

УДК 543.422.25 + 547.759.4

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ N'-(3-АМИНО-1H-ИЗОИНДОЛ-1-ИЛИДЕН)-R-КАРБОГИДРАЗИДОВ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР

А.В.Туров, А.В.Бийцева, О.В.Гордиенко

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, 01033, г. Киев, ул. Владимирская, 64. E-mail: gel@email.ua

Ключевые слова: азотсодержащие гетероциклы; корреляционная спектроскопия ЯМР; изомерия; таутомерия

Стереизомерное и таутомерное строение N'-(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)-R-карбогидразидов исследовано методами гомо- и гетероядерной корреляционной спектроскопии ЯМР.

THE STRUCTURE RESEARCH OF N'-(3-AMINO-1H-ISOINDOL-1-YLIDENE)-R-CARBOHYDRAZIDES BY THE CORRELATION NMR SPECTROSCOPY METHOD

A.V.Turov, A.V.Biytseva, O.V.Hordiyenko

The stereoisomeric and tautomeric structure of N'-(3-amino-1H-isoindol-1-ylidene)-R-carbohydrazides has been studied by the methods of the homo- and heteronuclear correlation NMR spectroscopy.

ВИВЧЕННЯ БУДОВИ N'-(3-АМІНО-1H-ІЗОІНДОЛ-1-ІЛІДЕН)-R-КАРБОГІДРАЗІДІВ МЕТОДОМ КОРРЕЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ЯМР

О.В.Туров, А.В.Бійцева, О.В.Гордієнко

Стереізомерну і таутомерну будову N'-(3-аміно-1H-ізоіндол-1-іліден)-R-карбогідразидів досліджено методами гомо- та гетероядерної кореляційної спектроскопії ЯМР.

Имидины являются классом циклических соединений, в которых содержится пентада N-C-N-C-N — триазааналог циклических ангидридов дикарбоновых кислот [1]. Характерной особенностью таких соединений являются таутомерные переходы протона между атомами азота в двух амидиновых фрагментах, присутствующих в этих системах [1-3]. Такие таутомерные равновесия были изучены для 1-имино-1H-изоиндол-3-амин 1A — соответствующего имидина фталевой кислоты, известного как дииминоизоиндолин 1B [4-7], так же как и для его алифатических и ароматических производных, замещенных по одному [8] или обоим [9] экзоциклическим атомам азота. В растворе ДМСО-D₆ 1-имино-1H-изоиндол-3-амин 1A преобладает по отношению к симметричной форме 1B в соотношении 5:1 [8] (схема 1).

Для N,N'-диарилпроизводных 1-имино-1H-изоиндол-3-амин 1 дополнительно появляется возможность геометрической изомерии, обусловленной Z- или E-ориентацией заместителей у атомов азота относительно экзоциклических связей C=N [9, 10].

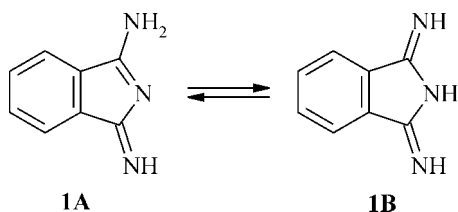
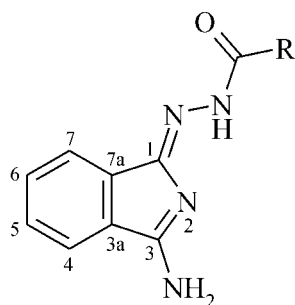


Схема 1

Среди производных 1 известны лишь немногие представители, которые содержат фрагменты гидразина, а именно 1-гидразино-1H-изоиндол-3-амин [11] и его несколько N-ацилпроизводных [12-14]. В них также можно ожидать проявления как таутомерных, так и стереоизомерных равновесий. Учитывая то, что подобные процессы для этого ряда соединений не были исследованы, мы приняли попытку изучения их строения и установления преимущественной стереоизомерной и таутомерной формы. Для этого нами по методу [12] был синтезирован ряд N-ацилзамещенных 1-гидразино-1H-изоиндол-3-аминов — N'-(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)-R-карбогидразидов 2 (схема 2).

Сравнение спектров ЯМР ¹H синтезированных N'-(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)-R-карбогидразидов 2 показывает, что в случаях, когда заместитель R — алифатический, большинство сигналов в спектрах удваивается вследствие существования этих соединений в виде смеси изомеров. Для соединений 2 с алмагильным и ароматическими заместителями наблюдается один набор сигналов, однако для соединений 2 (R = 1-Ad; 2-NH₂C₆H₄; 2-пиридил) сигналы протонов аминогруппы проявляются в виде двух однопротонных синглетов. Природа такой изомерии не является очевидной, поскольку в ряду производных 2 помимо Z,E-изомерии относительно экзоциклической связи C=N возможно равновесие гидразо-



- 2, R = Alk: Me, i-Pr, CH₂CN, CH₂Ph, циклопропил, 4-Bu-циклогексил, 1-Ad;
 Ar: Ph, 2-NH₂C₆H₄, 2-OHC₆H₄, 4-BrC₆H₄, 4-CH₃C₆H₄, 4-ClC₆H₄, 4-FC₆H₄, 4-OHC₆H₄;
 Ht: 2-пиридил, 3-пиридил, 4-пиридил

Схема 2

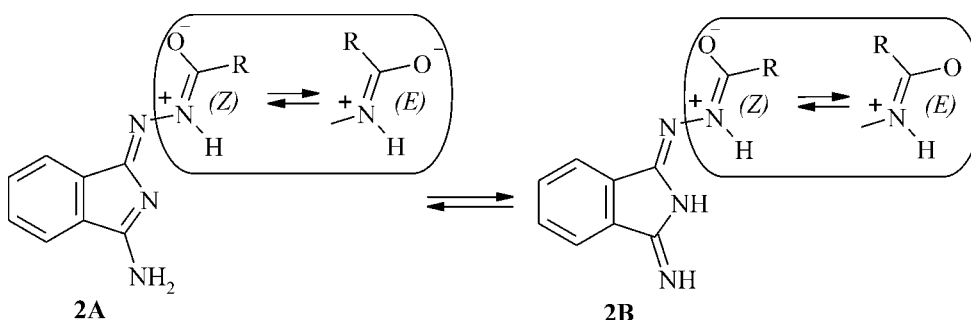


Схема 3

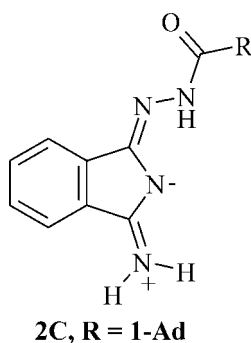


Схема 4

на 3-амино-1H-изоиндол-1-она 2A и гидразона 3-имино-2,3-дигидро-1H-изоиндол-1-она 2B вследствие amino-иминной таутомерии, а также амидной изомерии в N-ацилгидразонном фрагменте (схема 3) [15].

Результаты проведенных нами ранее исследований [16] некоторых представителей карбогидразидов 2 как с алифатическими, так и с ароматическими заместителями методом ЯМР при варьировании температуры и полярности растворителя, рентгеноструктурным анализом, а также квантово-химическими расчетами позволили сделать вывод, что наблюдаемая изомерия обусловлена затрудненным вращением относительно C(O)-N связи амидного фрагмента, а предпочтительной таутомерной формой для данных соединений как в кристаллическом состоянии, так и в растворе является amino-форма 2A.

Основной задачей данного исследования является выяснение возможности применения гомо- и гетероядерной корреляционной спектроскопии

ЯМР для установления таутомерного и стереоизомерного строения N'-(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)-R-карбогидразидов 2. С этой целью мы отобрали образцы, содержащие заместители R разной природы: алифатического, ароматического и гетероароматического характера, в спектрах ¹H ЯМР которых сигналы всех протонов наблюдаются отдельно, что значительно упрощает интерпретацию полученных спектров, и провели для них эксперименты по гомоядерной (COSY) и гетероядерной ¹H-¹³C (HMQC, HMBC) корреляции. Спектры COSY позволили выяснить спин-спиновую связь между сигналами протонов, а спектры HMQC, HMBC — найти связность протонов с атомами углерода в скелете молекул. Достоинством последнего вида спектроскопии является то, что с его помощью можно найти, с каким именно углеродным атомом связана группа NH или NH₂.

Наиболее простым оказался протонный спектр адамантильного производного 2a (2, R = 1-Ad). В нем наблюдаются два равноинтенсивных сигнала аминогруппы при 8.52 и 8.58 м.д., а сигналы остальных протонов не удваиваются. Один набор сигналов наблюдается также и в спектре ЯМР ¹³C данного соединения. Таким образом, для данного соединения в ДМСО-D₆ Z,E-изомерия не характерна. Удвоение сигнала аминогруппы можно объяснить двумя причинами — либо здесь имеет место amino-иминная таутомерия и соединение находится в дииминоформе 2B, либо для молекулы характерно биполярное строение 2C с локализацией положительного заряда на аминогруппе, а

Таблица 1

Гетероядерные корреляции для соединения 2a

| Сигнал протона, δ, м.д. | Химические сдвиги атомов углерода, с которыми имеется корреляция | |
|-------------------------|--|----------------------------|
| | HMQC | HMBC |
| 9,97 | - | 172,1; 157,9 |
| 8,58 | - | 167,8; 135,4 |
| 8,52 | - | 167,8; 135,4 |
| 7,89 | 122,1 | 167,8; 138,6; 131,6; 121,0 |
| 7,70 | 121,0 | 157,9; 135,4; 129,9; 122,1 |
| 7,53 | 131,6 | 157,9; 138,6; 122,1 |
| 7,49 | 129,9 | 167,8; 135,4; 121,0 |
| 1,98 | 28,2 | 40,2 |
| 1,84 | 40,2 | 172,1; 40,2; 36,6; 28,2 |
| 1,67 | 36,6 | 40,2; 36,6; 28,2 |

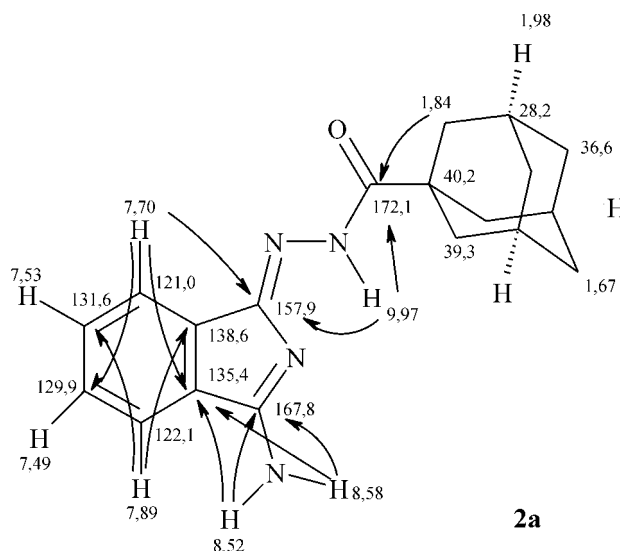


Схема 5

отрицательного — на гетероциклическом атоме азота N2 (схема 4).

Ответ на этот вопрос дают гетероядерные корреляционные спектры ^1H - ^{13}C . Спектр HMQC, который устанавливает связность протона и углерода через одну связь, позволил однозначно отнести сигналы протонированных атомов углерода, а спектр HMBC, кросс-пики в котором отвечают гетероядерному спин-спиновому взаимодействию через 2-3 химические связи, дал возможность отнести и четвертичные атомы углерода. В табл. 1 приведены корреляции, найденные для соединения 2a.

Важнейшие из найденных корреляций и отнесение сигналов в протонном и углеродном спектре соединения 2a показаны на схеме 5.

Отнесение сигнала ^{13}C гидразидного карбонила при 172.1 м.д. следует из его спиновой связи с протонами ближайшей к нему метиленовой группы алмагантильного фрагмента при 1.84 м.д. Отнесе-

ние атомов углерода C1 (157.9 м.д.) и C3 (167.8 м.д.) изоиндольного цикла следует из корреляции с протоном NH гидразидного фрагмента при 9,97 м.д.

Интересной особенностью углеродного спектра является весьма сильный сдвиг в слабое поле сигнала C3 (167,8 м.д.) по сравнению с атомом C1 (157,9 м.д.). Он может свидетельствовать о локализации положительного заряда на атоме азота связанной с ним аминогруппы. Это подтверждается также и различной величиной кросс-пиков, а, следовательно, и КССВ между неэквивалентными протонами аминогруппы и атомами C3 и C3a изоиндольного фрагмента. Так, слабopольный сигнал аминогруппы при 8,58 м.д. имеет более интенсивный кросс-пик с атомом C3a (135,4 м.д.), чем сигнал с химическим сдвигом 8,52 м.д. Это указывает на трансoidную ориентацию атома C3a и протона с химическим сдвигом 8,58 м.д. В случае, если бы удвоение сигнала протонов аминогруппы было связано с наличием дииминоформы

Таблица 2

Результаты изучения соединения 2b методами корреляционной спектроскопии

| Сигнал протона, δ, м.д. | Химические сдвиги атомов, для которых найдена корреляция | | |
|-------------------------|--|-------|-----------------------------------|
| | COSY | HMQC | HMBC |
| 10,42 | - | - | 164,4; 158,1 |
| 8,55 | - | - | 168,0; 135,5 |
| 8,61 | - | - | 168,0; 135,5 |
| 7,92 | 7,51 | 122,2 | 168,0; 138,7; 131,6; 121,0 |
| 7,76 | 7,57 | 121,0 | 158,1; 135,5; 131,6; 130,0 |
| 7,57 | 7,76; 7,51 | 131,6 | 158,1; 138,7; 130,0; 122,2 |
| 7,51 | 7,57; 7,92 | 130,0 | 168,0; 135,5; 131,6; 121,0 |
| 7,40 | 6,59 | 127,7 | 164,4; 150,5; 133,0; 114,6 |
| 7,20 | 7,78; 6,59 | 133,0 | 150,5; 127,7; 117,6; 114,6 |
| 6,78 | 7,20 | 117,6 | 164,4; 115,9; 114,6 |
| 6,59 | 7,20; 7,40 | 115,9 | 150,5; 133,0; 127,7; 117,6; 114,6 |
| 6,37 | - | - | 117,6; 114,6 |

Таблица 3

Результаты изучения соединения 2с методами корреляционной спектроскопии

| Сигнал протона, δ , м.д. | Химические сдвиги атомов, для которых найдена корреляция | | | |
|---------------------------------|--|------------|-------|--|
| | COSY | NOESY | HMOC | HMBC |
| 11,81 | - | - | - | 159,4; 159,1 |
| 8,83 | - | - | - | 168,4; 135,6 |
| 8,62 | - | 7,93 | - | 168,4; 159,4; 135,6 |
| 8,67 | 8,04; 7,64 | 7,64 | 149,3 | 150,0; 138,9; 127,7; 122,9 |
| 8,15 | 8,04 | 8,04 | 122,9 | 159,1; 150,0; 127,7 |
| 8,04 | 8,15; 8,67 | 8,15 | 138,9 | 159,1; 150,0; 127,7 |
| 7,93 | 7,52 | 7,52 | 122,2 | 168,4; 138,7; 131,7; 130,2; 121,2 |
| 7,79 | 7,57 | 7,57 | 121,2 | 159,4; 138,7; 135,6; 131,7; 130,2; 122,2 |
| 7,64 | 8,04; 8,67 | 8,04 | 8,67 | 127,7 |
| 7,57 | 7,79; 7,52 | 7,79; 7,52 | 131,7 | 138,7; 122,2; 121,2 |
| 7,52 | 7,93; 7,57 | 7,57; 7,93 | 130,2 | 168,4; 159,4; 135,6; 122,2; 121,2 |

2В, один из сигналов имел бы кросс-пик с атомом С1, чего на самом деле не наблюдается. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами квантово-химических расчетов и данными рентгеноструктурного анализа [16], согласно которому для ряда соединений 2 ($R = 2\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ 2b; Me 2d; 4-ClC₆H₄; 4-пиридил) длины связи NH₂-C3 и C3-N2 являются характерными для значительного вклада биполярной структуры 2С.

Мы изучили также соединения, содержащие ароматический (2b, $R = 2\text{-NH}_2\text{C}_6\text{H}_4$) и гетероциклический (2с, $R = 2\text{-пиридил}$) заместители. В спектрах ЯМР ¹H обоих карбогидразидов, как и в случае адамантильного производного 2а, имеется удвоение сигнала только для протонов аминогруппы. Отнесение сигналов в протонных спектрах данных соединений сделано на основании двумерных спектров COSY. В табл. 2 приведены корреляции, найденные для сигналов протонов соединения 2b.

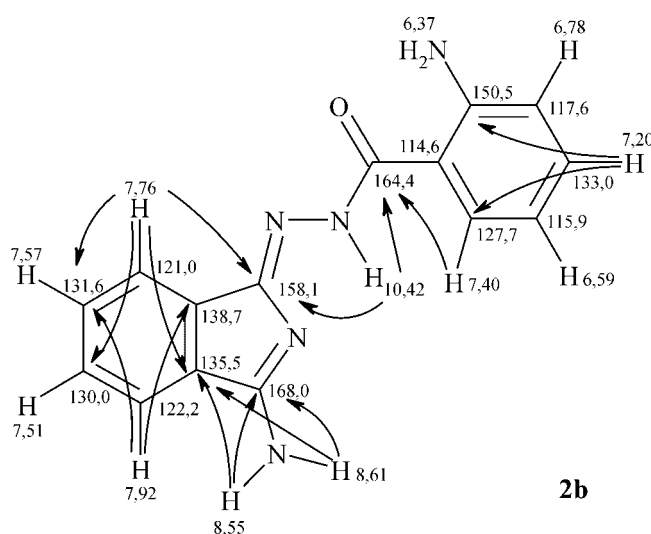


Схема 6

Как следует из полученных данных, в молекуле соединения 2b наблюдаются многие из корреляций, обнаруженных ранее для 2а. Так, протон NH амидного фрагмента с химическим сдвигом 10,42 м.д. имеет корреляции через 2 связи с карбонильным атомом углерода (164,4 м.д.) и через 3 связи — с атомом С1 (158,1 м.д.) изоиндольного фрагмента, что дает основание для отнесения данных углеродных сигналов. Основные корреляции и отнесение сигналов приведены на схеме 6.

Здесь, как и в предыдущем случае, химический сдвиг углерода С3 (168,0 м.д.) значительно превышает химический сдвиг углерода С1 (158,1 м.д.), что свидетельствует о локализации положительного заряда на аминогруппе (схема 4, биполярная структура 2С). Корреляции сигналов протонов аминогруппы полностью аналогичны соответствующим корреляциям для соединения 2а. Рассмотрение углеродного спектра соединения 2b показывает, что сигналы углеродных атомов вблизи гидразидного фрагмента (карбонил, атом С1 изоиндольного кольца и атом С6 2-аминофенила) сильно уширены. Это свидетельствует о наличии динамических процессов в этом фрагменте.

Спектр ¹H ЯМР соединения с 2-пиридилным заместителем (2с) отличается тем, что сигналы аминогруппы отстоят один от другого значительно сильнее, чем в предыдущих случаях. Это позволяет использовать наряду с корреляцией через химическую связь также и гомоядерную корреляцию атомов через пространство. С этой целью изучение данного соединения мы дополнили двумерной методикой NOESY. В табл. 3 сведены обнаруженные корреляции.

В спектре NOESY соединения 2с наиболее интересным представляется кросс-пик между одним из сигналов протонов аминогруппы, поглощающим при 8,62 м.д., и протоном Н4 (7,93 м.д.) изоиндольного фрагмента. Его наличие свидетельствует о пространственной близости данных

Таблица 4

Гетероядерные корреляции для соединения 2d

| Сигнал протона, δ , м.д. | Химические сдвиги атомов углерода, с которыми имеется корреляция | |
|---------------------------------|--|--|
| | HMQC | HMBC |
| 10,35 | - | 166,0; 156,5 |
| 9,46 | - | 171,1; 154,6 |
| 7,89 | 121,9; 122,0 | 167,1; 166,9; 139,2; 138,6; 131,4; 122,0; 121,9 |
| 7,68; 7,70 | 120,7; 121,0 | 156,5; 154,6; 135,3; 129,8; 129,7 |
| 7,52; 7,50 | 131,4; 129,8; 129,7 | 139,2; 138,6; 135,3; 131,4; 129,8; 129,7; 122,0; 121,9; 120,7; 121,0 |
| 2,33 | 20,7 | 171,1 |
| 2,00 | 22,4 | 166,0 |

протонов. Таким образом, NH-протон при 8.62 м.д. направлен в пространстве в сторону протона H4. С этим согласуется также факт малой интенсивности кросс-пика в спектре HMBC между NH-протоном при 8.62 м.д. и атомом углерода C3a при 135.6 м.д. Напротив, сигнал протона аминогруппы при 8.83 м.д. имеет интенсивный кросс-пик с углеродом C3a при 135,6 м.д., что доказывает их трансoidalную ориентацию. Таким образом, расположение обоих протонов аминогруппы, связанной с атомом C3, доказано достаточно надежно. Важнейшие корреляции HMBC для соединения 2c показаны на схеме 7.

В спектре HMBC соединения 2c, помимо корреляций, обсуждавшихся ранее, имеется две W-корреляции — между одним из протонов аминогруппы при 8,62 м.д. и атомом C1 (159,4 м.д.) изоиндольного фрагмента, а также протоном H4 (8,04 м.д.) пиридинового ядра и карбонильным атомом углерода (159,1 м.д.).

Наиболее сложными оказались спектры соединений 2 с алифатическим заместителем R. В них сигналы протонов, входящих в состав гидразидного фрагмента и расположенных вблизи него, а также сигналы протонов H7 изоиндольного фраг-

мента оказываются удвоенными. Наибольшая разница химических сдвигов наблюдается для сигналов протонов гидразидного NH (0,71-1,09 м.д.), а также сигналов протонов метильной, метиленовой или метиновой групп заместителя R как наиболее близких к амидному фрагменту (0,28-0,88 м.д.) [16]. Методом корреляционной спектроскопии мы изучили соединение с метильным заместителем 2 (2d, R = Me). Интересной особенностью спектра ^1H ЯМР раствора данного соединения в ДМСО- D_6 является то, что аминогруппа проявляется в виде двух широких сигналов с соотношением интенсивностей 3:1, а сигналы метильной группы и гидразидного NH проявляются в виде двух равноинтенсивных сигналов, что свидетельствует о существовании производного 2d в виде практически равных количеств двух Z- и E-изомеров. Неодинаковую интенсивность сигналов протонов аминогруппы можно объяснить тем, что для одного из амидных изомеров разница в химических сдвигах сигналов протонов NH_2 близка к нулю, а для другого изомера она достаточно велика, причем один из сигналов смещен в сильное поле настолько, что его можно видеть отдельно. Поскольку сигналы протонов аминогруппы в данном случае достаточно широки, то их время релаксации не позволяет наблюдать кросс-пики в корреляционных спектрах. В табл. 4 приведены полученные для соединения 2d корреляции.

Как и для остальных соединений, сигнал углерода C3 (166.9 и 167.1 м.д.), связанного с аминогруппой, поглощает в аномально слабом поле. В случае, когда сигналы протонов изомеров различаются достаточно сильно, с помощью найденных корреляций удастся отнести сигналы в углеродном спектре к отдельным изомерам. Важнейшие из найденных корреляций HMBC показаны стрелками на схеме 8.

Сделанные отнесения сигналов в спектрах карбогидразида 2d позволяют заключить, что наибольшая разница химических сдвигов наблюдается для протонов и атомов углерода, расположенных вблизи амидной связи. Аналогичная картина наблюдается для спектров других соединений 2, содержащих алифатические заместители (R = i-Pr;

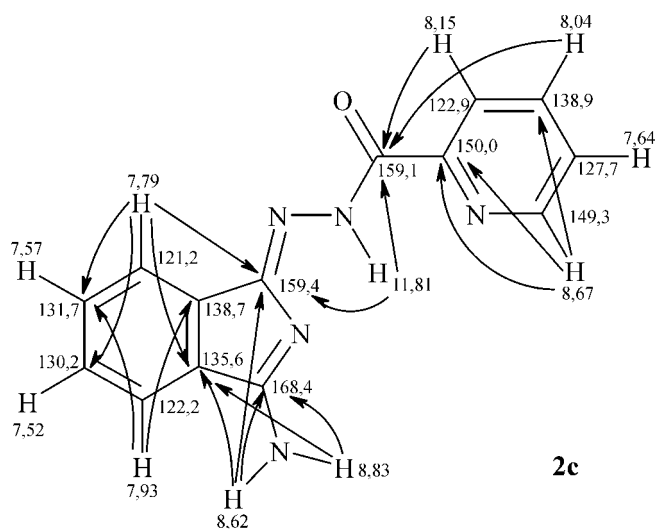
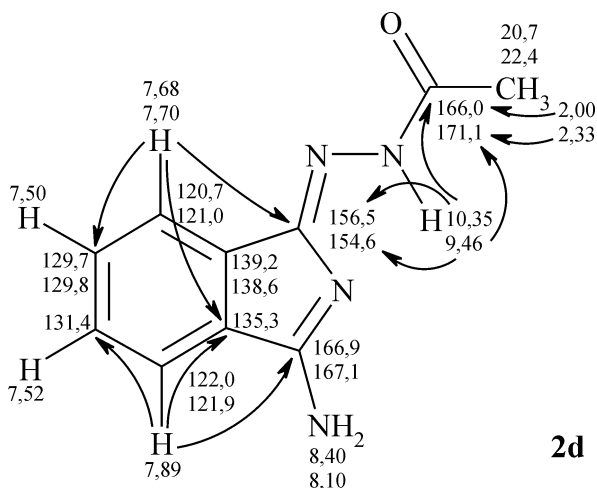


Схема 7



2d

Схема 8

CH_2CN ; CH_2Ph ; циклопропил; 4-Ви-циклогексил). В то же время химсдвиги протонов $\text{H}7$ изоиндольного фрагмента для двух изомеров отличаются всего на 0,02-0,12 м.д., а для соединения 2 ($\text{R} = 4\text{-Ви-циклогексил}$) и вовсе совпадают [16]. Таким образом, изомерия соединений 2 объясняется затрудненным вращением относительно $\text{C}(\text{O})\text{-N}$ связи амидного фрагмента, поскольку в случае Z, E -изомерии относительно экзоциклической связи $\text{C}=\text{N}$ в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C должна была бы наблюдаться значительно большая разница для химсдвигов протонов $\text{H}7$ и соответствующих атомов углерода $\text{C}7$ Z - и E -изомеров. Дополнительным аргументом в пользу амидной изомерии являются характерные значения длин связей $\text{C}(\text{O})\text{-N}$ [16], а также то, что согласно литературным данным [8], Z, E -изомерия относительно экзоциклической связи $\text{C}=\text{N}$ не характерна для монозамещенных производных 1-имино-1H-изоиндол-3-амина, а проявляется только в случае N, N -диарилпроизводных [9, 10]. То, что соединение 2a ($\text{R} = \text{Ad}$) как и большинство соединений 2, содержащих ароматический или гетероциклический заместитель R , существуют в виде только одного изомера, можно объяснить пространственными препятствиями со стороны заместителя R , следствием ко-

торых являются большие величины энергетических барьеров переходов между изомерами.

Экспериментальная часть

N' -(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)- R -карбогидразиды 2 получены путем кипячения смеси эквимольных количеств 1-имино-1H-изоиндол-3-амина 1 и соответствующих гидразидов карбоновых кислот в MeOH в течение 4-5 ч. [12, 16].

Спектры ЯМР измерены на спектрометре MERCURY-400 (Varian) с рабочей частотой 400 МГц. Химические сдвиги ^1H и ^{13}C даны для растворов в $\text{DMSO-}d_6$ относительно ТМС (внутренний стандарт). В методиках НМВС и НМҚС использовался метод непрямого детектирования углеродных сигналов на протонах и градиентная селекция полезных сигналов. Величины времени смешивания были выбраны соответствующими $^1\text{J}_{\text{CH}} = 140$ Гц и $^{2-3}\text{J}_{\text{CH}} = 8$ Гц. Количество инкрементов в спектрах НМҚС составляло 128, а в спектрах НМВС — 400. Для каждого инкремента накапливались данные для 32 сканов. Спектры COSY-90 измерялись по стандартной методике с градиентным выделением сигнала. Для спектров градиентного NOESY применяли период смешивания 200 мс. Температура измерений — 20°C .

Выводы

С помощью комплекса методов гомо- и гетероядерной корреляционной спектроскопии ЯМР установлено, что в растворах $\text{DMSO-}d_6$ соединения 2 находятся в таутомерной форме N' -(3-амино-1H-изоиндол-1-илиден)- R -карбогидразидов. Характерной особенностью их строения является значительный вклад биполярной структуры с локализацией положительного заряда на аминогруппе и отрицательного — на экзоциклическом атоме азота изоиндольного цикла. Карбогидразид 2d ($\text{R} = \text{Me}$) в растворе существует в виде смеси Z - и E -амидных изомеров. Сделанные выводы согласуются с результатами исследований соединений ряда 2, проведенных ранее методами динамического ЯМР, рентгеноструктурного анализа и квантово-химических расчетов.

Литература

1. Elvidge J.A., Barot N.R. In *The Chemistry of Functional Groups. Suppl. A: The chemistry of double-bonded Functional Groups. Part 2. Chapter 13. Imidines and diamidides (1,3,5-triazapentadienes)*, ed. S.Patai. — London: John Wiley & Sons, 1977. — P. 1167-1249.
2. Bonnet R., North S.A. In *Advances in Heterocyclic Chemistry. The Chemistry of the Isoindoles*, Eds. Katritzky A.R., and Boulton A.J. — New York: Academic Press, 1981. — Vol. 29. — P. 364.
3. Elguero J., Marzin C., Katritzky A.R., Linda P. In *Advances in Heterocyclic Chemistry, Suppl. 1, The Tautomerism of Heterocycles*, eds. Katritzky A.R. and Boulton A.J. — New York: Academic Press, 1976. — P. 263-264.
4. Корнилов М.Ю., Маковецкий В.П. // Укр. хим. журн. — 1975. — №41. — С. 933-939.
5. Spiessens L.I., Anteunis M.J.O. // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1984. — №93. — P. 459-477.
6. Любимцев А.В., Бараньски А., Исляйкин М.К., Смирнов П.П. // ХГС. — 1997. — №8. — С. 1074-1079.
7. Friedrichsen W., Traulsen T., Elguero J., Katritzky A.R. In *Tautomerism of Heterocycles: Five-Membered Rings with One Heteroatom; Advances in Heterocyclic Chemistry*. — Vol. 76. — San Diego: Academic Press, 2000. — P. 129.
8. Spiessens L.I., Anteunis M.J.O. // Bull. Soc. Chim. Belg. — 1988. — №97. — P. 431-451.
9. Негребецкий В.В., Балицкая О.В., Корнилов М.Ю. // ЖОХ. — 1983. — Т. 53, №11. — С. 2573-2586.
10. Zhang Z.-Q., Uth S., Sandman D.J., Foxman B.M. // J. Phys. Org. Chem. — 2004. — №17. — P. 769-776.

11. Elvidge J.A., Redman A.P. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I.* — 1972. — №22. — P. 2820-2822.
12. Пат. DE 941845 (1956) // *C. A.* — 1959. — Vol. 53. — 6251 c.
13. Пат. СССР 225881 (1972) // *C. A.* — 1972. — Vol. 77. — 126422 x.
14. Пат. DE 2936748 (1981) // *C. A.* — 1981. — Vol. 95. — 26613.
15. Licandro E., Perdicchia D. // *Eur. J. Org. Chem.* — 2004. — P. 665-675.
16. Hordiyenko O.V., Biiitseva A.V., Kornilov M.Yu. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* — P. 2833-2842.

Надійшла до редакції 26.08.2006 р.