных и нуклеофильных реагентов. Исследованы различия в реакционной способности N-алкил и арилгидразонов. Рассмотрены виды таутомерии гидразонов и их влияние на реакционную способность. Большинство реакций, проходящих по  $sp^2$ -гибридизованному атому углерода, приводят к образованию азосоединений, которые являются источниками алифатических радикалов или инициаторами радикальных процессов. Изучено взаимодействие гидразонов с окислительными реагентами, которое приводит к соответствующим бисазосоединениям. Для ряда N-ацилированных гидразонов описана кольчато-цепная таутомерия, результатом которой является их существование в циклических и ациклических формах. Рассмотрены общие методы построения гетероциклических соединений на основе N-алкилгидразонов алифатических кетонів за счет циклизации гидразонов с бифункциональными реагентами как по обоим атомам азота, так и по атому азота и атому углерода. Для гидразонов алифатических кетонів, в которых имеется  $\alpha$ -метилєновая группа, присутствует гидразон-єнгидразинная таутомерия, что обуславливает одновременную атаку биелектрофілов по  $sp^3$ -гибридизованному атому углерода и атому азота гидразона и может быть использована для построения производных пиридазина и пиразола, а применение в качестве биелектрофілов соединений фосфора и кремния приводит к образованию фосфодіазолов и силапіразолінов соответственно. Рассмотрены реакции восстановления связи C=N N-алкилгидразонов кетонів алифатического ряда.

Відомо, що гідразони є зручними вихідними речовинами для побудови складніших органічних сполук, зокрема гетероциклів. Ще в 1883 р. Фішером і Джорданом арилгідразони запропоновані як попередники для отримання індольних систем, які складно синтезувати іншими способами [1]. Зокрема, на основі фенілметилгідразону пірвіноградної кислоти **1** був синтезований індол **2** (схема 1). Дана реакція лягла в основу широко розповсюдженого методу синтезу індолів по Фішеру [2, 3].

Описана також велика кількість прикладів побудови піразольного кільця **6** із арилгідразонів **5**, що містять карбоксильну або споріднені групи біля  $\alpha$ -метиленової групи гідразону і є продуктами взаємодії відповідних кетонів із арилгідразинами (схема 2). Ця реакція знайшла широке використання в медицині при створенні таких препаратів як анальгін, амінофеназон та інші [4, 5].

На рис. 1 представлена загальна картина співвідношення кількості публікацій різних класів гідразонів за останні 10 років. Можна побачити, що основна частина публікацій стосується N-арилгідразонів (81%), хоча з іншого боку, за останні 20 років кількість посилянь, що стосується алкіл-

гідразонів значно зросла. Окрім того, алкілгідразони відзначаються вищою реакційною здатністю і відповідно неоднозначними властивостями по відношенню до різних реагентів. Тому актуальним є розгляд хімічних властивостей N-алкілгідразонів.

Молекула гідразону відзначається наявністю декількох реакційних центрів: аміно- та азометинових атомів азоту, які є об'єктами електрофільної атаки;  $sp^2$ -гібридизованим атомом вуглецю, який є центром як електрофільних, так і нуклеофільних атак. Особливо цікаві гідразони аліфатичних кетонів з додатковим реакційним центром –  $\alpha$ -метиленовою групою, на яку може бути спрямована атака електрофілів (рис. 2).

Проте, окрім атаки по одному реакційному центру, відома значна кількість реакцій гідразонів одразу по декількох реакційних центрах, що зумовлює утворення циклічних продуктів. Відповідно до такої класифікації реакційних центрів структурована інформація в даному огляді, літературні джерела якого узагальнені до 2013 р. включно.

### 1. Реакції за участю на $sp^2$ -гібридизованого атома вуглецю гідразону

Подібно до N-арилгідразонів, однією із найбільш розповсюджених реакцій N-алкілгідразонів аліфатичних кетонів є атака на  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю гідразону, валентний стан якого зумовлює планарну будову реакційного центру, а отже і легкодоступність для атак електрофілів та нуклеофілів.

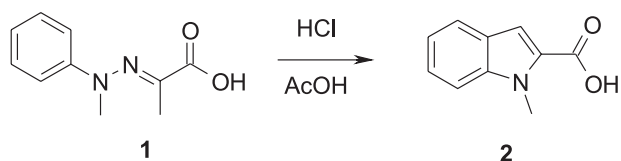


Схема 1

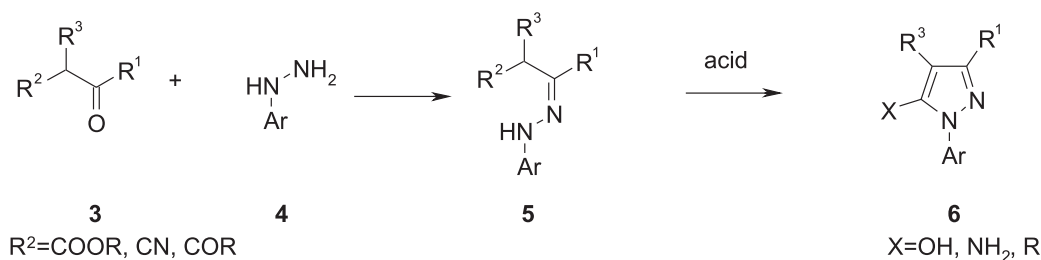


Схема 2

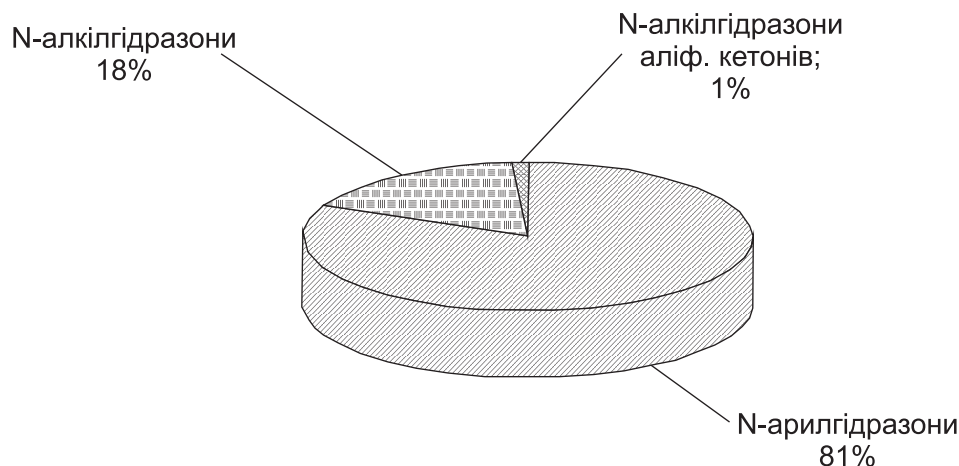


Рис. 1. Загальна картина співвідношення кількості публікацій різних класів гідразонів за останні 10 років (за період 2003-2013 рр.).

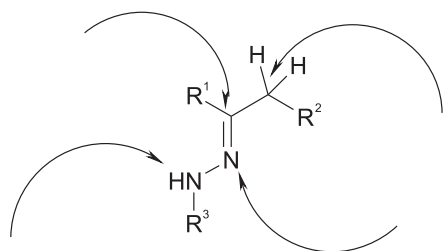


Рис. 2. Гідразони аліфатичних кетонів з додатковим реакційним центром –  $\alpha$ -метиленовою групою.

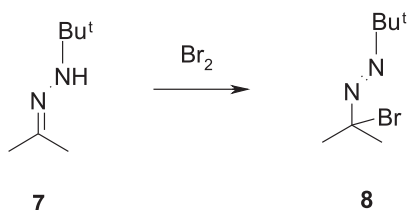


Схема 3

Однією з перших реакцій такого типу було описане бромовання *N*-*tert*-бутилгідрозону ацетону **7** за допомогою молекулярного броду, і, як наслідок, отримання з виходом 97% сполуки **8** [6] (схема 3).

Взаємодія молекулярного хлору з гідразонами в літературі не описана, проте відомі приклади хлорування гідразонів аліфатичного ряду за допомогою *tert*-бутилгіпохлориту (схема 4). Продукти хлорування **10** використовувались як ви-

хідні речовини для отримання катіонів 1-аза-2-азонійаленів, що вступали в реакції приєднання із ізотіоціанатами [7] з утворенням 1,3,4-гіадіазолієвих або із нітрилами [8] чи карбодімідами [9] із отриманням триазолієвих солей. Сполуки **13**, **14** ароматизуються завдяки [1,2]-алкідному зсуву групи  $R^2$ . Сполуки **10** також знайшли застосування для вивчення реакцій термолізу і фотолізу азоалканів [10-12].

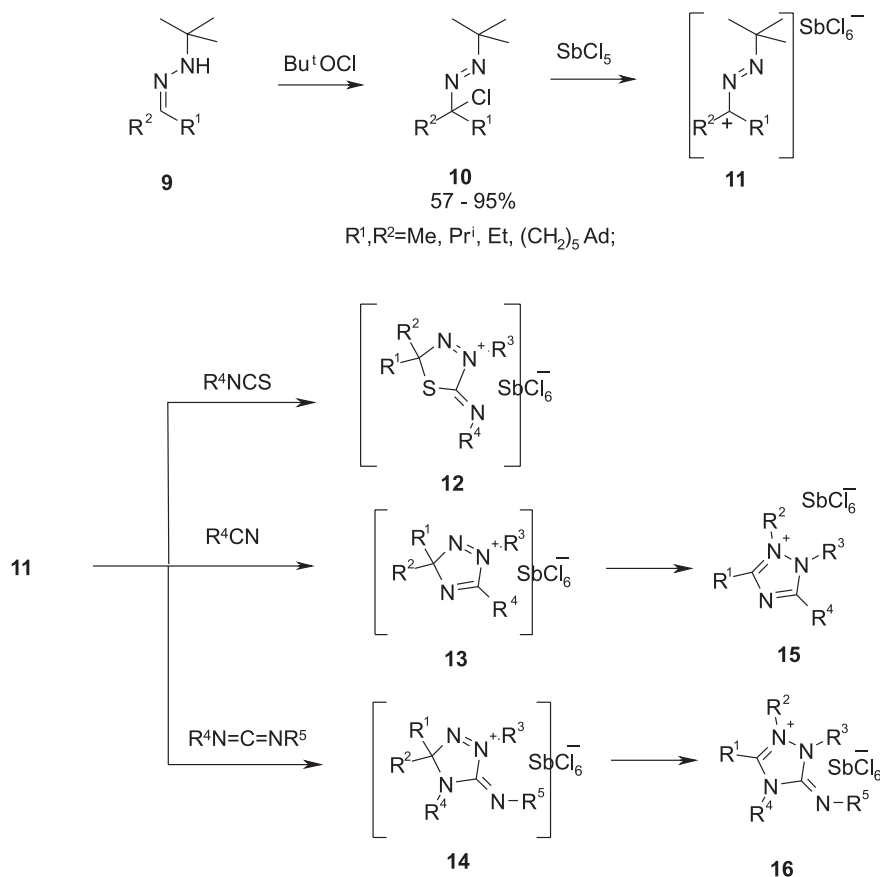
На відміну від *tert*-бутилгіпохлориту, гіпохлорит натрію взаємодіє з алкілгідразонами з утворенням спиртів **17** [13-14], що можна пояснити гідролізом сполук **10** (схема 5).

На  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю гідрозону в умовах опромінення також може бути спрямована атака кисню, внаслідок чого утворюються гідроперокси, які використовувались для генерування гідроксирадикалів [15-18] (схема 6).

Ще одним прикладом окиснення гідразонів є взаємодія з надоцтовою кислотою з утворенням азооксиду **20** [19] (схема 7).

На відміну від окиснення киснем окиснення перманганатом калію гідрозону **7** приводить до утворення бісазосполуки **22**, ймовірно, через димеризацію проміжних радикальних частинок **21** [20] (схема 8).

На особливу увагу заслуговують реакції алкілування по  $sp^2$ -атому вуглецю. Для гідразонів характерна таутомерія типу гідразон-азосполу-



$R^1, R^2 = \text{Me, Pr}^i, \text{Et, (CH}_2)_5 \text{Ad}$ ;

Схема 4

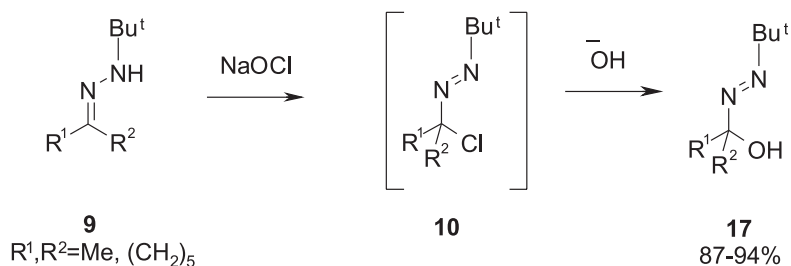


Схема 5

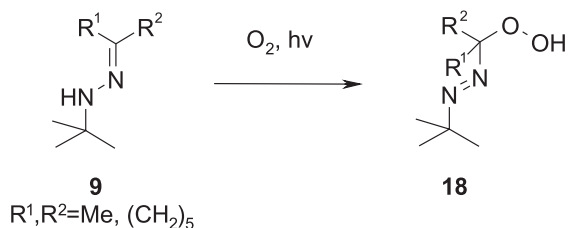


Схема 6

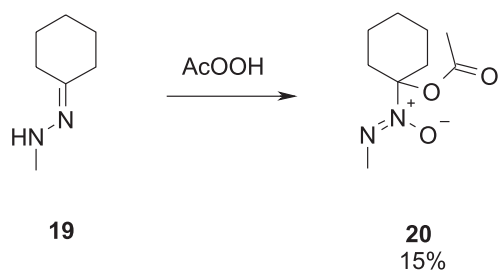


Схема 7

ка [21-22] і тому у випадку взаємодії з літійорганічними реагентами утворюються таутомерні аніони, які можуть взаємодіяти з електрофілами

як по атому азоту, так і по карбаніонному центру [23] (схема 9). Очевидно, така реакція підпорядковується зарядово-орбітальному контролю.

Реакції алкілювання, зазвичай, є орбітально контрольованими і перебігають по атому вуглецю гідразону. Наприклад, галогенбензильні похідні **23** вступають в реакцію алкілювання з гідразоном **7**, утворюючи азосполуки **24** [24] (схема 10).

В літературі описано алкілювання гідразону **7** трет-бутил-6-йодогексаноатом, яке із виходом 52% приводить до азопохідної **25**, яка знайшла використання для бірадикального ініціатора для полімеризації різноманітних похідних стиролу синтезу [25] (схема 11).

Відновлення сполуки **26**, яка є продуктом алкілювання гідразону **7**, трибутилстанумгідридом у присутності радикального ініціатора азобіс(ізобутиронітрилу) (AIBN) приводить до циклічних **27**, **28** та ациклічного **29** продуктів у співвідношенні 4:1:1,2 [26] (схема 12). Такий результат можна пояснити більшою стабільністю п'ятичленно-

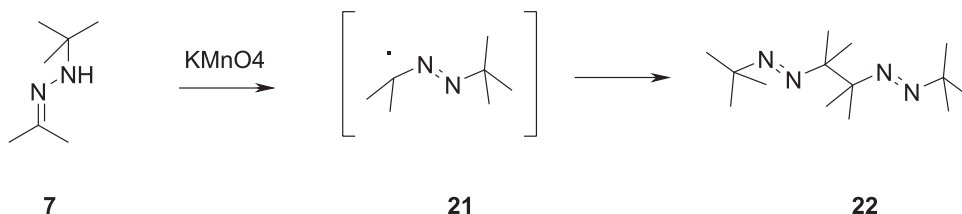


Схема 8

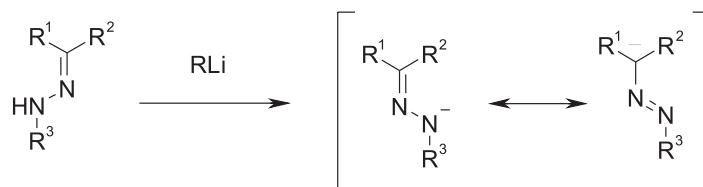


Схема 9

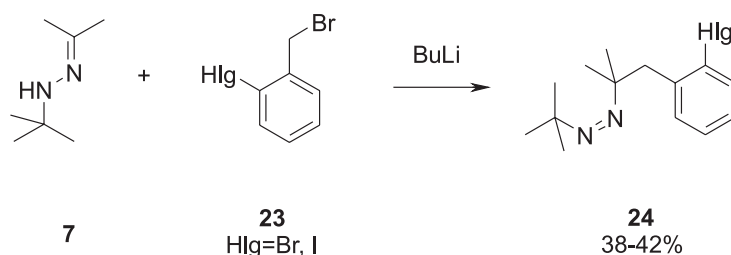


Схема 10

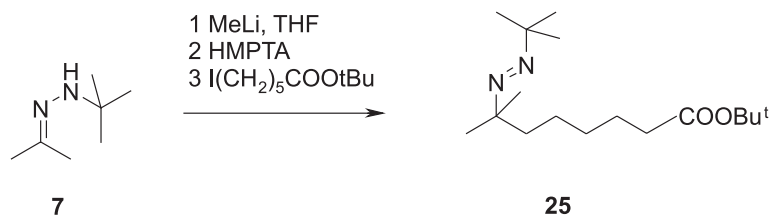


Схема 11

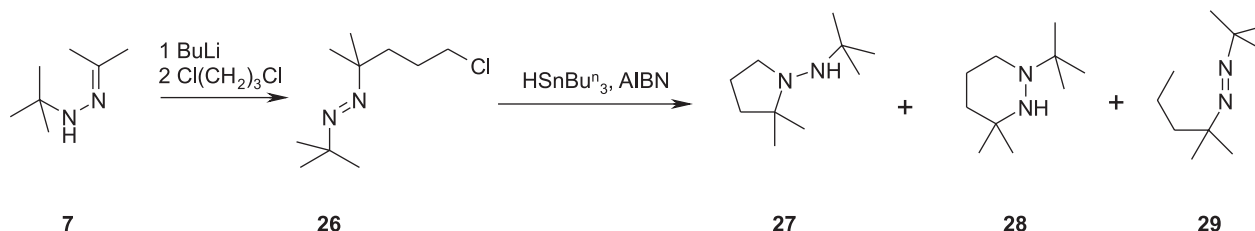


Схема 12

го циклу з одним гетероатомом порівняно з шестичленним із двома гетероатомами.

Алкілування гідразону **7** похідними акрилової кислоти **30** за допомогою літійорганічних реагентів [23, 27] приводить до сполук **31**, продукти переестерифікації яких при термолізі циклізуються до піразолів, а при фотолізі елімують азоконенту [28] (схема 13).

Ще одним типом електрофілів, які можуть здійснювати атаку на  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю гідразону, є солі діазонію. Так, для синтезу бісаалкану **34** була застосована реакція тетрафторборату фенілдіазонію з N-метилгідразоном ацетону **33** [29] (схема 14). Сполука **34** нестійка і розкладається при  $30^\circ\text{C}$ , в силу чого може бути використана як ініціатор радикальних процесів. Заміна метильного замісника біля атома азоту гідразону на фенільний приводить до збільшення стабільності і, як наслідок, до зменшення активності (температура розкладення  $62^\circ\text{C}$ ).

Як уже відзначалося *inco*-атом вуглецю гідразону може бути місцем нуклеофільної атаки. На

схемі 15 представлені реакції N-метилгідразонів із фторидом йоду. Продуктами таких перетворень можуть бути дифторопохідні кетонів **36** та дифторомоноіодопохідні **37** [30, 31]. Відповідно до наведеного механізму реакції атом йоду як електрофіл атакує атом азоту гідразону, а нуклеофіл ( $\text{F}^-$  або  $\text{OH}^-$ ) атакує  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю. Внаслідок подальшого елімування молекули азоту утворюються дифторо- або кетосполуки відповідно. При наявності у вихідних гідразонів активних  $\alpha$ -метиленових груп можливе утворення проміжного алкену на стадії елімування молекули азоту, який, в свою чергу, приєднує молекулу фториду йоду, даючи дифторомоноіодосполуку.

## 2. Реакції за участю амінного атома азоту

Відомо, що азометинові сполуки широко застосовуються в реакціях з електрофільними реагентами по атому азоту з неподіленою електронною парою в  $sp^2$ -гібридизованому стані [3]. В гідразонах наявні два атоми азоту: азометиновий

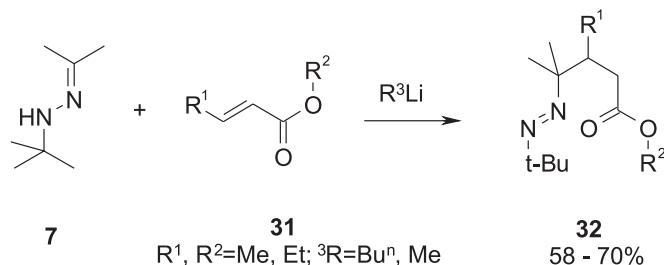


Схема 13

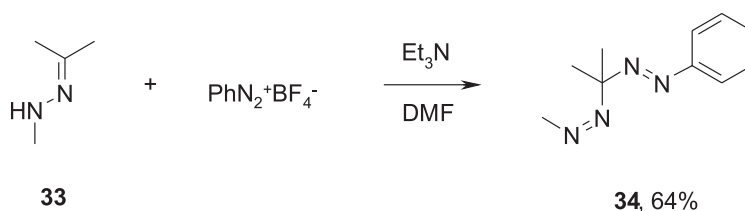


Схема 14

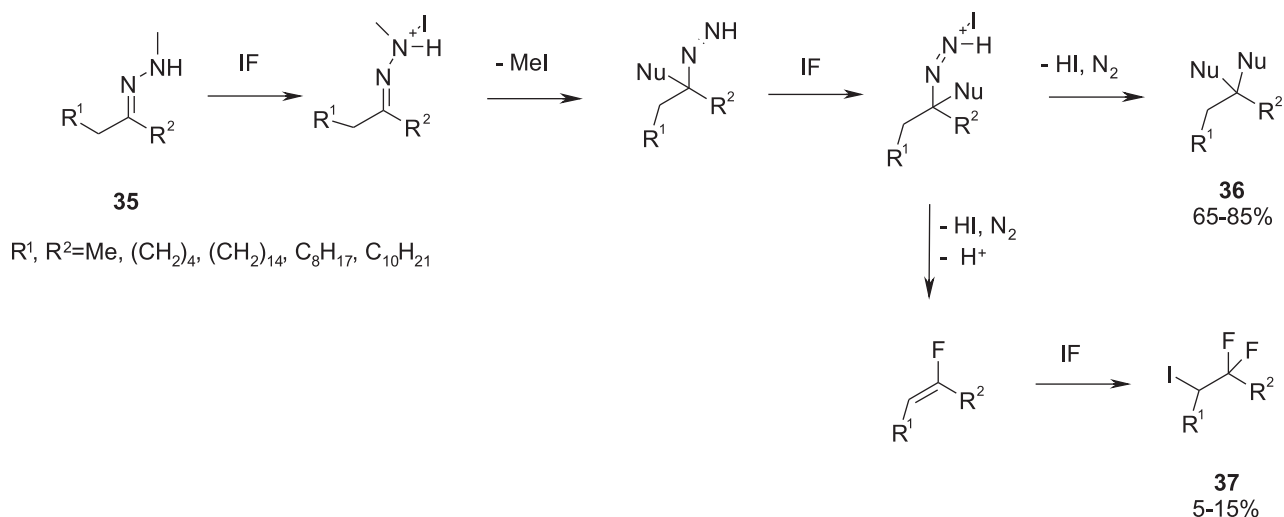


Схема 15

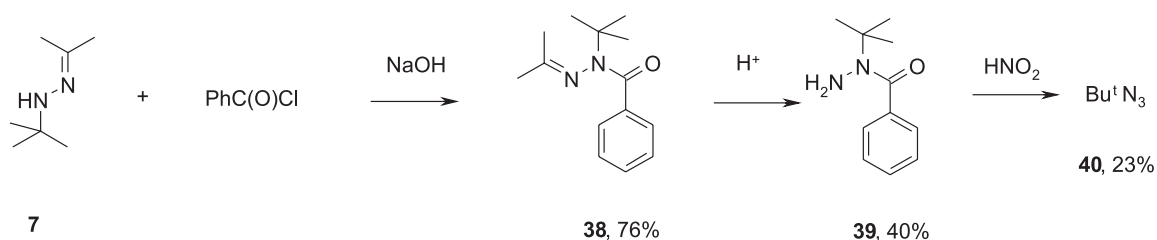


Схема 16

та амінний. По останньому власне і перебігають всі реакції з електрофільними реагентами. В літературі описана значна кількість прикладів взаємодії електрофільних реагентів з амінним атомом гідразону, проте в більшості з них одночасно відбувається атака і по інших реакційних центрах, внаслідок чого проміжні продукти не завжди вдається виділити (приклади таких реакцій будуть розглянуті в наступних розділах). Саме реакції, в яких атака електрофілу може реалізуватися по атому азоту гідразону, є предметом даного розділу.

Найбільш відомою взаємодією такого типу є ацилювання гідразонів похідними карбонових кислот. Взаємодія гідразону **7** з бензоїлхлоридом, описана ще у 1958 році, приводить до утворення ацильованого продукту **38** [32-34] (схема 16). Ацильований гідразон **38** був вдало використаний для отримання *трет*-бутилазиду **40**.

Гідразид **42**, отриманий ацилюванням гідразону **7** хлорангідридом кислоти **41**, був вдало використаний як вихідна речовина для синтезу бензтриазепіну **45** [35] (схема 17).

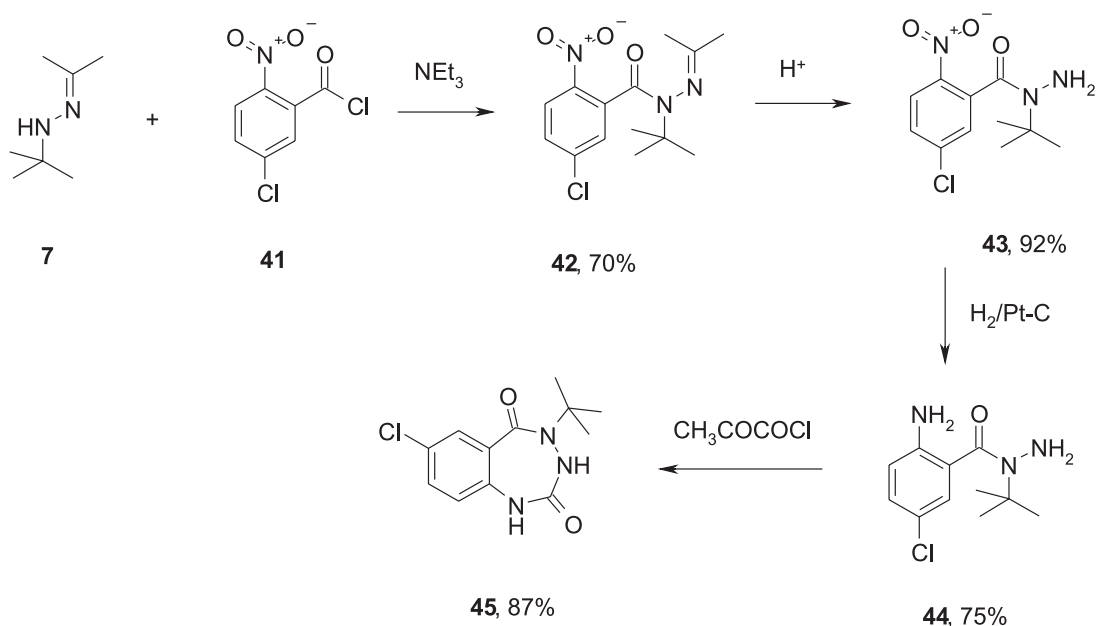


Схема 17



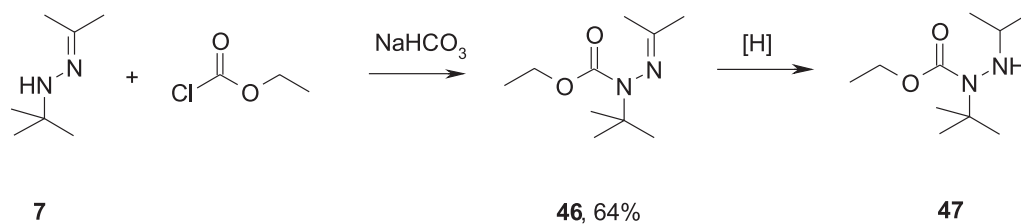


Схема 18

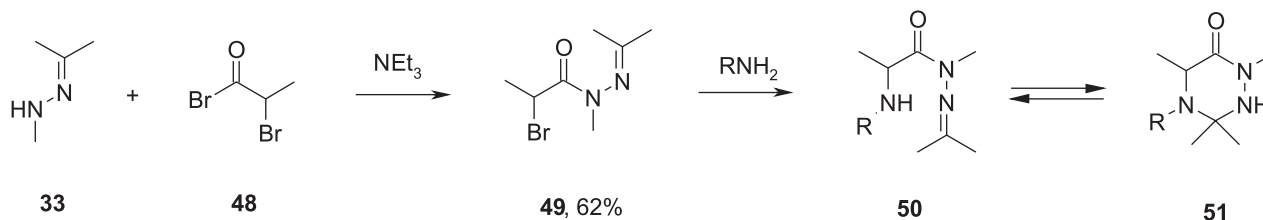


Схема 19

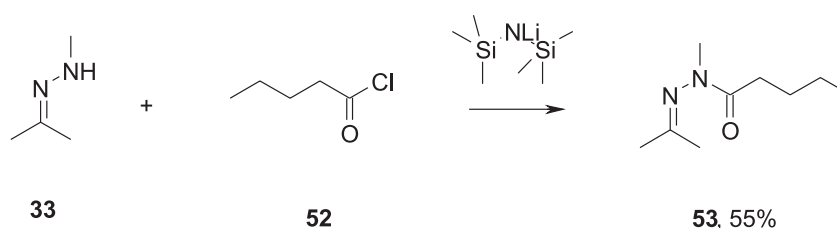


Схема 20

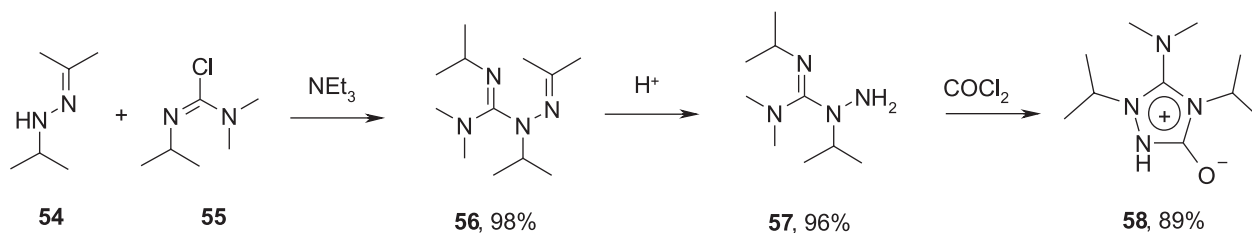


Схема 21

Автори [36] описали ацилювання гідразону етилхлороформіатом із утворенням гідразиду **46**, відновленням якого отримали гідразин **47**, який може використовуватись як каталізатор реакції Дільса-Альдера (схема 18).

У літературі описана і взаємодія гідразону **33** з  $\alpha$ -бромпропіонілхлоридом **48**, що приводить до ацилюваного продукту **49**, який під дією амінів дає сполуку **50** із типовою кільцево-ланцюговою таутомерією [37] (схема 19).

Нещодавно [38] досліджене ацилювання метилгідразону ацетону хлорангідридом валеріанової кислоти із використанням як основи гексаметилдисиліламіду літію (схема 20).

Окрім галогенангідридів карбонових кислот ефективними ацилюючими реагентами виступають і похідні хлорформамідинів. Таким підходом із гідразону **54** була отримана сполука **56**, яка використана для синтезу мезоіонної структури **58** [39] (схема 21).

Взаємодією метилгідразону адамантанону **59** із фенілізотіоціанатом був отриманий тіосемікарбазид **60** з виходом 71% [40] (схема 22).

Продуктом реакції метилгідразону ацетону **33** із етоксиметилацетилацетоном **61** є похідна **62** з захищеною гідразинометиленовою групою, яку надалі циклізували до піразолу **63** [41, 42] (схема 23).

Гідразони **64**, в яких в  $\beta$ -положенні аліфатичного замісника наявна гідроксигрупа, вступають у реакцію з формальдегідом по атому азоту з утворенням проміжного продукту **65**, який циклізується з утворенням оксідіазепіну **66** [43] (схема 24).

Ще одним видом взаємодії гідразонів по атому азоту є приєднання до потрійного зв'язку активованих ацетиленів [44-46] (схема 25).

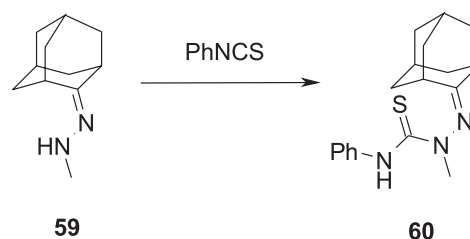


Схема 22

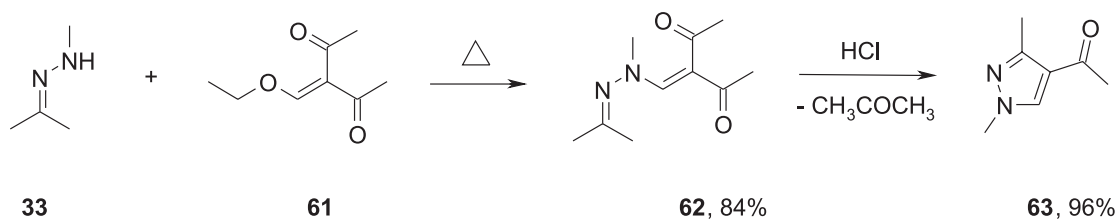


Схема 23

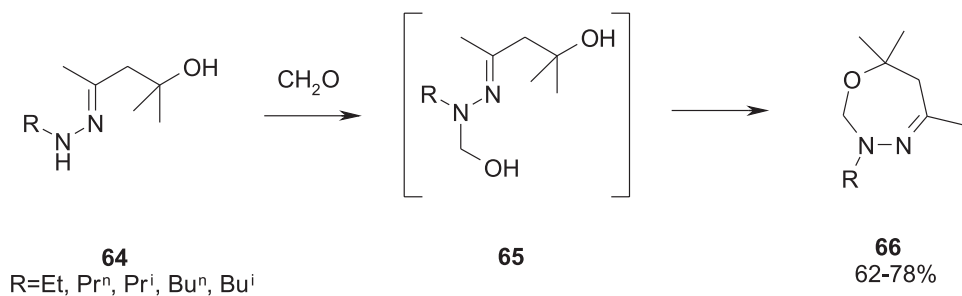


Схема 24

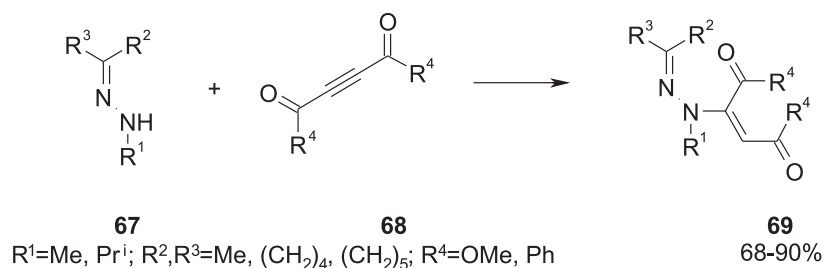


Схема 25

На схемі 26 представлений синтез ацетиленіл-заміщених піразолів **73**, першою стадією якого є приєднання гідрозонів **70** до кетону **71** [47].

Атака по атому азоту може здійснюватись і з використанням N-метиламінохлоросульфонові кислоти. Таким чином, гідрозон **19** був перетворений на продукт **74**, який є вихідною сполукою

для отримання алкілгідрозинсульфаміду **75** [48] (схема 27).

Відомий також приклад арилювання гідрозону **19**, 2,4-динітрофторобензолом **76**, який дає продукт **77** [49] (схема 28).

Зазвичай при синтезі алкілгідрозонів із карбонільною групою в  $\alpha$ -положенні не вдається ви-

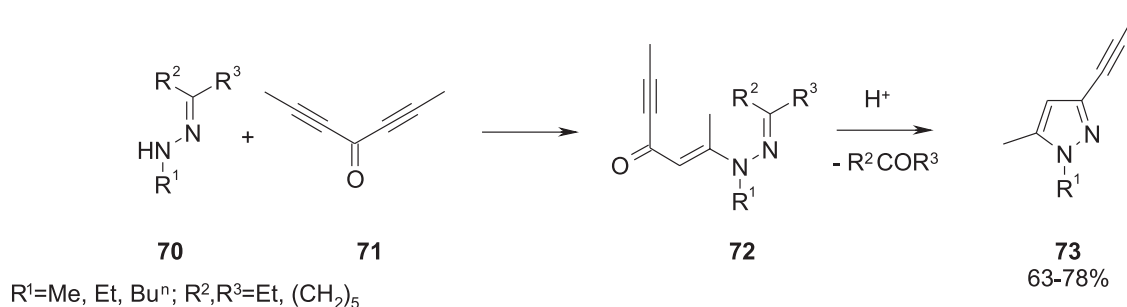


Схема 26

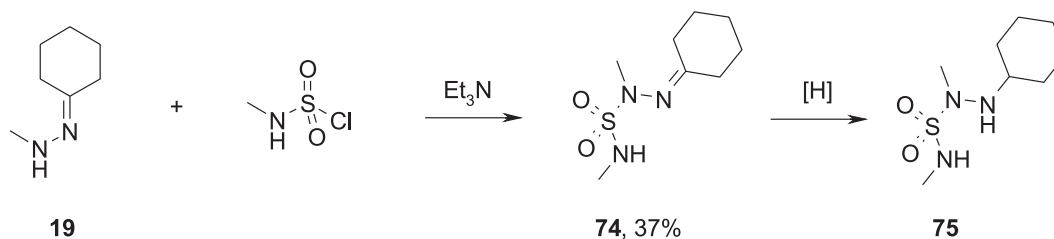


Схема 27



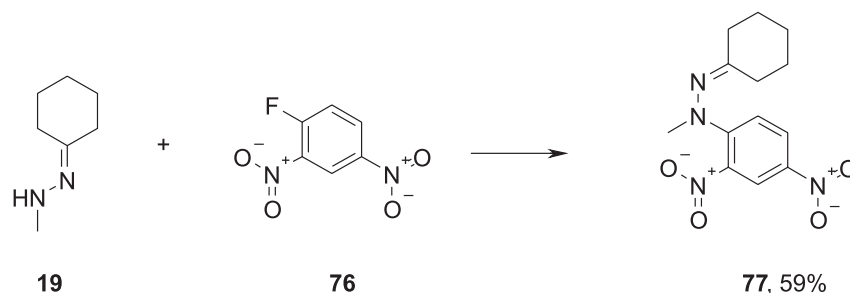


Схема 28

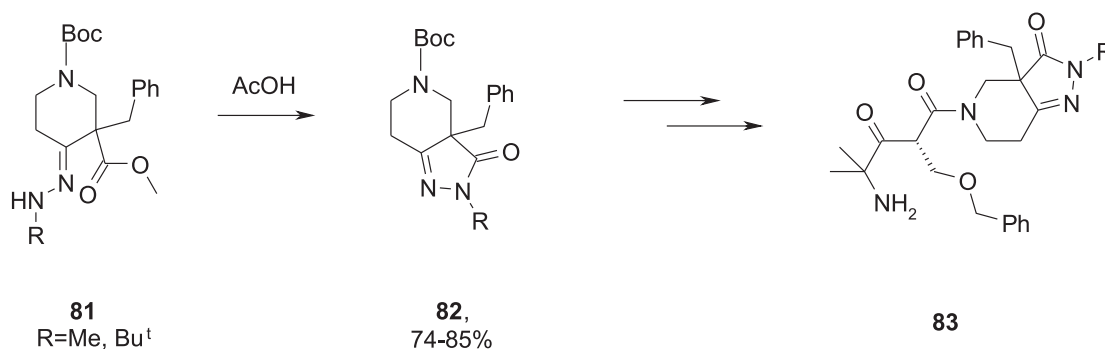
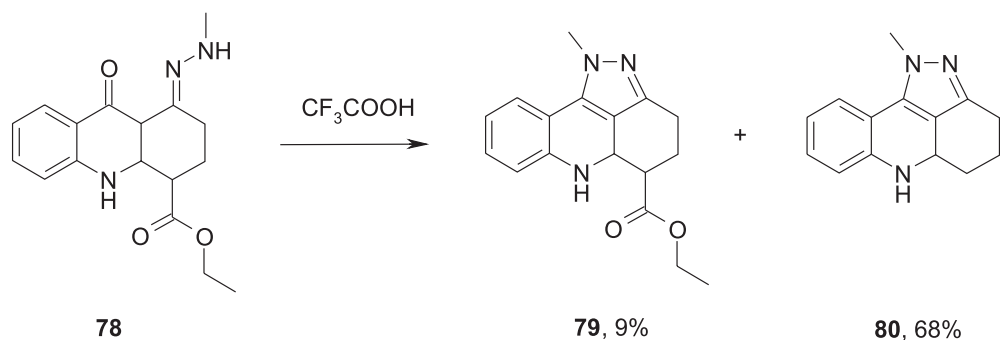


Схема 29

ділити проміжний гідрозон, оскільки має місце утворення піразолу. Разом з тим відомі декілька прикладів стабільних алкілгідрозонів, які циклізуються в кислих умовах [50, 51] (схема 29).

Піразоли **82** є вихідними речовинами в синтезі похідних пролонгатора дії гормонів росту капромореліну **83**.

### 3. Реакції за участю обох атомів азоту гідрозону

В літературі описані лише декілька прикладів одночасної атаки електрофілів по обох ато-

мах азоту алкілгідрозону. Одним із них є взаємодія алкілгідрозонів **84** з ацетооцтовим естером у присутності хлориду фосфору(III) із переважним утворенням *транс*-ізомерів сполук **85** [52] (схема 30).

Відомі також реакції N-метилгідрозонів **86** із дихлороангідрідами карбонових кислот **87** з утворенням продуктів циклізації **88** [53, 54] (схема 31).

Одним із прикладів взаємодії алкілгідрозонів аліфатичних кетонів по обидвох атомах азоту є утворення комплексних сполук бороксодіазолідинів **92** [55], які є непланарними із незвично

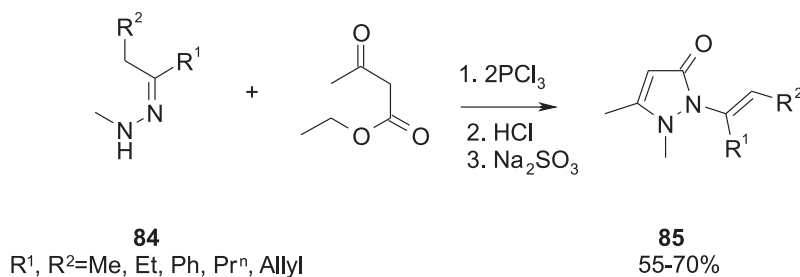


Схема 30

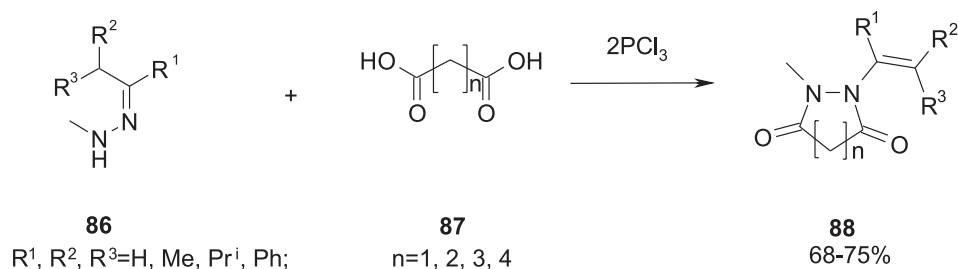


Схема 31

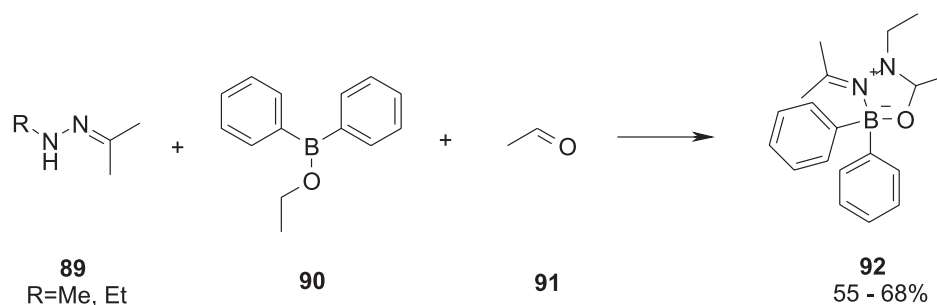


Схема 32

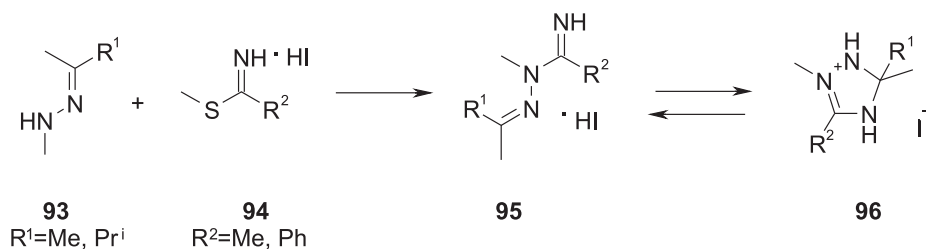


Схема 33

малим кутом між атомами N3-B2-O1, що становить  $95,8^\circ$  (схема 32).

#### 4. Реакції за участю $sp^2$ -гібридизованого атома вуглецю та атома азоту

Одночасна атака на два реакційні центри гідразону часто використовується для побудови гетероциклічних систем. У такого типу реакціях електрофільна компонента реагенту атакує атом азоту (переважно амінний), а нуклеофільна –  $sp^2$ -гібридизований атом вуглецю. В залежності від типу реагентів вдається отримати різноманітні гетероциклічні системи.

Наслідком ацилювання амінного атома азоту гідразону тіоімідатами **94** є утворення продуктів **95**, для яких притаманна кільчато-ланцюгова таутомерія і переважне існування у формі триазолієвих солей **96** [56-58] (схема 33).

Описана також взаємодія гідразонів **97** із ізоціанатом калію [59], роданідом калію [60] та сірковуглецем [61], яка приводить до азольних сполук **98-100** (схема 34).

Цікавими є приклади утворення похідних тіазолу **103** взаємодією гідразонів **101** із тіогліковою кислотою **102** [62] (схема 35).

В той же час похідні тіоглікової кислоти **105** у присутності тетрабутиламонійфториду реагу-

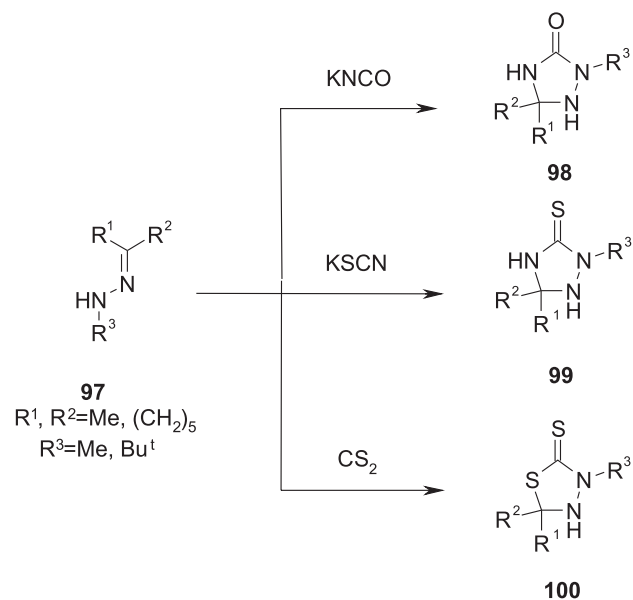


Схема 34

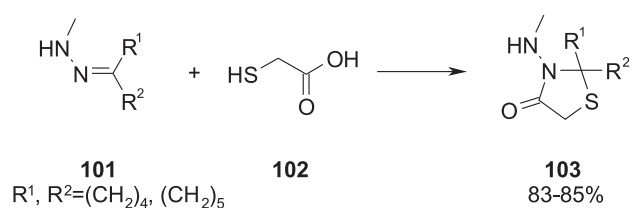


Схема 35

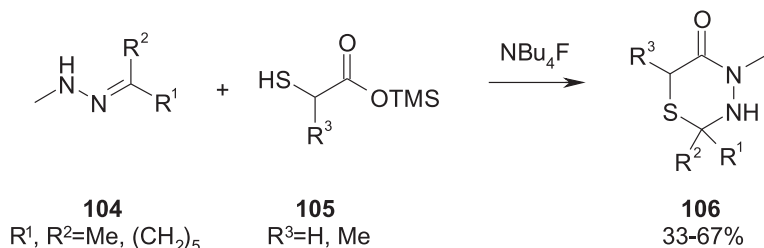


Схема 36

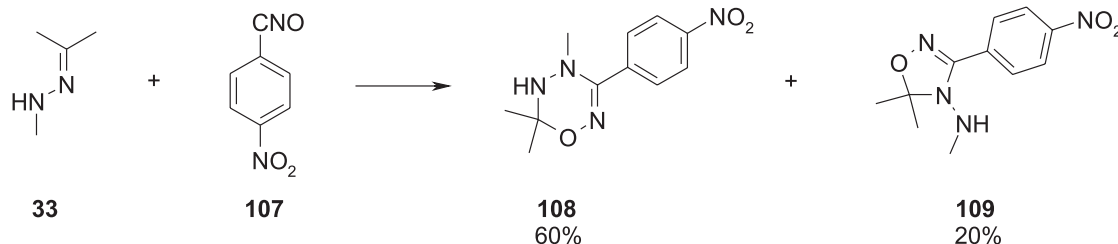


Схема 37

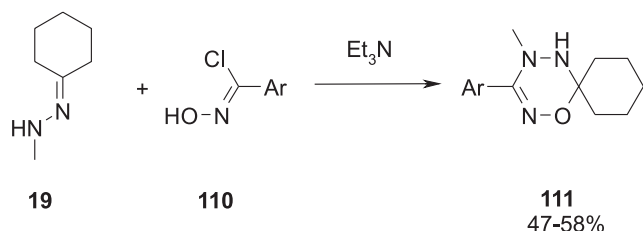


Схема 38

ють із гідразонами з утворенням дигідротіопіридазинонів **106** [63] (схема 36).

Приєднання нітрилоксиду **107** по подвійному C=N зв'язку гідразону **33** протікає неселективно і приводить до суміші ізомерів **108** та **109** [64] (схема 37).

Натомість при генерації нітрилоксидів *in situ* з гідроксамойлхлоридів **110** під дією триетиламіну вони взаємодіють з метилгідразоном циклогексанону **19** із отриманням похідних тетрагідрооксотриазину **111** [65] (схема 38).

Застосування для побудови тетрагідротетразинової системи **114** знайшла взаємодія гідразо-

нів **112** із гідразонойлхлоридами **113** [66, 67] (схема 39).

Ще одним варіантом побудови шестичленної гетероциклічної системи **116**, яка існує в рівновазі з її нециклічним таутомером **117**, є взаємодія гідразону **115** з оксидом етилену [68] (схема 40).

Автори [69] описали реакцію метилгідразону ацетону **33** з ацилізотіоціанатом **118**, яка приводить до оксотриазепіну **119**, який нестійкий в кислих умовах і відщеплює ацетон із утворенням триазолтіону **120** (схема 41).

### 5. Реакції за участю $sp^3$ -гібризованого атома вуглецю та амінного атома азоту

Для гідразонів аліфатичних кетонів, у яких наявна  $\alpha$ -метиленова група, притаманна гідразон-енгідразинна таутомерія, що зумовлює одночасну атаку біелектрофілів як по  $sp^3$ -гібризованому атому вуглецю, так і по атому азоту гідразону (схема 42).

Одним із прикладів такої реакції є взаємодія гідразонів **121a,b** із хлорангідридом хлоросуль-

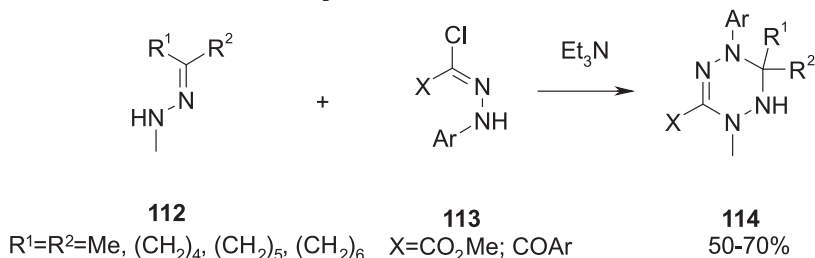


Схема 39

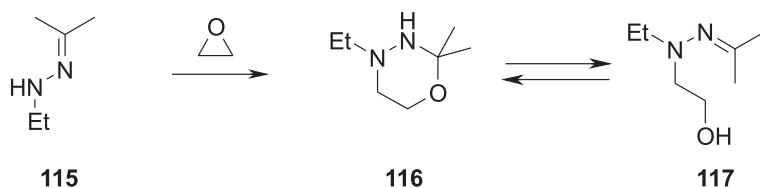


Схема 40

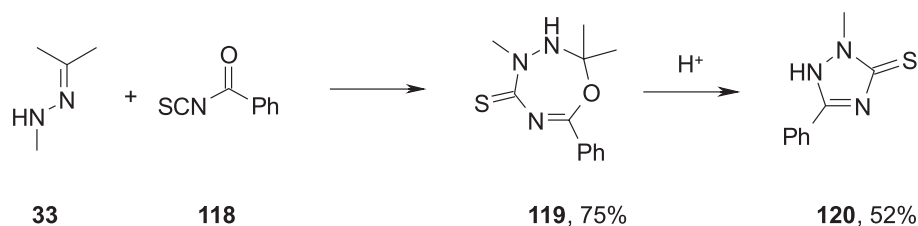


Схема 41

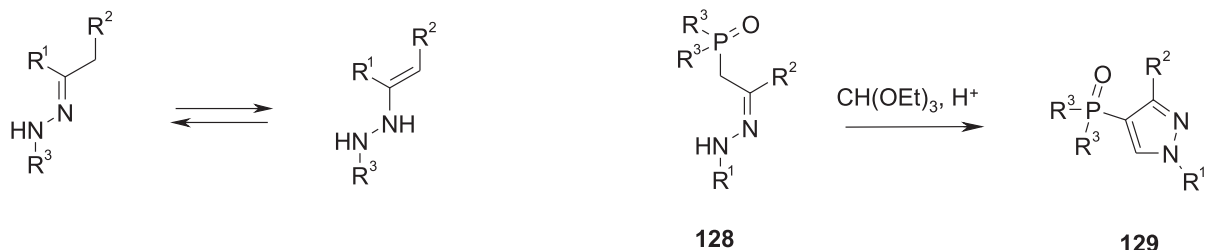


Схема 42

фенової кислоти **122**, яке приводить до тіопіридазинонів **123a,b**, а в разі гідразону **121a** можливе незначне утворення тіопіридазину **124a** [70] (схема 43).

В літературі також описана взаємодія гідразону **125** з арилгіюксилхлоридами **126**, внаслідок якої утворюються похідні піридазину **127**, що є результатом атаки біелектрофілу по атому азоту і метиленовій групі гідразону [71] (схема 44).

На основі реакцій такого типу описана побудова піразольних систем. Одним із методів синтезу останніх є взаємодія фосфорильованих гідразонів **128** з триетилортоформіатом [72] (схема 45).

Відома низка робіт, які стосуються взаємодії гідразонів з реактивом Вільсмайера-Хаака. Встановлено, що у випадку N-алкілгідразонів ацетону **130** спостерігається утворення суміші сполук **131** та **132** [73] (схема 46).

В свою чергу N-алкілгідразони аліфатичних кетонів **133a-c** у подібній реакції з реагентом Віль-

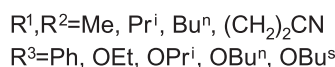


Схема 45

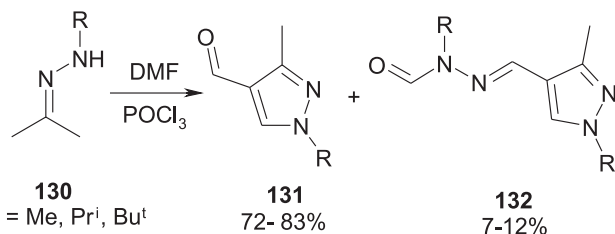


Схема 46

смайера-Хаака через інтермедіати **A** або **B** дають похідні піразолу **136** та **137**, співвідношення між якими наведено у таблиці [74] (схема 47).

Цікавою в синтетичному аспекті видається реакція Вільсмайера-Хаака гідразонів **138** похідних піперидону-4, в результаті якої в дві стадії були отримані конденсовані гетероциклічні системи **140** [74, 75] (схема 48).

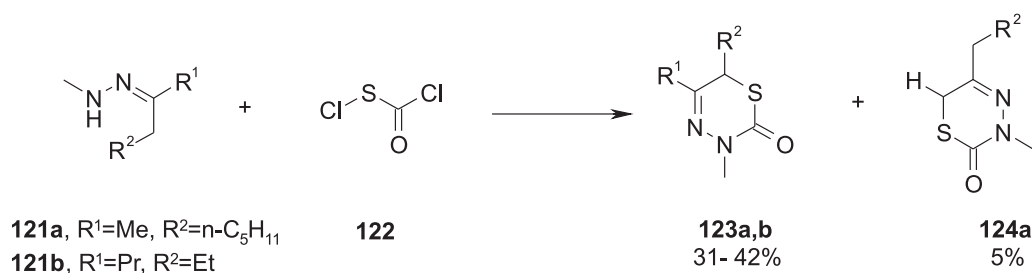


Схема 43

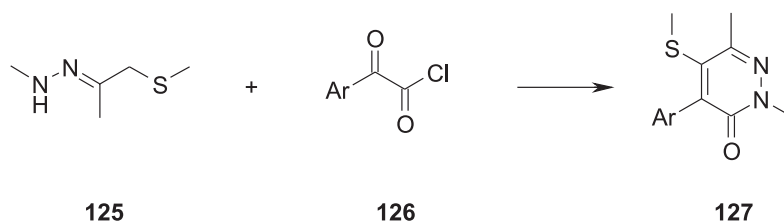


Схема 44

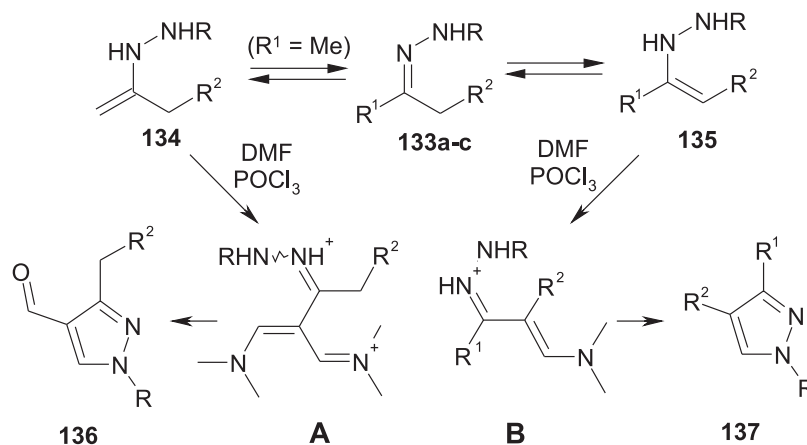


Схема 47

В разі гідрозону **141** вдається отримати трициклічну сполуку **142**, яка є інгібітором ацетил-Co-A карбоксилази [76-78] (схема 49).

Таким чином, реакція N-алкілгідрозонів аліфатичних кетонів з реагентом Вільсмайєра-Хаака в залежності від замісників приводить до уворення 1,3,4-тризаміщених несиметричних піразолів. Зокрема, субстрати із просторово-доступною  $\alpha\text{-CH}_2$ -групою утворюють 1,3,4-триалкілпіразоли. Гідрозони із  $\alpha\text{-CH}_3$ -групою і просторово-затрудненим  $\alpha\text{-CH}_2$ -фрагментом дають 1,3-діалкілпіразоло-4-карбальдегід.

На схемі 50 представлений синтез конденсованих піразольних систем **144**, який передбачає внутрішньомолекулярну циклізацію алкілгідрозонів 1,3-гексан- та 1,3-гептандіонів із використанням диметилацеталю диметилформаміду (DMADMF) [79].

Таблиця

R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Вихід, %
Me	Me	Me	<b>136a</b> (15%), <b>137a</b> (74%)
Me	Me	Pr <sup>i</sup>	<b>136b</b> (76%)
Me	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>		<b>137c</b> (81%)

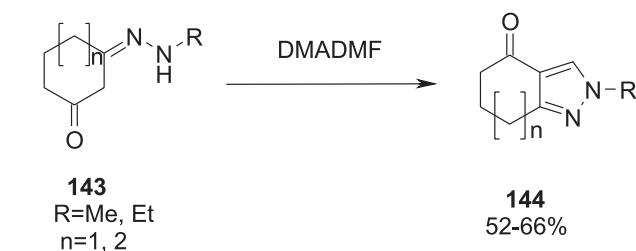


Схема 50

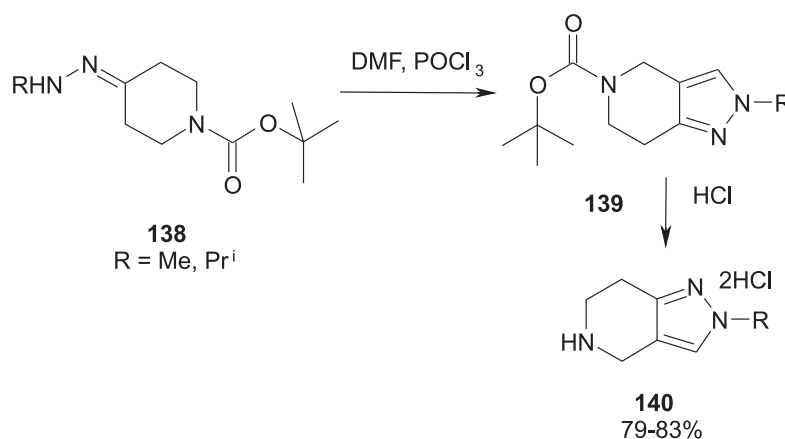


Схема 48

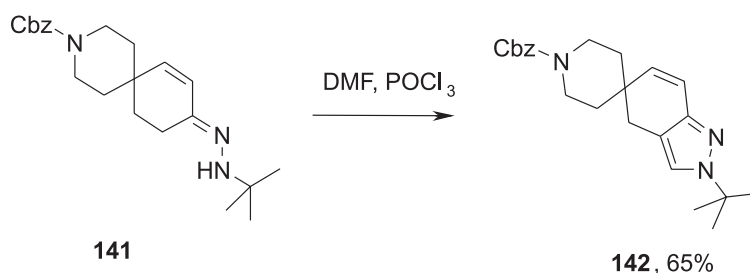


Схема 49

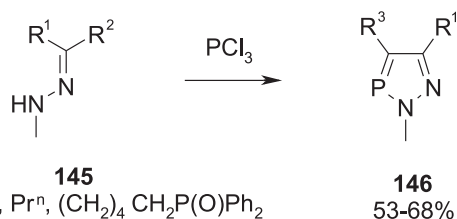


Схема 51

чаються високою термодинамічною стабільністю, незвичною для сполук із двокоординованим атомом фосфору [80-84] (схема 51).

Варто відзначити, що при використанні подвійного надлишку трихлориду фосфору утворюються сполуки **148**, **150**, які є наслідком його атаки на метильні групи гідразонів **147** (схема 52).

Подібна реакція гідразонів **151** також приводить до фосфодіазолів **152**, які при взаємодії із ще одним еквівалентом PCl<sub>3</sub> та кетоном відповідного гідразону зазнають рециклізації і перетворюються на піроли **153** та **154** [85] (схема 53).

Взаємодія фосфоромісних гідразонів **155a-d** з реагентом Лоуссона **156** приводить до похідних фосфодіазолінів **157a-d**. При цьому в разі гідразону **155b** відбувається тїонування P=O групи [86] (схема 54).

Наслідком реакції гідразонів **158** із похідними дифторосиланів або трифторосиланів **159** є утворення силільованих похідних **160**, які при дії надлишку сильної основи циклізуються до силадіазолінів **161** [87-89] (схема 55).

Подібна реакція N-алкілгідразону **162** і похідних бору(III) виявилась ефективною бородіазоліну **165** [89] (схема 56).

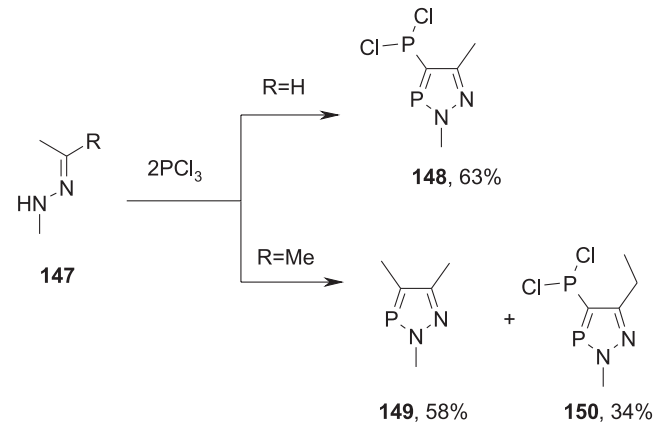


Схема 52

Взаємодією гідразонів **145** із хлоридом фосфору (III) отримані фосфодіазоли **146**, які відзна-

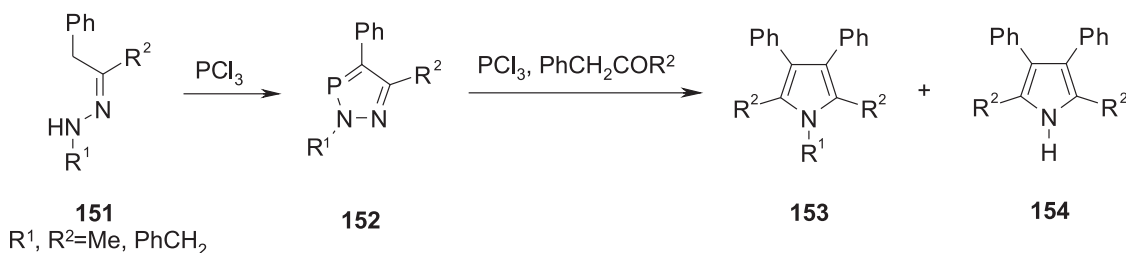
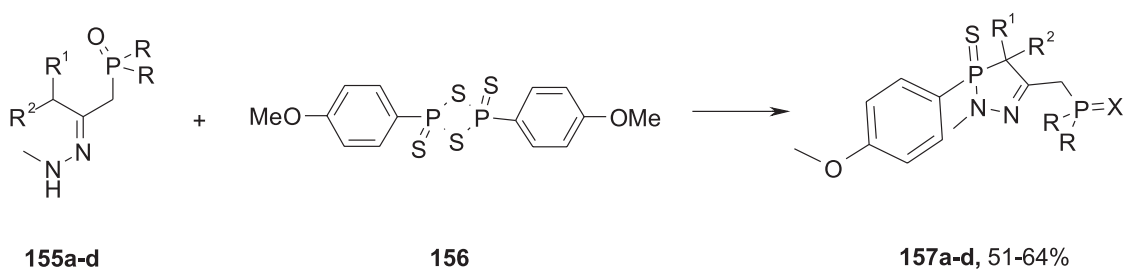


Схема 53



(a) R=Ph, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=O (b) R=OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=H, X=S  
(c) R=Ph, R<sup>1</sup>=Ph, R<sup>2</sup>=H, X=O (d), R=Ph, R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=CH<sub>3</sub>, X=O

Схема 54

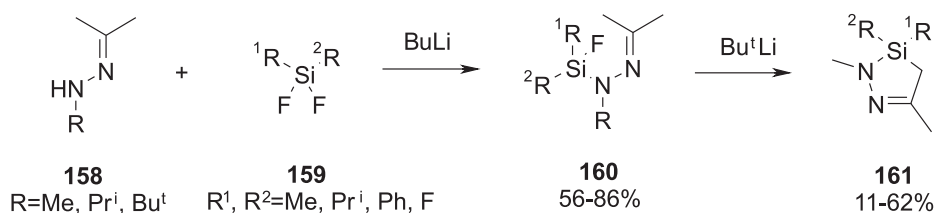


Схема 55



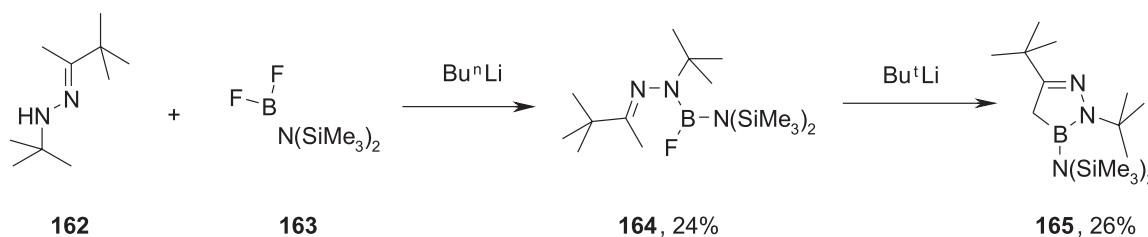


Схема 56

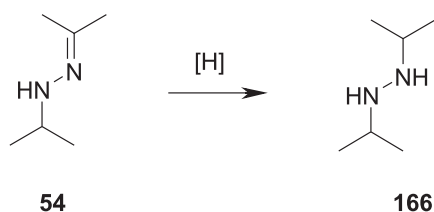


Схема 57

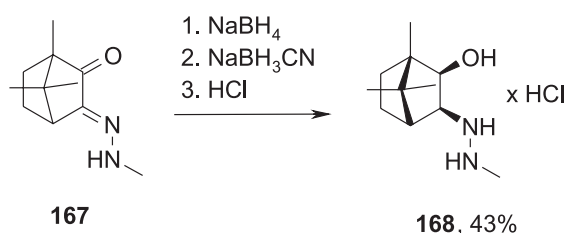


Схема 58

## 6. Інші реакції N-алкілгідрозонів аліфатичних кетонів

Реакції відновлення вперше були апробовані при перетворенні N-ізопропілгідрозону ацетону **54** до N,N'-діізопропілгідрозину **166** із використанням водню на платиновому каталізаторі [90] (схема 57). На жаль, вихід сягав всього 2% і його вдалося підвищити до 56-63%, застосовуючи як

відновлюючий реагент диборан [91] або літій-алюмогідрид [92].

В літературі також описане стереоселективне отримання гідрозиноспирту **168** відновленням відповідного кетогідрозону **167** із використанням боргідриду та ціаноборгідриду натрію [93] (схема 58).

Серед інших реакцій гідрозонів заслуговує на увагу гідрофосфорилювання в присутності [тетра(*tert*-бутил)фталоціанін]алюмінію хлориду як каталізатора ( $\text{Pc}^t\text{AlCl}$ ) [94] (схема 59).

Прикладом взаємодії із участю всіх реакційних центрів гідрозону є реакція N-етилгідрозону ацетону **115** з 1,1-діетиламініонітреном **171** [95], в якій поряд із сполукою **172** як продуктом атаки по  $\text{sp}^2$ -гібридизованому атому вуглецю гідрозону утворюються продукти атаки по атомах азоту гідрозону **173** та **174**, а також димер нітрену **175** (схема 60).

## Висновки

Систематизовані літературні дані, що стосуються реакцій N-алкілгідрозонів аліфатичних кетонів. Виділено можливі реакційні центри гідрозонів та визначені основні напрямки атаки електрофільних та нуклеофільних реагентів.

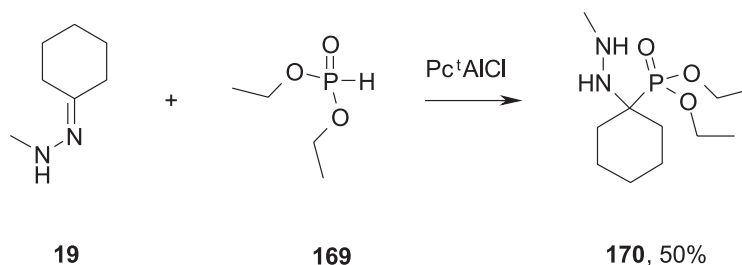


Схема 59

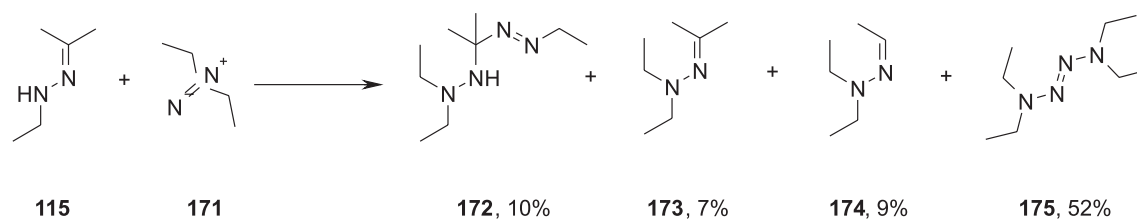


Схема 60

## Література

1. Fischer E., Jourdan, *Chem Ber.*, 1883, Vol. 16, pp.224. Cited 123 times. DOI: 10.1002/cber.188301602141
2. Kürti L., Czakó B. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*, Elsevier Academic Press, Burlington-San Diego-London 2005.
3. Hochspringen J., Clayden N., Greeves S., Warren P. *Organic Chemistry*, Oxford University Press, 2001.
4. Brayfield A. "Dipyron". *Martindale: The Complete Drug Reference*. Pharmaceutical Press. Retrieved 19 April 2014.
5. Aminophenazone – Compound Summary. PubChem. The National Library of Medicine. 2005-03-26. Retrieved June 12, 2008.
6. Pennwalt Corporation, Process for the preparation of graft polymer dispersions employing liquid free radical catalysts. EP0001789 A1, 16.05.1979.
7. El-Gazzar, Abdel-Rahman B. A., Kirsten S., Yiping G., Weissenbach K., Martin G. H., Roth G., Fischer H., Johannes C. J. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1972-1999), 1999, No.14, pp.1999-2010. Cited 12 times. DOI: 10.1039/A902505G
8. Wang Q., Johannes C. J., Köhlbrandt S., Dahlenburg L., Al-Talib M., Hamed A., Hamid A. I., *Synthesis*, 1992, No.7, pp.710-718. DOI: 10.1055/s-1992-26206
9. Wang Q., Amer A., Trol, C., Fischer H., Jochims J. C., *Chem. Ber.*, 1993, Vol. 126, No.11, pp.2519-2524. Cited 17 times. DOI: 10.1002/cber.19931261128
10. Engel P. S., Wu W.-X. *J. Org. Chem.*, 1990, Vol. 55, No.9, pp.2720-2725. Cited 4 times. DOI: 10.1021/jo00296a032
11. Pennwalt Corporation, a-Isocyanato and a-Isothiocyanoazos and their derivatives. US4028344 A1, 7.06.1977.
12. Pennwalt Corporation, Unsymmetrical tertiary-aliphatic azoalkanes. US4007165 A, 8.02.1977.
13. Schulz M., Missol U., Bohm H., *Zeitschrift fuer Chemie*, 1973, Vol. 13, No.7, pp.253-254. Cited 3 times. DOI: 10.1002/zfch.19730130703
14. Pennwalt Corporation, Oxidation process for preparing a-hydroxyazocompounds. US3992368 A, 16.11.1976.
15. Pennwalt Corporation, Reduction process for making azocompound. US4086224 A, 25.04.1978.
16. Grant R. D., Rizzardo E., Solomon D. H. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1985, No.3, pp.379-384. Cited 3 times. DOI: 10.1039/P29850000379
17. Dixon D. W., Barbush M. *J. Org. Chem.*, 1985, Vol. 50, No.17, pp.3194-3200. Cited 1 times. DOI: 10.1021/jo00217a034
18. Lukose M., Warkentin J., *Canad. J. Chem.*, 1988, Vol. 66, No.1, pp.11-16. Cited 1 times. DOI: 10.1139/v88-002
19. Gillis B. T., Schimmel K. F. *J. Org. Chem.*, 1967, Vol. 32, No.9, pp.2865-2868. Cited 11 times. DOI: 10.1021/jo01284a046
20. Engel P. S., Wang C., Chen Y., Ruechardt C., Beckhans H. D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, Vol. 115, No.1, pp.65-74. Cited 20 times. DOI: 10.1021/ja00054a009
21. Ioffe B. V., Stopskij V. S. *Tetrahedron Lett.*, 1968, Vol. 9, No.11, pp.1333. Cited 1 times. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)98949-X
22. Ioffe B. V., Stopskij V. S. *Zhurnal Organicheskoi Khimii – Russ. J. Org. Chem.*, 1968, Vol. 4, pp.1504-1510.
23. Baldwin J. E., Adlington R. M., Bottaro J. C., Kolhe J. N., Perry M. W. D., Jain A. U. *Tetrahedron*, 1986, Vol. 42, No.15, pp.4223-4234. Cited 28 times. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)87647-X
24. Wang S.-F., Warkentin J. *Canad. J. Chem.*, 1988, Vol. 66, pp.2256-2258. Cited 6 times. DOI: 10.1139/v88-358
25. Engel P. S., Ying Y., He S., *Macromolecules*, 2003, Vol. 36, No.11, pp.3821-3825. Cited 12 times. DOI: 10.1021/ma011470w
26. Beckwith A. L. J., Wang S., Warkentin J. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, Vol. 109, No.17, pp.5289-5291. Cited 27 times. DOI: 10.1021/ja00251a050
27. Baldwin J. E., Adlington R. M., Bottaro J. C., Jain A. U., Kolhe J. N., Perry M. W. D., Newington I. M. *J. Chem. Soc. Chem. Com.*, 1984, No.16, pp.1095-1096. Cited 12 times. DOI:10.1039/C39840001095
28. Engel P. S., He L. S., Smith W. B. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, Vol. 119, No.26, pp.6059-6065. Cited 9 times. DOI: 10.1021/ja970143u
29. Engel P. S., Wang C., Chen Y.-Q., He S.-L., Andrews B. K., Weisman R. B. *J. Org. Chem.*, 1994, Vol. 59, No.21, pp.6257-6261. Cited 9 times. DOI: 10.1021/jo0100a028
30. Rosen S., Zamir D. *J. Org. Chem.*, 1991, Vol. 56, No.15, pp.4695-4700. Cited 48 times. DOI: 10.1021/jo00015a024
31. Rosen S., Brand M., Zamir D., Hebel D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1987, Vol. 109, No.3, pp.896-897. Cited 25 times. DOI: 10.1021/ja00237a043
32. Smith P. A. S., Clegg J. M., Lakritz J. *J. Org. Chem.*, 1958, Vol. 23, No.11, pp.1595-1597. Cited 20 times. DOI: 10.1021/jo01105a001
33. American Cyanamid Company, N-sulfenato group diaromatic hydrazide derivative, preparation. EP228564 A2, 9.02.1987.
34. American Cyanamid Company, Bioavailable diacylhydrazine ligands for modulating the expression of exogenous genes via an ecdysone receptor complex. US4814349 A, 13.06.1989.
35. Karp C. M. *J. Het. Chemistry*, 1996, Vol. 33, No.4, pp.1131-1135. Cited 2 times. DOI: 10.1002/jhet.5570330421
36. Cavill J. L., Elliott R. L., Evans G., Jones I. L., Platts J. A., Ruda A. M., Tomkinson N. C. O. *Tetrahedron*, 2006, Vol. 62, No.2-3, pp.410-421. Cited 4 times. doi:10.1016/j.tet.2005.08.110
37. Lobanov P. S., Poltorak A. N., Potekhin A. A. *Zhurnal Organicheskoi Khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*, 1980, Vol. 16, No.11, pp.2297-2301.
38. E. I. Du Pont de Nemours and Company, Stevenson, T., *Herbicide pyridazinones*. WO2014/31971 A1, 27.02.2014.
39. Lwowski W., Kanemasa S., Murray R. A., Ramakrishnan V. T., Thiruvengadam T. K., Yoshida K., Subbaraj A. *J. Org. Chem.*, 1986, Vol. 51, No.10, pp.1719-1723. Cited 7 times. DOI: 10.1021/jo00360a016
40. Zinner G., Blass H., Kilwing W., Geister B. *Archiv der Pharmazie*, 1984, Vol. 317, No.12, pp.1024-1028. Cited 3 times. DOI: 10.1002/ardp.19843171208
41. Altenbach R. J., Liu H., Banfor P. N., Browman K. E., Fox G. B., Fryer R. M., Komater V. A., Krueger K. M., Marsh K., Miller T. R., Pan J. B., Pan L., Sun M., Thiffault C., Wetter J., Zhao C., Zhou D., Esbenshade T. A., Hancock A. A., Cowart M. D. *J. Med. Chem.*, 2007, Vol. 50, No.22, pp.5439-5448. Cited 26 times. DOI: 10.1021/jm0705051
42. Boivin R., Carlson E., Endo A., Hansen H., Hawkins L. D., Ishizaka S., Mackey M., Narayan S., Satoh T., Schiller S. *Tetrahydropyrazolopyrimidine compounds*. US2013/324547 A1, 5.12.2013.
43. Gadzhiev G. Yu., Alekperov G. I. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii – Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1982, Vol. 18, No.10, pp.1319-1322.
44. Bardakos V., Sucrow W. *Chem. Ber.*, 1975, Vol. 108, No.7, pp.2161-2170. Cited 11 times. DOI: 10.1002/cber.19751080702
45. Sucrow W., Mentzel C., Stopianka M. *Chem. Ber.*, 1974, Vol. 107, No.4, pp.1318-1328. Cited 19 times. DOI: 10.1002/cber.19741070428
46. Heine H. W., Hoyer T. R., Williard P. G., Hoyer R. C. *J. Org. Chem.*, 1973, Vol. 38, pp.2984-2988. Cited 7 times. DOI: 10.1021/jo00957a014
47. Yandovskii V. N., Klindukhova T. K. *Zhurnal Organicheskoi Khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*, 1974, Vol. 10, pp.730-735.
48. Knollmueller M., Fauss R. *Monatsh. Chem.*, 1985, Vol. 116, pp.1027-1040. Cited 1 time. DOI: 10.1007/BF00809195
49. Elguero J., Jacquier R. *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1965, pp.769-778.
50. Bu X., Chen J., Deady L. W., Denny W. A. *Tetrahedron*, 2002, Vol. 58, No.1, pp.175-181. Cited 9 times. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)01119-X
51. Carpino P. A., Lefker B. A., Toler S. M., Pan L. C., Hadcock J. R., Murray M. C., Cook E. R., DiBrino J. N., DeNinno S. L., Chidsey-Frink K. L., Hada W. A., Inthavongsay J., Lewis S. K., Mangano M., Michelle A., Nickerson D. F., Ng O., Pirie C. M., Ragan J. A., Rose C. R., Tess D. A., Wright A. S., Yu L., Zawistoski M. P., Petterson J. C., DaSilva-Jardine P. A., Wilson T. C., Thompson D. D. *Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters*, 2002, Vol. 12, No.22, pp.3279-3282. Cited 17 times. DOI: 10.1016/S0960-894X(02)00734-5
52. Baccolini G., Evangelisti D., Rizzoli C., Sgarabotto P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1972-1999), 1992, No.13, pp.1729-1734. Cited 5 times. DOI: 10.1039/P19920001729
53. Baccolini G., Gianelli M. *Tetrahedron*, 1995, Vol. 51, No.34, pp.9487-9492. Cited 4 times. DOI: 10.1016/0040-4020(95)00550-R
54. Baccolini G., Munyaneza A., Boga C. *Tetrahedron*, 1996, Vol. 52, No.43, pp.13695-13702. Cited 0 times. DOI: 10.1016/0040-4020(96)00821-6
55. Bredikhina Z. A., Chertanova L. F., Gazikasheva A. A., Gazetdinova N. G., Erastov O. A. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya – Russian Chemical Bulletin* 1991, No.1, pp.178-182.

56. Zelenin K. N., Khrustalev V. A., Sergutina V. P., Pinson V. V. *Zhurnal Organicheskoi Khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*, 1981, Vol. 17, No.9, pp.1825-1831.
57. Pinson V. V., Khrustalev V. A., Zelenin K. N., Matveeva Z. M. *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii – Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1984, Vol. 20, No.10, pp.1170-1176.
58. Khrustalev V. A., Sergutina V. P., Zelenin K. N., Pinson V. V. *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii – Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1982, Vol. 18, No.9, pp.978-982.
59. Schanti J. G., Lanznaster N., Gstach H. *Heterocycles*, 1990, Vol. 31, No.5, pp.833-840. Cited 2 times. DOI: 10.3987/COM-89-5159
60. Zelenin K. N., Kuznetsova O. B., Alekseyev V. V., Terentyev P. B., Torocheshnikov V. N., Ovcharenko V. V. *Tetrahedron*, 1993, Vol. 49, No.6, pp.1257-1270. Cited 10 times. DOI: 10.1016/S0040-4020(01)85816-6
61. Heugebaert F. C., Willems J. F. *Tetrahedron*, 1966, Vol. 22, pp.913-923. Cited 3 times. DOI: 10.1016/0040-4020(66)80065-0
62. Reddy R. R., Iyengar D. S., Bhalarao U. T. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1985, Vol. 22, No.2, pp.321-323. Cited 5 times. DOI: 10.1002/jhet.5570220218
63. Tanabe Y., Nagaosa M., Nishii Y. *Heterocycles*, 1995, Vol. 41, No.9, pp.2033-2042. Cited 4 times. DOI: 10.3987/COM-95-7151
64. Andrianov V. G., Rozhkov E. N., Eremeev A. V. *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii – Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1991, Vol. 27, No.2, pp.216-218.
65. Hussein A. Q., El-Abadelah M. M., Hodali H. A., Kamal M. R., Aouf M. M. *Heterocycles*, 1987, Vol. 26, No.8, pp.2199-2207. Cited 3 times. DOI: 10.3987/R-1987-08-2199
66. El-Abadelah M. M., Hussein A. Q., Kamal M. R., Al-Adhami K. H. *Heterocycles*, 1988, Vol. 27, No.4, pp.917-924. Cited 2 times. DOI: 10.3987/COM-87-4434
67. Dalloul H. M., Boyle P. H. *Heterocyclic Communications*, 2003, Vol. 9, No.5, pp.507-514. Cited 1 times. DOI: 10.1515/HC.2003.9.5.507
68. Potekhin A.A. *Zhurnal Organicheskoi Khimii – Russian Journal of Organic Chemistry*, 1971, Vol. 7, pp.16-25.
69. Durant G. J. *Journal of the Chemical Society (C)*, 1967, pp.952-956. Cited 1 time. DOI: 10.1039/J39670000952
70. Tanabe Y., Mori K., Nishii Y. *Heterocycles*, 1996, Vol. 43, No.1, pp.141-149. Cited 3 times. DOI: 10.3987/COM-95-7242
71. Sumitomo Chemical Com., Jachmann M., Wakammatsu T., Anryu M. Method for producing pyridazinone compounds. WO2012/33225 A1, 15.03.2012.
72. Akacha A. B., Ayed N., Baccar B., Charrier C. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 1988, Vol. 40, pp.63-68. Cited 8 times. DOI:10.1080/03086648808072894
73. Ivonin S. P. *Khimiya Geterotsiklicheskih Soedinenii – Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2011, Vol. 47, No.8, pp.1048-1049.
74. Ivonin S. P., Kurpil' B. B., Rusanov E. B., Grygorenko O. O., Volochnyuk D. M. *Tetrahedron Lett.*, 2014, Vol. 55, No.14, pp.2187-2189. Cited 0 time. DOI: 10.1016/j.tetlet.2014.02.058
75. Bristol-Myers SQUIBB Com., Orwat M. J., Pinto D. J. P., Smith L. M., Srivastava S., Corte J. R. Substituted tetrahydroisoquinoline compounds as factor xia inhibitors. WO2013/55984 A1, 18.04.2013.
76. Bagley S. W., Southers J. A., Cabral S., Rose C. R., Bernhardson D. J., Edmonds D. J., Polivkova J., Yang X., Kung D. W., Griffith D. A., Bader S. J. *J. Org. Chem.*, 2012, Vol. 77, No.3, pp.1497-1506. Cited 3 times. DOI: 10.1021/jo202377g
77. Pfizer Inc., Bagley S. W., Griffith D. A., Kung D. W.-S. N2-pyrazolospiroketone acetyl-CoA-carboxylase inhibitors. WO2011/58473 A1, 19.05.2011.
78. Pfizer Inc., Substituted acetyl-CoA carboxylase inhibitors. US 2012/270893 A1, 25.10.2012.
79. Kennedy L. J. *Synlett*, 2008, No.4, pp.600-604. Cited 2 times. DOI: 10.1055/s-2008-1032086
80. Luber J., Schmidpeter A. *Angew. Chem.*, 1976, Vol. 88, pp.91-92. Cited 26 times. DOI: 10.1002/ange.19760880309
81. Baccolini G. J. *Chem. Soc., Perkin Trans. 1 (1972-1999)*, 1989, pp.1053-1056. Cited 9 times. DOI: 10.1039/P19890001053
82. Luber J., Schmidpeter A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1976, pp.887-888. Cited 3 times. DOI: 10.1039/C39760000887
83. Weinmaier J. H., Brunnhuber G., Schmidpeter A. *Chem. Ber.*, 1980, Vol. 113, No.6, pp.2278-2290. Cited 42 times. DOI: 10.1002/cber.19801130621
84. Ayed N., Baccar B., Mathis F., Mathis R. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 1984, Vol. 21, pp.335-348. Cite 6 times. DOI: 10.1080/03086648508077677
85. Baccolini G., Sandali C. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1987, pp.788-789. Cited 9 times. DOI: 10.1039/C39870000788
86. Boukraa M., Ayed N., Akacha A. B., Zantour H., Baccar B. *Phosphorus Sulfur and Silicon*, 1995, Vol. 105, No.1-4, pp.17-22. Cited 3 times. DOI: 10.1080/10426509508042041
87. Klingebiel U., Werner P. J. *Organometal. Chem.*, 1979, Vol. 178, pp.409-421. Cited 0 time. DOI: 10.1016/S0022-328X(00)94229-3
88. Clegg W., Klingebiel U., Sheldrick G. M., Werner P. *Angew. Chem.*, 1981, Vol. 93, No.4, pp.391. Cited 4 times. DOI: 10.1002/ange.19810930412
89. Goerth M., Schneider U., Holger O., Schulzke C., Stalke D., Klingebiel U. *Zeitschrift fur Naturforschung*, 2010, Vol. 65, No.5, pp.587-602.
90. Lochte H. A., Noyes W. A., Bailey J. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1922, Vol. 44, No.11, pp.2561. Cited 5 times. DOI: 10.1021/ja01432a023
91. Blair J. A., Gardner R. J. *J. Chem. Soc. (C)*, 1970, No.19, pp.2707-2708. Cited 0 times. DOI: 10.1039/J39700002707
92. Kostyanovsky R. G., Rademacher P., El'natanov Yu. I., Kadorkina G. K., Nikiforov G. A. *Izvestiya Akademi Nauk, Seriya Khimicheskaya – Russian Chemical Bulletin*, 1997, No.7, pp.1346-1354.
93. Bedel O., Urban D., Langlois Y. *Tetrahedron Lett.*, 2002, Vol. 43, No.4, pp.607-609. Cited 8 times. DOI: 10.1016/S0040-4039(01)02244-4
94. Matveeva, Podrugina, Kolesnikova, Prisyazhnoi, Karateev, Zefirov, *Izvestiya Akademii Nauk. Seriya Khimicheskaya – Russian Chemical Bulletin*, 2010, Vol. 59, No.2, pp.418-424.
95. Kuznetsov M. A., Kuznetsova L. M., Zasukhina E. A. *Zhurnal Obshchei Khimii – Russian Journal of General Chemistry*, 1994, Vol. 64, No.9, pp.1523-1526.

Надійшла до редакції 14.11.2014 р.