

И. В. Руденко, А. А. Кучерак, А. А. Толмачев, О. В. Гордиенко*

4,6-ДИМЕТИЛПИРИДИН-2,3-ДИКАРБОНИТРИЛ И ЕГО РЕАКЦИИ С *N*-АЦИЛГИДРАЗИНАМИ

Разработан эффективный метод синтеза 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрила и изучены его реакции с *N*-ацилгидразинами, которые проходят с образованием двух структурных изомеров *N'*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)карбогидразидов и *N'*-(5-амино-2,4-диметил-7*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-7-илиден)карбогидразидов, а также дизамещенных *N',N''*-(2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5,7-диилиден)дикарбогидразидов.

Ключевые слова: *N'*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)карбогидразиды, *N'*-(5-амино-2,4-диметил-7*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-7-илиден)карбогидразиды, *N*-ацилгидразоны, 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрил, *N',N''*-(2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5,7-диилиден)дикарбогидразиды, нуклеофильное замещение водорода, цианирование.

Гетероциклические 1,2-дикарбонитрилы, например 2,3-дицианоазины, представляют большой интерес как важные предшественники азафталоцианиновых красителей, которые используются для получения высокоустойчивых красок, новых функциональных материалов для нелинейной оптики, фотопроводников, жидких кристаллов, в электрохромных приборах, в приборах для превращения солнечной энергии, в фотоселективных фильтрах для цветных мониторов, в лазерных системах для хранения информации [1–3], в фотодинамической терапии [4].

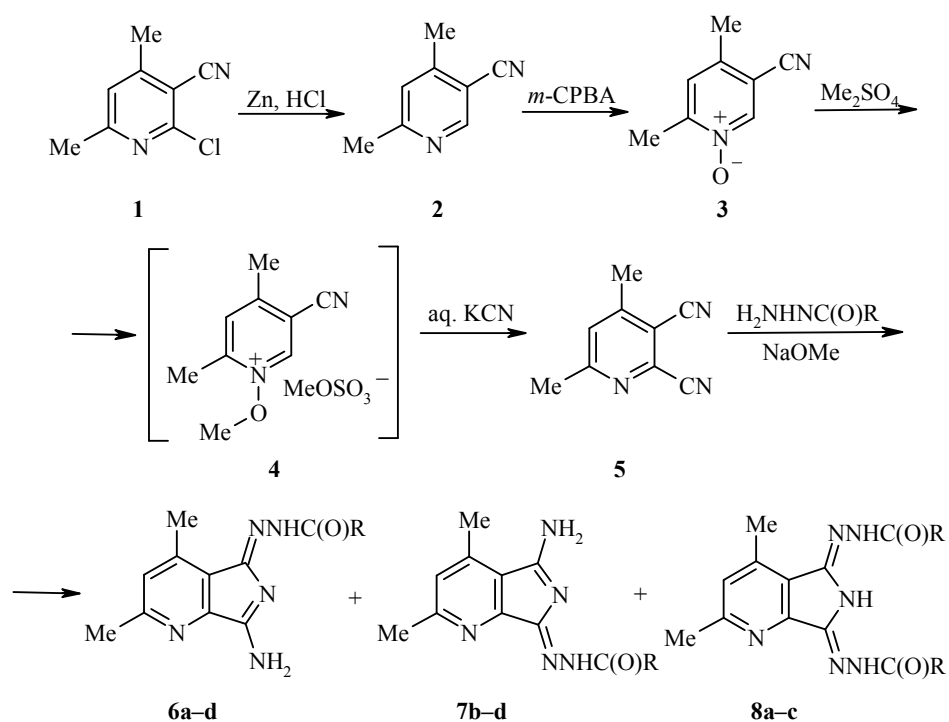
Гетероциклические 1,2-дикарбонитрилы также могут служить удобными исходными блоками в синтезе конденсированных гетероциклов. Анализ литературных данных показал, что реакции 2,3-дицианопиридинов с *N*-нуклеофилами, в частности с аминами, мало изучены [5–7]. При изучении реакций гетероциклизации *N*-ацилгидразинов с фталодинитрилом [8] особое внимание привлекли пиридин-2,3-дикарбонитрилы, а именно, 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрил. С одной стороны, вследствие несимметричности этого соединения, определяемой наличием атома азота в ядре, результат реакции циклизации невозможно однозначно предсказать. С другой стороны, присутствие метильной группы в положении 4 этого дикарбонитрила может влиять на региоселективность процесса. Известно, что в реакции пиридин-2,3-дикарбонитрила с аммиаком или гидразидами кислот образуются несколько продуктов с неустановленной структурой [9].

Метод синтеза 2,3-дицианопиридина, который включает превращение производных пиридин-2,3-дикарбоновой кислоты [10], не может быть использован для получения алкилзамещенных пиридин-2,3-дикарбонитрилов. В одном из подходов к синтезу алкилзамещенных пиридин-2,3-дикарбонитрилов могут быть использованы 2-галогенопиридины, уже содержащие нитрильную группу в положении 3 пиридинового кольца. Введение второй цианогруппы с помощью нуклеофильного замещения

атомов галогена цианид-ионом должно привести к алкилзамещенным пиридин-2,3-дикарбонитрилам. Цианиды металлов (KCN, CuCN) часто с успехом используются для этой цели, образуя нитрилы с хорошими выходами [11, 12]. Альтернативный подход к синтезу дикарбонитрилов заключается в использовании *N*-оксидов пиридина, которые являются весьма активными в реакциях нуклеофильного замещения α - или γ -атомов водорода на цианогруппу используя, например, триметилсилилцианид [13, 14]. Замещение α -атома водорода также можно осуществить последовательным метилированием *N*-оксидов диметилсульфатом или метилиодидом и обработкой полученной соли цианидами щелочных металлов [15, 16].

Изначально для синтеза 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрила (**5**) нами было испробовано прямое цианирование 4,6-диметил-2-хлорпиридин-3-карбонитрила (**1**), полученного из 4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила [17]. Цианирование с помощью CuCN в *N*-метилпирролидоне [11] или в ДМСО в условиях межфазного катализа [18] оказались неэффективными. Также атом брома в 2-бром-4,6-диметилпиридин-3-карбонитриле [19] не удалось напрямую заместить на нитрильную группу при взаимодействии с KCN в ДМФА [12] либо с CuCN [20].

Поэтому мы использовали метод синтеза целевого динитрила **5**, основанный на замещении атома водорода в активированном *N*-оксиде. Для этого 2-хлорпиридин-3-карбонитрил **1** был восстановлен до пиридин-3-карбонитрила **2** [21] и окислен *meta*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) [22] до *N*-оксида **3**.



R = **a** *cyclo*-C₃H₅, **b** 4-FC₆H₄, **c** 4-Py, **d** 4-MeC₆H₄

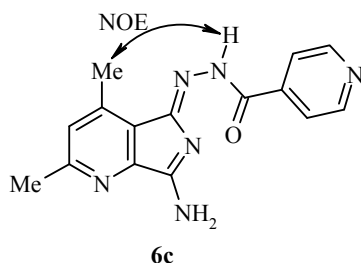
Для проведения дальнейшей стадии цианирования были опробованы два метода. Первоначально *N*-оксид **3** был обработан MeI в соответствии с описанной методикой [23]. Но после обработки реакционной смеси, выделенный бесцветный осадок был идентифицирован с помощью спектроскопии ЯМР ¹H как 4,6-диметилпиридин-3-карбоксамид, который, очевидно, образовался в результате гидролиза исходного соединения. Диметилсульфат оказался более эффективным алкилирующим агентом [16]. В реакции *N*-оксида **3** с диметилсульфатом и последующей обработкой водным раствором KCN был выделен желаемый 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрил (**5**).

Реакцию динитрила **5** с эквивалентным количеством гидразидов, проводили по описанной методике [8]. Анализ смеси сырых продуктов с помощью хромато-масс-спектрометрии показал, что все взятые гидразиды, кроме гидразида циклопропанкарбоновой кислоты, реагируют с динитрилом **5** с образованием смеси структурных изомеров *N'*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)карбогидразидов **6b–d** и *N'*-(5-амино-2,4-диметил-7*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-7-илиден)карбогидразидов **7b–d**. Во всех случаях, кроме реакции с гидразидом *n*-толуиловой кислоты, было также зафиксировано образование дизамещенных продуктов **8a–c**, содержание которых в реакционных смесях составляло 9, 11 и 46% соответственно. К сожалению, отдельно выделить их нам не удалось. Соединения **8a–c** могут образоваться из монозамещенных аддуктов в результате замещения аминогруппы на остаток *N*-ацилгидразина. Можно предположить, что они подобны по своему строению изученным ранее *N,N'*-1*H*-изоиндол-1,3-диилидендикарбогидразидам и существуют в симметричной таутомерной форме. Следует отметить, что продукты дизамещения не удалось также получить и в подобной реакции из фталодинитрила [8]. Однако их можно синтезировать либо из 1,3-замещенных 1*H*-изоиндолов, либо из высокореакционноспособного 1,1,3-трихлоро-1*H*-изоиндола [24], либо из 1-имино-1*H*-изоиндол-3-амин [25].

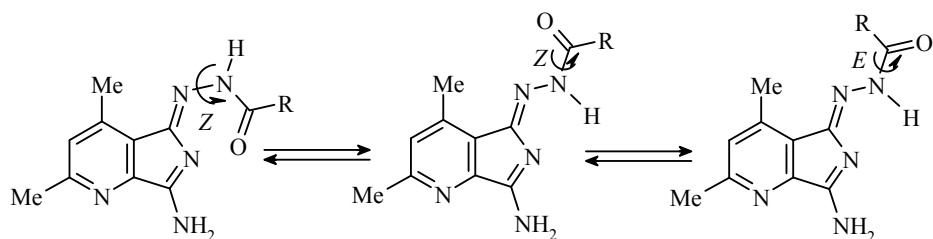
Определенных закономерностей преимущественного образования региоизомеров в реакции динитрила **5** с гидразидами проследить не удалось, поскольку состав смесей продуктов колеблется для одних и тех же условий реакции. При попытке получения дизамещенного продукта **8c** кипячением динитрила **5** с 2,5-кратным избытком гидразида изоникотиновой кислоты образовывалась смесь трех соединений **6c**, **7c**, **8c**, и лишь после кипячения в течение 4 ч было зафиксировано образование моно- и дизамещенного продуктов.

Известно, что атом азота пиридинового ядра в динитриле **5** должен влиять на направление нуклеофильного присоединения по нитрильной группе. Можно предположить, что наиболее вероятной будет первоначальная атака по цианогруппе в положении 2. Такому направлению реакции будет также способствовать метильный заместитель в положении 4 пиридинового ядра, создавая дополнительные пространственные препятствия для атаки по 3-цианогруппе. Однако данные эксперимента NOESY выделенного индивидуального изомера **6c** показали, что в его спектрах ЯМР наблюдается взаимодействие протона аминогруппы гидразонного фрагмента с протонами метильной группы в положении 4 пиридинового кольца. Это свидетельствует в пользу того, что выделенный изомер имеет

структуру *N'*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)-пиридин-4-карбогидразида (**6c**). Этот вывод, вероятно, можно сделать и в отношении других мажорных, выделенных индивидуально соединений, и также отнести их к ряду *N'*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)карбогидразидов **6a** и **6b**.



В гидразонах **6a–c** присутствуют структурные элементы, которые могут быть причиной появления как геометрических (экзоциклическая связь C=N), так и конформационных (амидная связь NH–CO) изомеров. Учитывая, что изученные ранее *N'*-(3-амино-1*H*-изоиндол-1-илиден)карбогидразиды существуют исключительно в форме (*Z*)-изомеров относительно связи C=N [8], а также наличие в соединениях **6a–c** метильной группы в положении 4, создающей пространственные препятствия, можно предположить, что они также являются (*Z*)-изомерами. Присутствие конформационно лабильного фрагмента =N–NH–CO– может стать причиной проявления амидной изомерии, как это наблюдалось ранее для производных *N'*-(3-амино-1*H*-изоиндол-1-илиден)карбогидразидов [8]. На основании этих данных можно допустить, что в растворе равновесной смеси конформеров, образующихся за счет вращения как относительно связи N–N, так и N–C(O), наиболее вероятными будут следующие формы ((*Z*)-**6a–c**):



Приведенные формы амидных конформеров выбраны из числа возможных, изученных ранее [8] изоиндольных аналогов. Существование первой формы необходимо допустить, поскольку наблюдается ЯЭО между сигналами протонов 4-CH₃ группы и гидразидного NH. Две другие формы, образующиеся из предыдущей, в результате вращения относительно связи N–N, наиболее вероятны, поскольку ранее нами было показано, что как в твердом состоянии, так и в растворе изоиндольные аналоги существуют преимущественно в виде (*Z*)-амидного конформера.

Действительно, в спектре ЯМР ^1H раствора циклопропильного производного **6a** присутствует два набора всех протонных сигналов, в частности NH-протонов гидразонного фрагмента, которые проявляются в виде довольно узких синглетов в почти одинаковых соотношениях. На основании данных, приведенных в работах [8, 26], более интенсивный сигнал гидразонного NH-протона, который имеет *син*-расположение относительно карбонильного атома кислорода ((*E*)-изомер), смещен в сильное поле по сравнению с соответствующим сигналом (*Z*)-изомера.

Поскольку для ароматических карбогидразидов ряда изоиндола преимущественной является (*Z*)-форма, можно предположить, что для карбогидразида **6c** также преобладает (*Z*)-конформер с небольшой (10%) примесью (*E*)-формы. Об этом также свидетельствует один набор сигналов в его спектре ЯМР ^1H с незначительным дополнительным набором сигналов ароматических протонов. В то же время, в отличие от изоиндольного аналога, для 4-фторфенильного производного **6b** в спектре ЯМР ^1H наблюдается присутствие второго (*E*)-конформера (примерно 25%), о чем свидетельствует появление дополнительных сигналов метильных и ароматических протонов. При этом присутствует сильно уширенный сигнал только одного гидразидного протона, а сигнал другого амидного изомера, вероятно, не наблюдается за счет обменных процессов. В спектре ЯМР ^{19}F соединения **6b** также наблюдается лишь один сигнал.

Таким образом, 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрил может быть эффективно получен из 4,6-диметил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбонитрила с общим выходом 35%. Ключевой стадией этого превращения является нуклеофильное замещение атома водорода на цианогруппу в *O*-метилированном *N*-оксиде 4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила. Реакция 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрила с *N*-ацилгидразидами проходит с образованием *N*-(7-амино-2,4-диметил-5*H*-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)карбогидразидов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры получены на приборе Perkin Elmer Spectrum BX FTIR в таблетках KBr. Спектры ЯМР ^1H соединений **3**, **5** и **6a-c** и ЯМР ^{13}C соединений **3** и **5** получены на спектрометре Bruker Avance 500 (500 и 125 MHz соответственно) в растворе CDCl_3 при 20 °C, внутренний стандарт TMS. Спектр ЯМР ^{19}F соединения **6b** записан на спектрометре Mercury (Varian) 400 (376 MHz) в растворе DMCO-d_6 при 20 °C, внутренний стандарт C_6F_6 (δ -164.9). GC/MS анализ проведен на приборе Hewlett Packard HP GC/MS 5890/5972 (EI, 70 эВ); LC/MS – на хроматографе Agilent 1100 Series с диодно-матричным детектором и масс-селективным детектором Agilent LC/MSD SL. Параметры анализа: колонка Zorbax SB-C18, 1.8 мкм, 4.6×15 мм; растворители: А – ацетонитрил–вода, 0.1% трифторуксусной кислоты; В – вода, 0.1% трифторуксусной кислоты, градиентный режим. Метод ионизации – химическая ионизация при атмосферном давлении (APCI). Температуры плавления определяли на приборе Voetius microscope hot stage. ТСХ анализы проводили на пластинках Merck TLC plastic sheets F_{254} .

Коммерчески доступные исходные реагенты и растворители были использованы без дополнительной очистки.

4,6-Диметил-2-хлорпиридин-3-карбонитрил (**1**) был получен по методу [17], 4,6-диметилпиридин-3-карбонитрил (**2**) был получен восстановлением Zn в конц. HCl с выходом 68%; т. пл. 54 °С (лит. т. пл. 56–57 °С [21]).

N-Оксид 4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила (3) получают по методу [22]. К раствору 2.7 г (20 ммоль) 4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила (**2**) в сухом EtOAc добавляют 3.88 г (22 ммоль) *m*-хлорпербензойной кислоты. После перемешивания в течение 1 ч растворитель упаривают при пониженном давлении, твердый остаток растворяют в 30 мл водного раствора 4.15 г (30 ммоль) K₂CO₃, после чего экстрагируют 3×50 мл CH₂Cl₂. Органический слой высушивают с Na₂SO₄, упаривают и получают продукт **3** в виде бесцветного порошка. Выход 2.7 г (90%); т. пл. 128 °С (127–128 °С [27]). ИК спектр, ν , см⁻¹: 3030, 2235 (C≡N), 1622. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.38 (3H, с, CH₃); 2.41 (3H, с, CH₃); 7.60 (1H, с, CH); 8.82 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 17.8; 19.0; 110.4; 114.8; 128.5; 138.4; 141.2; 153.0. Масс-спектр, *m/z*: 149 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 64.85; H 5.44; N 18.91. C₈H₈N₂O. Найдено, %: C 64.68; H 5.42; N 18.82.

4,6-Диметилпиридин-2,3-дикарбонитрил (5). К 2.7 г (18 ммоль) *N*-оксида 4,6-диметилпиридин-3-карбонитрила (**3**) прибавляют в атмосфере аргона при 0 °С 2.5 г (20 ммоль) свежеперегнанного диметилсульфата. Реакционную смесь перемешивают 2 ч нагревая на масляной бане при 90 °С. При охлаждении из раствора выпадает осадок метилсульфата *N*-метоксипиридиния **4**, который растворяют в 20 мл воды. К полученному раствору в атмосфере аргона прибавляют по каплям водный раствор 3.9 г (60 ммоль) KCN. При этом сразу образуется коричневый осадок соединения **5**, который отфильтровывают, промывают водой, высушивают и кристаллизуют. Выход 2.0 г (70%), бледно-желтые кристаллы; т. пл. 75 °С (гептан). Проведение реакции на воздухе приводит к снижению выхода продукта. Полученный продукт **5** был идентифицирован с помощью LC/MS в виде моноамида (*m/z*: 176 [M+H]⁺, чистота >98.85%), который, очевидно, образовался в результате гидролиза одной из нитрильных групп на подвижной фазе хроматографической системы.

ИК спектр, ν , см⁻¹: 2229 (C≡N), 1591 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 2.59 (3H, с, CH₃); 2.64 (3H, с, CH₃); 7.39 (1H, с, H-3). Спектр ЯМР ¹³C, δ , м. д.: 20.3; 24.6; 112.5; 113.3; 114.6; 127.6; 136.1; 152.2; 163.8. Масс-спектр, *m/z*: 157. Вычислено, %: C 68.78; H 4.49; N 26.74. C₉H₇N₃. Найдено, %: C 68.47; H 4.51; N 27.15.

Получение N'-(7-амино-2,4-диметил-5H-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)-карбогидразидов 6a–c (общая методика). В абсолютном метаноле растворяют отдельно 0.39 г (2.5 ммоль) 4,6-диметилпиридин-2,3-дикарбонитрила (**5**), 2.5 ммоль соответствующего гидразида карбоновой кислоты и 0.023 г (1 ммоль) металлического натрия. Растворы объединяют и кипятят 4 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом и хроматографируют либо кристаллизуют.

N'-(7-Амино-2,4-диметил-5H-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)циклопропанкарбогидразид (6a) был выделен из сырой смеси продуктов (LC/MS: 69% **6a**, время удерживания RT = 0.620, и 11% **7a**, RT = 0.939) с помощью препаративной колоночной хроматографии (Kieselgel 60, градиент ацетонитрил–метанол). Выход 0.47 г (72%), бледно-желтые кристаллы, т. пл. 250 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 3337, 3206 (NH₂), 1663 (C=O), 1607 (C=N), 1504. Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д.: 0.76–0.93 (4H, м, 2CH₂); 1.96 и 2.69 (1H, два м, CH); 2.58 (6H, два с, 2CH₃); 7.11 и 7.12 (1H, два с, H-3); 7.55 и 8.59 (2H, два уш. с, NH₂); 9.52 (0.56H, с) и 10.55 (0.44H, с, (*E*)- и (*Z*)-N=NH–CO). Масс-спектр, *m/z*: 258 [M+H]⁺. Вычислено, %: C 60.69; H 5.88; N 27.22. C₁₃H₁₅N₅O. Найдено, %: C 60.98; H 5.82; N 27.60.

N'-(7-Амино-2,4-диметил-5H-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)-4-фторбензогидразид (6b) был выделен из сырой смеси продуктов (LC/MS: 90% **6b**, RT = 0.864, и 5% **7b**, RT = 0.942) перекристаллизацией из ДМФА. Выход 0.4 г

(52%), бледно-желтые кристаллы; т. пл. 287 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3357, 3188 (NH_2), 1663 ($\text{C}=\text{O}$), 1607 ($\text{C}=\text{N}$), 1520, 1490. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.56, 2.60, 2.63, 2.66 (6H, все с, 2CH_3); 7.14 и 7.34 (1H, два с, H-3); 7.37 и 7.42 (2H, два м, H-3'); 7.96 и 8.04 (2H, два м, H-2'); 10.42 (1H, уш. с, $\text{N}=\text{NH}-\text{CO}$). Спектр ЯМР ^{19}F , δ , м. д.: -107.82 (с). Масс-спектр, m/z : 312 $[\text{M}+\text{H}]^+$. Вычислено, %: С 61.73; Н 4.53; N 22.50. $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{FN}_5\text{O}$. Найдено, %: С 62.08; Н 4.62; N 22.80.

N'-(7-амино-2,4-диметил-5H-пирроло[3,4-*b*]пиридин-5-илиден)пиридин-4-карбогидразид (**6c**) был выделен из сырой смеси продуктов (LC/MS: 53% **6c**, RT = 1.438, и 46% **8c**, RT = 1.632) методом препаративной ТСХ (элюент – метанол). Выход 0.5 г (68%), бледно-желтые кристаллы; т. пл. 189 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3541 (NH), 3336, 3210 (NH_2), 1672, 1655 ($\text{C}=\text{O}$), 1615 ($\text{C}=\text{N}$), 1544, 1514, 1483. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 2.58 и 2.65 (6H, два с, 2CH_3); 7.19 и 7.28 (1H, два с, H-3); 7.76 и 7.85 (2H, два д, $^3J = 4.5$, H-2'); 8.54 (2H, уш. с, NH_2); 8.73, 8.77 (2H, два д, $^3J = 4.5$, H-3'); 10.87 (1H, уш. с, $\text{N}=\text{NH}-\text{CO}$). Масс-спектр, m/z : 295 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, VCH, New York, NY, USA, 1989, 1993, 1996.
2. N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1998.
3. R. Hirohashi, K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, *Phthalocyanines as Functional Dyes*, ICP, Tokyo, Japan, 2004.
4. A. E. O'Connor, W. M. Gallagher, A. T. Byrne, *Photochem. Photobiol.*, **85**, 1053 (2009).
5. М. А. Куликов, Ю. Г. Воробьев, Г. Р. Березина, В. А. Степаненко, *ЖОХ*, **74**, 1031 (2004).
6. М. Ю. Корнилов, В. П. Маковецкий, *Укр. хим. журн.*, **40**, 879 (1974).
7. V. Skala, J. Kuthan, J. Dedina, J. Schraml, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **3**, 834 (1974).
8. O. V. Hordiyenko, A. V. Bitseva, M. Yu. Kornilov, N. Brosse, A. Hocquet, B. Jamart-Grégoire, O. V. Shishkin, R. I. Zubatyuk, *Eur. J. Org. Chem.*, **12**, 2833 (2006).
9. W. Wolf, H. Vollmann, DE Pat. Appl. 1956941845; *Chem. Abstr.*, **53**, 34855 (1959).
10. L. I. M. Spiessens, M. J. O. Anteunis, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **89**, 205 (1980).
11. N. L. Colbry, E. F. Elslager, L. M. Werbel, *J. Heterocycl. Chem.*, **21**, 1521 (1984).
12. А. М. Шестопапов, В. К. Промоненков, Ю. А. Шаранин, Л. А. Родиновская, С. Ю. Шаранин, *ЖОХ*, **22**, 1517 (1984).
13. H. Vorbrüggen, K. Krolkiewicz, *Synthesis*, **4**, 316 (1983).
14. W. K. Fife, *Heterocycles*, **22**, 93 (1984).
15. W. E. Feely, G. Evanega, E. M. Beavers, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **5**, 269 (1973).
16. G. Chelucci, M. A. Cabras, A. Saba, *J. Heterocycl. Chem.*, **31**, 1289 (1994).
17. J. D. Sculley, C. S. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3400 (1953).
18. H. Heckmann, H. J. Metz, Pat. Appl. WO2004108836; *Chem. Abstr.*, **142**, 58224 (2005).
19. J. B. Paine III, *J. Heterocycl. Chem.*, **24**, 351 (1987).
20. Л. И. Соловьева, С. А. Михаленко, Е. В. Черных, Е. А. Лукьянец, *ЖОХ*, **52**, 90 (1982).
21. M. Proštenik, I. Butula, *Chem. Ber.*, **110**, 2106 (1977).

22. H. Nagano, Y. Nawata, M. Namana, *Chem. Pharm. Bull.*, **35**, 4068 (1987).
23. S. Hibino, E. Sugino, *J. Heterocycl. Chem.*, **27**, 1751 (1990).
24. O. V. Hordiyenko, I. V. Rudenko, A. V. Biitseva, A. V. Turov, A. Arrault, N. Brosse, O. Fabre, B. Jamart-Grégoire, R. I. Zubatyuk, O. V. Shishkin, *Tetrahedron*, **65**, 6218 (2009).
25. P. Dydio, T. Zielin'ski, J. Jurczak, *J. Org. Chem.*, **74**, 1525 (2009).
26. P. Bouchet, J. Elguero, R. Lacquier, J.-M. Pereillo, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **6**, 2264 (1972).
27. X.-F. Duan, Z.-Q. Ma, F. Zhang, Z.-B. Zhang, *J. Org. Chem.*, **74**, 939 (2009).

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Поступило 22.04.2011
ул. Владимирская, 64, Киев 01601, Украина
e-mail: ov_hordiyenko@univ.kiev.ua
