

УДК 546.74 + 547.73/.75/.78/.79 + 547.83-547.86

Олександр ЗАДОРЖНИЙ, Володимир КОВТУНЕНКО

ВЗАЄМОДІЯ НІКЕЛЮ РЕНЕЯ З СУЛЬФУРОВМІСНИМИ АРОМАТИЧНИМИ СИСТЕМАМИ

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64, 01017 Київ, Україна
e-mail: ykovtunenکو@univ.kiev.ua*

*Узагальнено та систематизовано дані про взаємодію нікелю Ренея з сульфуровмісними ароматичними системами. Обговорено синтетичні можливості реакції, вплив співвідношення реагентів, температури та розчинників на виходи утворених продуктів. Продемонстровано можливість регіоселективного контролю процесу відновлювального гідродесульфування.
Бібліографія 47 посилань.*

Ключові слова: нікель Ренея, реакція десульфуризації, сульфуровмісні гетероцикли.

Нікель Ренея належить до практично важливого класу каталізаторів, які широко застосовують у різноманітних процесах гідрування або відновлення воднем органічних сполук (наприклад, гідрування аренів, алкенів, рослинних олій тощо). Його наявність також пришвидшує процеси окиснення органічних сполук киснем повітря. Структурна та термічна стабільність нікелю Ренея дають підстави використовувати його в широкому діапазоні умов проведення реакції; в лабораторній практиці можливе його неодноразове використання. Нікель Ренея поступається за каталітичною активністю металам платинової групи, але його вагомою перевагою є нижча ціна [1, 2]. Відомо також, що органічні сульфуровмісні сполуки при дії “скелетного” нікелю гідрогенізуються, в процесі чого елімінується атом Сульфуру [3, 4]. Цей метод елімінування Сульфуру неодноразово використовували для з’ясування будови природних сполук, зокрема пеніциліну та біотину [5], а в багатьох випадках і з синтетичними цілями. Використовуючи ароматичні властивості сульфуровмісного циклу, в останній попередньо можна ввести різноманітні функції, а потім шляхом елімінування атома Сульфуру прийти до бажаних сполук аліфатичного ряду. Враховуючи значну кількість публікацій за останні 80 років, присвячених використанню “скелетного” нікелю в реакції десульфування, ми не знайшли узагальнюючих праць. Саме тому ми зробили загальний огляд цього явища.

Способи отримання та класифікація нікелевих каталізаторів. Нікель Ренея, інакше “скелетний” нікель – твердий мікрокристалічний поровмісний каталізатор, який використовують у багатьох хіміко-технологічних процесах; спосіб його при-

готування запропонував у 1926 р. американський інженер Мюррей Ренея. Це сірий високодисперсний порошок (розмір частинок звичайно 400–800 нм), який містить, окрім нікелю, деяку кількість алюмінію (до 15 масових %) і насичений воднем (до 33 ат. %). Частинки порошку мають значну кількість пор і, як наслідок, його питома поверхня складає близько 100 м²/г. Нікель Ренея – пірофорна речовина, тобто самочинно при кімнатній температурі спалахує на повітрі. Саме тому активний каталізатор зберігають під шаром розчинника, яким може бути вода, спирти чи вуглеводні.

Отримують нікель Ренея стопленням при 1200°C нікелю з алюмінієм (з 20–50% вмістом нікелю (інколи в сплав додають незначні кількості цинку або хрому)), потім ретельно розмолотий сплав для видалення алюмінію обробляють гарячим розчином гідроксиду натрію [1, 2]. Для реакцій відновлювального десульфурування використовують різні типи нікелю Ренея, які відрізняються способом додавання сплаву, концентрацією лугу, температурою та тривалістю обробки лугом, а також способом відмивання каталізатора від алюмінату та лугу. Для зручності посилань каталізатори – нікель Ренея, приготовані різними способами, назвали W-1 [6], W-2 [7], W-3 і W-4 [8, 9], W-5, W-6 і W-7 [10].

Тіофени. Першими об'єктами десульфуризації були тіофени. Саме тому їхнє десульфурування як метод добування важкодоступних аліфатичних сполук стало об'єктом численних досліджень і узагальнень, а кількість праць проведених з похідними тіофену значно перевищує кількість досліджень у галузі десульфуризації будь-якої іншої групи сульфуровмісних сполук.

Провідні позиції в цих дослідженнях займають праці російського хеміка Я.Л. Гольдфарба та його групи, які опрацювали методики отримання важкодоступних амінокислот, лактамів, а також макроциклів [11]. Методу відновлювальної десульфуризації похідних тіофену присвячено багато оглядів [12–14], тому ми не будемо детально розглядати відновлювальну десульфуризацію тіофенів.

Бензотіофени. Вперше десульфуризацію тіонафтоєвих похідних провели Бліке та Шитс [15, 16] наприкінці 40-х років минулого століття. Продовження досліджень засвідчило ефективність процесу та можливість отримання вуглеводнів з фенільними замісниками (див. дані таблиці, приклад 1). Підґрунтям цього процесу було прагнення довести структуру сульфуровмісних сполук (див. приклади 2, 3). Роер та Демерсемен (приклад 4) застосували цей метод як спосіб препаративного добування деяких важкодоступних іншими шляхами гідроксилвмісних дифенілметанів. Автори використали ароматичні властивості тіонафтену, провели його модифікацію за допомогою реакцій електрофільного заміщення і в потрібний момент – деградацію за допомогою нікелю Ренея, діставши важкодоступні похідні дифенілметану.

Тієнопіроли. Відомі праці (див. приклади 5, 6), в яких проведена десульфуризація тієнопіролів з метою спрощення структури та доведення будови вихідних сполук.

Тієнопіридини. Цікаві результати при десульфуруванні тієнопіридинів отримали японські автори (див. приклади 7, 8). Показано, що у випадку тієнопіридинів ефективність процесу десульфурування визначається умовами його проведення, оскільки ефективна десульфуризація в такій системі можлива лише за жорстких умов її проведення.

Російські автори підтверджують ці результати (див. приклад 9). Кадушкін зі співробітниками вдалося провести елімінування атома Сульфуру в тієнопіридинах

лише в жорстких умовах, використовуючи великі надлишки нікелю Ренея, й отримати з помірними результатами α -піридилзаміщений енамін, синтез якого іншими шляхами має певні труднощі.

Кано та Озакі зазначили (див. приклади 10, 11), що кращих вихідних, ніж бензотієнопіридини для синтезу фенілзаміщених карбо- та ізокарбостирилів годі шукати, оскільки в цих випадках елімінування атома Сульфуру під впливом нікелю Ренея відбувається напрочуд легко.

Тієнопіримідини. Щоб визначити будову та особливості хемічної поведінки тієнопіримідинонів, їх ввели в реакцію десульфуризації. Наприклад, Шведов зі співробітниками провели відновлювальне десульфурування тієнофенових фрагментів тієнопіримідинонів і з виходом 48–65% отримали похідні піридо[1,2- α]піримідину та азепіно[1,2- α]піримідину (див. приклад 12). З іншими тієнопіримідинонами цю реакцію успішно провели японські автори (див. приклад 13). В патенті фірми Pfizer на багатьох прикладах описано десульфурування за допомогою нікелю Ренея численних тієнопіримідинонів (див. приклад 14). У патенті цей метод розглядають як базовий щодо добування 6-арилпіримідинів. З іншого боку, Тейлор та Баргер розглядали десульфурування придатних тієнопіримідинів як перспективний метод добування важкодоступних іншими способами похідних 5-аміно-5-алкіл(арил)піримідинів (див. приклади 15–19).

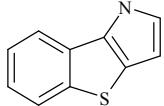
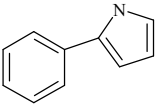
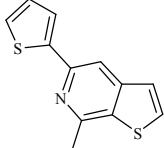
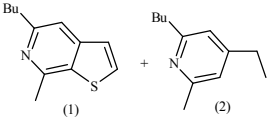
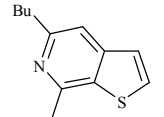
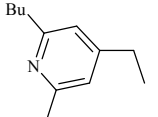
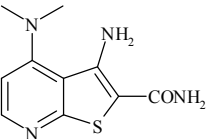
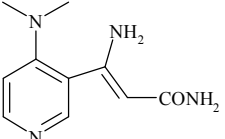
Піридотієнопіримідини. Щодо представників цієї гетероциклічної системи, як і у випадку тієнопіримідинів, то простежується важкість проходження десульфуризації. Тут потрібні значні надлишки нікелю Ренея, особливий температурний режим (див. приклад 20). Виходи 6-(піридил-3)-піримідинових похідних помірні, але уявити альтернативний шлях їхнього добування – також непросте завдання.

Значні зусилля щодо десульфуризації піридотієнопіримідинів доклав Костенко зі співробітниками, який вирішив непросте завдання кількісної десульфуризації шляхом вибору потрібного розчинника та умов проходження перетворення. Цікаво, що в окремих прикладах елімінування атома Сульфуру від складної поліциклічної молекули супроводжувалось відщепленням N-аміногрупи (див. приклад 21) та відновленням нітрогрупи (див. приклад 22), які були наявні у вихідних структурах.

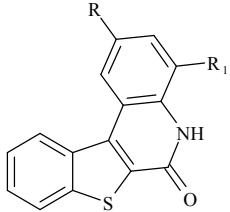
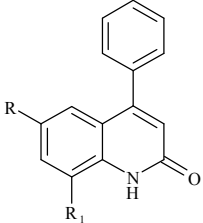
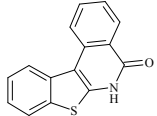
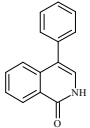
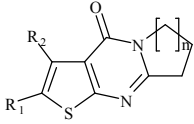
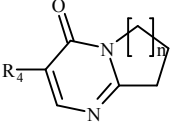
[1,3]-Тіазоли. Седер та Бейєр першими провели десульфуризацію похідної тіазолу (див. приклад 23). У цьому разі спостерігалось не лише елімінування атома Сульфуру, а й насичення карбонового ланцюга. В праці Шерадскі та Зайби [32] проводили десульфурування низки мезойонних тіазолів. Передусім помічена легкість (тривалість кілька хвилин) та ефективність (виходи продуктів переважно високі) перебігу реакції. Найцікавіше в ній – це циклічні продукти, утворювані як наслідок звуження циклу (див. приклад 24 і схему).

Загалом у звуженні циклу немає нічого незвичного. Такі продукти десульфурування були відомі і раніше, але їх ідентифікували лише в залишкових кількостях [33]. Запропонований авторами механізм показано на схемі. Висока *цис*-стереоселективність утворення азетидинонів (3) пояснюється швидкою циклізацією проміжних цвіттер-іонів (2). У присутності трифенілфосфіну вони утворюють фосфонієві солі, які вже циклізуються в *транс*-продукти (4).

Продовження таблиці.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
6			в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	[22]
7			1:41	42.5(1) 15(2)	W-1	к	EtOH	60	[23]
8			1:48	64	W-4	к	EtOH	11	[23]
9			1:22- 1:27	п.в.	в.д.			3-4	[24]

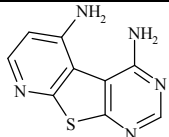
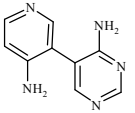
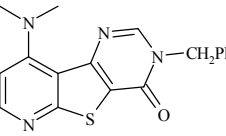
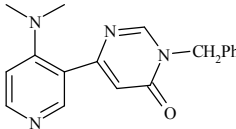
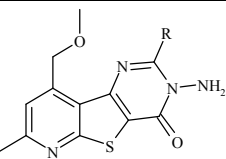
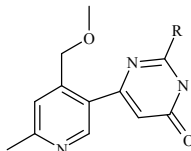
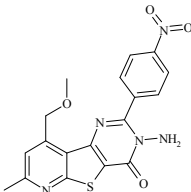
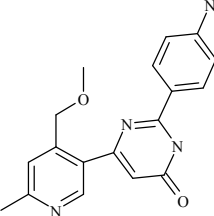
Продовження таблиці.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
10			в.д.	65(R=H, R ₁ =H), 70(R=H, R ₁ =OCH ₃), 99(R=H, R ₁ =CH ₃), 99(R=H, R ₁ =COOC ₂ H ₅), 15(R=H, R ₁ =COCH ₃), 55(R=OCH ₃ , R ₁ =H), 80(R=CH ₃ , R ₁ =H), 80(R= COOC ₂ H ₅ , R=H)	к	EtOH	в.д.	[25]	
11				80				в.д.	[25]
12			1:7.7- 1:10.2	48(R ₄ =CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃ , n=1) 65(R ₄ =CH(CH ₃)C ₆ H ₅ , n=1) 48(CH(CH ₃)C ₆ H ₅ , n=2) 59(CH(CH ₃)C ₆ H ₅ , n=3)			25	[26]	

Продовження таблиці.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
13			1:34	35	W-2	100	MeOH:Dioxane (1:9)	10	[27]		
14			в.н.	68	в.д.	150	ДМФА	24-48	[28]		
15			1:12	33(1) 18(2)	W-7	κ	EtOH	16	[29]		
16			1:6	40(1) 10(2)				в.д.			
17			1:4	5				85-90		ДМФА	60
18			1:12	15							

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
19			1:6	17		100	ДМФА	19	
20			1:22- 1:27	п.в.	в.д.	к	EtOH	3-4	[24]
21				25(R=Et) 52(R= <i>i</i> -Bu) 62(R=MeO-C ₆ H ₄)					
22			1:99	68	в.д.	100- 110	EtOH:ДМФА (1:1 об'ємн.)	10.5	[30]

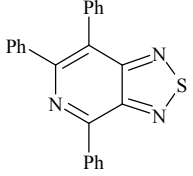
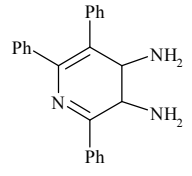
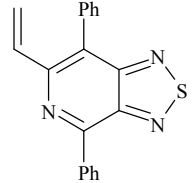
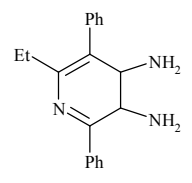
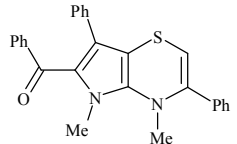
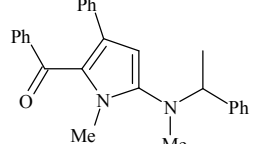
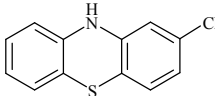
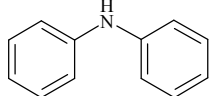
Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
23			1:52	73	W-4	к	MeOH	0.5	[31]
24			в.д.	85(R=R ₁ =Ph) 80(R=p-C ₆ H ₄ Me, R ₁ =Ph) 18(R=o-C ₆ H ₄ Me R ₁ =Ph) 78(R=Ph, R ₁ =p-C ₆ H ₄ Cl) 80(R=Ph, R ₁ =CH ₂ Ph)	в.д.	к.т.	MeOH (ТГФ или CH ₃ COCH ₃)	0.1	[32]
25			1:10	54,5	W-5	к	MeOH	8	[34]
26			1:25	в.д.	в.д.	к	NH ₄ OH(25%) : :H ₂ O(1:4)	3	[35]
27			1:13	84 87	W-6 W-7	к	MeOH	3	[34]
28			1:19	24	в.д.	к	EtOH	8	[36]

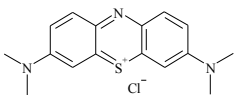
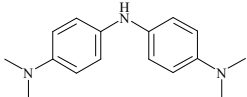
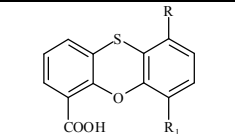
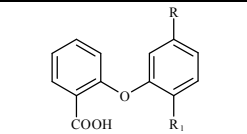
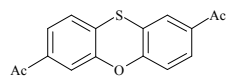
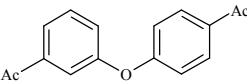
Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
29			1:67	79	в.д.			2	[37]
30			1:85	23	в.д.			8	[38]
31			1:13	12,5	в.д.	к	MeOH	6	[39]
32			в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	NaOH(водн.)	к.т.	[40]
33			в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	в.д.	[41]

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
34			1:16	76	в.д.	50	EtOH	2	[42]
35			1:28	67	в.д.	к	EtOH	0.35	
36			1:73	62	W-2	50	EtOH	1.5	[43]
37			1:21	41	в.д.	к	EtOH(80%)	2	[44]

Закінчення таблиці

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
38			1:43-1:46	28	в.д.	к	EtOH	1.5	[45]
39			1:53,5-1:62,5	15(R=COOH, R ₁ =H)	W-2	70	0,5%Na ₂ CO ₃ (водн.)	0.5	[46]
			1:64-1:76,5	11(R=H, R ₁ =COOH)		75		1.5	
40			к.к.	в.д.	в.д.	к	Dioxane	12	[47]

в.н. – великий надлишок

к – кип'ятіння

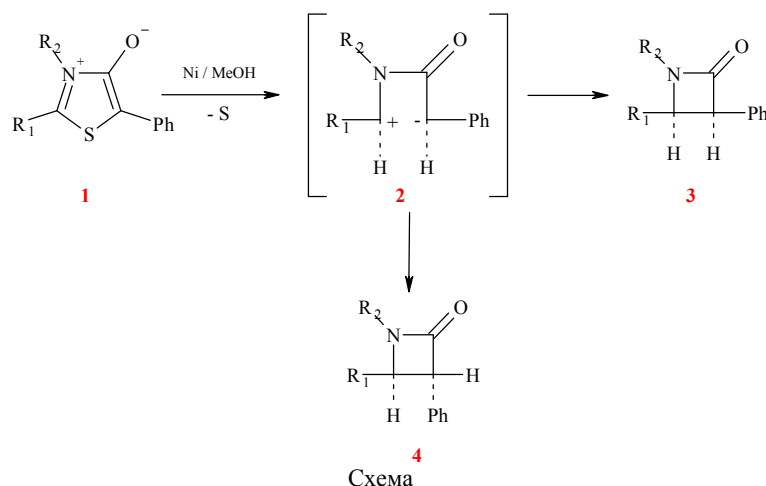
к.т. – короткотривало

к.к. – каталітична кількість

к.т. – кімнатна температура

в.д. – відсутні дані

п.в. – помірний вихід



Бензо[1,3]тіазолі. Досліджуючи десульфуризацію 2-меркаптобензтіазол, Баджер та Кованко помітили, що результат реакції визначається типом використаного нікелю Ренея. Якщо при застосування нікелю Ренея (W-5) з виходом до 54% можна одержати незаміщений бензотіазол (див. приклад 25), то застосовуючи нікель Ренея марки (W-6 або W-7) — з високим виходом N-метиланілін (див. приклад 27). У молекулі 2-метил-6-меркаптотіазоло[5,4-d]піримідину міститься два атоми Сульфуру. Виявилось, що процес десульфурування можна провести хемоселективно — елімінувати тільки екзоциклічний атом Сульфуру, зберігаючи ендоциклічний (див. приклад 26).

Поліциклічні [1,3]-тіазолі. Кочергін зі співробітниками з метою ідентифікації гетероциклічних систем та підтвердження структури провели відновлювальну десульфуризацію тіазоло[2,3-*i*]пуринів (див. приклад 28), тіазоло[2,3-*f*]ксантинів (див. приклад 29) та нафто[1',2':4,5]імідазо[2,1-*b*]тіазолів (див. приклад 30).

[1,2]-Тіазолі. Адамс та Слек, щоб з'ясувати структури ізотіазол-4-метилкарбоксилату провели відновлювальну десульфуризацію, отримавши з помірним виходом метил-3-аміно-2-метилпропаноат (див. приклад 32).

У тотальному синтезі колхіцину Вудвард зі співробітниками застосував на перестанній 22-й стадії десульфурування ізотіазолу за допомогою нікелю Ренея, перетворивши цикл на первинний амін, який далі було використали для побудови кілець В та С алкалоїду (див. приклад 32). Цей факт свідчить про високу надійність і селективність десульфурування.

Похідні тіадіазолопіридина. Хартс виявив, що тіадіазолопіридин можна за допомогою нікелю Ренея десульфурувати й отримати 1,2-діамін (див. приклада 33). Ця реакція стала вагомим доказом структури вихідного біциклу. Згодом Матака зі співробітниками запропонували на підставі цієї реакції загальний спосіб добування орто-діамінів шляхом десульфурування відповідних конденсованих 1,2,5-тіадіазолів (див. приклади 34 та 35).

Похідні тіазину та оксатію. Похідна від 4,5-дигідропіроло[3,2-*b*][1,4]тіазину легко втрачає атом Сульфуру у разі дії нікелю Ренея, перетворюючись на відповідний 2-амінопірол (див. приклад 36).

Десульфування нікелем Ренея 2-хлорофенотіазину призводить до елімінавання атома Сульфуру та атома Хлору (див. приклад 37) з утворенням дифеніламіну. Барвник “метиленовий голубий” при обробці нікелем Ренея також утворює відповідну похідну дифеніламіну (див. приклад 38).

Феноксантиїнові похідні при десульфуризації перетворюються на похідні дифенілового етеру (див. приклади 39 та 40).

Висновок. Опрацьований матеріал свідчить про різноманітність сульфуровмісних субстратів, які можна вводити в реакцію десульфування. Проте можливості десульфування у разі використання різноманітних типів “скелетного” нікелю вивчено недостатньо. Огляд свідчить лише про позитивний досвід десульфування. Немає відомостей про синтетичні можливості окремих зразків нікелю Ренея та рекомендації щодо найкращого застосування. Можна вважати, що сьогодні розділ органічної хімії з десульфування складних поліциклічних систем перебуває на стадії становлення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 2. М., 1973. - С. 340.
2. Рами Г. Курс неорганической химии. Т. 2. М., 1974. - С. 703.
3. Bougault J., Cattelain E., Chabrier P. Le nickel de Raney, agent de désulfuration // Bull. Soc. Chim. France -1939.-Vol. 6.- P. 34.
4. Bougault J., Cattelain E., Chabrier P. Nouvelle méthode pour l'obtention de benzène et de toluène exempts de thiophène et de méthylthiophène // Bull. Soc. Chim. France – 1940. – Vol.7. – P. 780.
5. Harris S., Mzingo R., Wolf D., Wilson A., Folkers K. Biotin. VII. A Stereochemical Correlation of *dl*-Biotin, *dl*-Allobiotin and *dl*-*epi*-Allobiotin // J. Am. Chem. Soc. – 1945. – Vol.67. – P. 2102.
6. Covert L.W., Adkins H. Nickel by the Raney process as a catalyst of hydrogenation // J. Am. Chem. Soc.-1932. – Vol.54. – P.4116.
7. Mzingo R., Wolf D.E., Harris S.A., Folkers K. Hydrogenolysis of Sulfur Compounds by Raney Nickel Catalyst // J. Am. Chem. Soc. – 1943. – Vol.65. – P.1013.
8. Pavlic A.A., Adkins H. Preparation of a Raney Nickel Catalyst // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – Vol.68. – P.1471.
9. Adkins H., Pavlic A.A. Hydrogenation of Esters to Alcohols over Raney Nickel // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – Vol.69. – P.3039.
10. Adkins H., Billica H.R. The Preparation of Raney Nickel Catalysts and their Use Under Conditions Comparable with Those for Platinum and Palladium Catalysts // J. Am. Chem. Soc. – 1948. – Vol.70. – P.695.
11. Бельський Л. И. Синтез аминокислот и лактамов по Гольдфарбу. Синтез макроциклов по Гольдфарбу // Химия гетероцикл. соед. – 1981. – С.703.
12. Hauptmann H., Walter W.F. The action of Raney nickel on organic sulfur compounds // Chem. Rev. – 1962. – Vol.5. – P. 347.
13. Petit G.R., van Tamelen E.E. Desulfurization with Raney nickel // Organic Reactions – 1962. – Vol.12. – P.356.

14. *Bohle M., Liebscher J.* Ring Contraction of Heterocycles by Sulfur Extrusion // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 1996. – Vol.65. – P.39.
15. *Blicke F.F., Sheets D.G.* Derivatives of Thianaphthene. I // *J. Am. Chem. Soc.* – 1948. – Vol.70. – P.3768.
16. *Blicke F.F., Sheets D.G.* Derivatives of Thianaphthene. III // *J. Am. Chem. Soc.* – 1949. – Vol.71. – P. 4010.
17. *Corson B.B., Tiefental H.E., Atwood G.R., Heintzelman W.J., Reilly W.L.* 3-tert-Butylthianaphthene // *J. Org. Chem.* – 1956. – Vol.21. – P.584..
18. *Харизоменова И.А., Капустина М.В., Гринев А.Н., Шейнкер Ю.Н., Алексеева Л.М., Кулешова Е.Ф.* Синтез и строение производных 7-оксо-4,5,6,7-тетрагидробензо[*b*]тиофена и 7-оксибензо[*b*]тиофена // *Химия гетероцикл. соед.* – 1984. – С.1626.
19. *Aoyagi Y., Inoue A., Koizumi I., Hashimoto R., Tokunaga K., Gohma K., Komatsu J., Sekine K., Miyafuji A., Kunoh J., Honma R., Akita Y., Ohta A.* Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of chloropyrazines with aromatic heterocycles // *Heterocycles* – 1992. – Vol.33. – P.257.
20. *Royer R., Demerseman P., Lechartier J.-P., Cheutin A.* Benzo[*b*]thiophene. III. Synthesis of Hydroxylated Diphenylalkanes from Anisyl Derivatives of Benzo[*b*]thiophene // *J. Org. Chem.* – 1962. – Vol.27. – P.3808.
21. *Шведов В.И., Алтухова Л.Б., Трофимкин Ю.И., Гринев А.Н.* Синтез 5-карбэтокси-6-метилтиено[3,2-*b*]пиррола // *Химия гетероцикл. соед.* – 1966. – С.635.
22. *Tsuge O., Watanabe H., Hokama H.* Studies of Compounds Related to Azines. VII. The Pyrolysis of 2-Acetylthiophene- and 2-Acetylfuranketazine // *Bull. Soc. Chem. Jpn.* – 1971. – Vol.44. –P. 505.
23. *Кадушкин А.В., Соловьева Н.П., Граник В.Г.* Диэтилацеталь ДМФА – одноуглеродный компонент в синтезе изомерных пиридопиримидинов // *Хим. фарм. журн.* – 1993. – Т.3. – С.40.
24. *Kano S., Ozaki T., Hibino S.* A facile synthesis of 4-phenylcarbostyrils and 4-phenylisocarbostyril involving photocyclization of benzo[*b*]thiophene-2-carboxanilides and 2-benzoylamino-3-chlorobenzo[*b*]thiophene // *Heterocycles* – 1979. – Vol.12. – P.489.
25. *Шведов В.И., Харизоменова И.А., Гринев А.Н.* Функциональные производные тиофена. X. Синтез производных тиено[2,3-*d*]пиримидина и 2,3-полиметилен-4-оксопиримидина // *Химия гетероцикл. соед.* – 1975. – С.765.
26. *Fukurni H., Sugiyama M., Sakamoto T.* A Novel Heterocyclic Compound. Synthesis and Reactivities of an Oxazolo[3,2-*a*]thieno[3,2-*d*]pyrimidine Derivative // *Chem. Pharm. Bull.* – 1989. – Vol.37. – P.1197.
27. Пат. 2 149 249 (Німеччина); *Chem. Abstr.* – 1972. – Vol.77. – N 48506.
28. *Taylor E.C., Berger J.G.* Heterocyclic Syntheses from o-Aminonitriles. XXIX. A New Synthesis of 5- Substituted Pyrimidines // *J. Org. Chem.* – 1967. – Vol.32. – P.2376.
29. *Костенко Е.С., Литунов М.М., Кайгородова Е.А., Конюшкин Л.Д.* Синтез и реакционная способность 3-амино-7-метил-9-метоксиметил-3,4-дигидропиридо[3',2':4,5]тиено[3,2-*d*]пиримидин-4-онов // *Химия гетероцикл. соед.* – 2007. – С.1720.
30. *Ceder O., Beijer B.* Substitution reactions on pyrrolo[2,1-*b*]thiazoles // *Tetrahedron* – 1972. – Vol.28. – P.4341.
31. *Sheradsky T., Zbaiba D.* The desulfurization of mesoionic thiazol-4-ones stereospecific formation of β -lactams // *Tetrahedron Lett.* – 1978. – P.2037.
32. *Birch S.F., Dean R.A.* Über eine Ringschlußreaktion bei der Entschwefelung mit Raney-Nickel // *Liebigs Ann.* – 1952. – Bd.585. – S.234.
33. *Badger G.M., Kowanko N.* Synthetic Applications of Activated Metal Catalysts. Part III. Desulphurisation of Thiazoles with Raney Nickel // *J. Chem. Soc.* – 1957. – P.1652.

34. *Inoue S.* Studies on Pyrimidine Derivatives. IV. Synthesis of Thiazolo[5,4-*d*]pyrimidines and Related Compounds. (4). // *Chem. Pharm. Bull.* – 1958. – Vol.6. – P.346..
35. *Кочергин П.М., Громов М.Ю., Александрова Е.В., Скачилова С.Я.* Синтез производных тиазоло[2,3-*i*]пурина // *Химия гетероцикл. соед.* – 1996. – С.265.
36. *Юрченко М.И., Кочергин П.М., Красовский А.Н.* Исследования в ряду имидазола. LXXIX. Реакция 8-тиотуофиллина с α -галогенкетонами // *Химия гетероцикл. соед.* – 1974. – С.693.
37. *Кныши Е.Г., Красовский А.Н., Кочергин П.М.* Исследования в ряду имидазола. LXVII. Синтез производных нафто[1',2' : 4,5]имидазо[2,1-*b*]тиазола из 2-меркаптонафто[1,2-*d*]имидазола // *Химия гетероцикл. соед.* – 1972. – С.25.
38. *Adams A., Slack R.* Isothiazole : A New Mononuclear Heterocyclic System // *J. Chem. Soc.* – 1959. – P.3061.
39. *Woodward R.B.* A total synthesis of colchicine // *The Harvey Lectures Series* – 1963. – Vol.59. – P.31.
40. *Harts G.H.* // *Dissert., Utrecht* – 1974.
41. *Mataka S., Takahashi K., Imura T.* Reduction of 4,7-Diphenyl-1,2,5-thia(oxa)diazolo[3,4-*c*]pyridines Affording 2,5-Diphenyl-3,4-diaminopyridines and Ring Closure of the Diamines to Fluorescent Azaheterocycles // *J. Heterocyclic Chem.* – 1982. – Vol.19. – P.1481.
42. *Kim D.C., Yoo K.H., Shin K.J., Park S.W., Kim D.J.* Basicities of Thiazole Heterocyclic Compounds and the Reaction of 3-Methyl-2-methylimino- Δ 4-thiazolines with Ethyl Bromoacetate and 2-Bromoacetophenone // *J. Heterocyclic Chem.* – 1997. – Vol.34. – P.57.
43. *Kano H., Makizumi Y., Ogata K.* Phenothiazine derivatives. I. Synthesis of 2,3-dihydro-1H-pyrido[3,2,1-*kl*]phenothiazine // *Ann. Rept. Shionogi Research Lab.* – 1956. – Vol.2. – P.15; *Chem. Abstr.* – 1957. – Vol.51. – N 6644f.
44. *Ivanov D., Ivanov C.* Hydrogenation of organic compounds with Raney nickel // *Compt. rend. acad. bulgare sci.* – 1953. – Vol.5. – P.13.
45. *Gilman H., Eidt H.* Dimetalation of Phenoxathiin and Phenoxathiin-10-dioxide by Organometallic Compounds // *J. Am. Chem. Soc.* – 1956. – Vol.78. – P.2633.
46. *Coïc J.-P., Saint-Ruf G.* Meso Heterocyclic Analogues of 9,10-Dihydroanthracene. XIII. On the Structure of the Products of Diacetylation of Phenoxathiin: A Correction (1) // *J. Heterocyclic Chem.* – 1978. – Vol.15. – P.769.

SUMMARY

Oleksandr ZADOROZNY, Volodymyr KOVTUNENKO

INTERACTION OF RANEY NICKEL WITH SULPHUR CONTAINING AROMATIC SYSTEMS

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, 01017 Kyiv,
Volodymyrska str., 64, 01017 Kyiv, Ukraine
e-mail: vkovtunenko@univ.kiev.ua*

Data on the interaction of Raney nickel with sulphur containing aromatic systems are generalized and described systematically. The synthetical facilities of the reaction, influence of the reagents ratio, temperature and solvents on the yields of the products are discussed. The possibility of regioselective control of the process of hydrogenolytic desulphurization process is demonstrated.

Bibliography: 47 references.

Key words: Raney nickel, desulphurization reaction, sulphur containing heterocycles.

РЕЗЮМЕ**Александр ЗАДОРЖНЫЙ, Владимир КОВТУНЕНКО****ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ НИКЕЛЯ РЕНЕЯ С СЕРАСОДЕРЖАЩИМИ
АРОМАТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ**

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64, 01017 Киев, Украина
e-mail: ykovtunenکو@univ.kiev.ua*

Обобщены и систематизированы данные о взаимодействии никеля Ренея с серасодержащими ароматическими системами. Обсуждены синтетические возможности реакции, влияние соотношения реагентов, температуры и растворителей на выходы получаемых продуктов. Продемонстрирована возможность региоселективного контроля процесса восстановительного гидродесульфирования.

Библиография 47 ссылок.

Ключевые слова: никель Ренея, реакция десульфуризации, серасодержащие гетероциклы.

Надійшла 03.02.2010.
Після доопрацювання 17.02.2010.
Прийнята до друку 22.02.2010.