

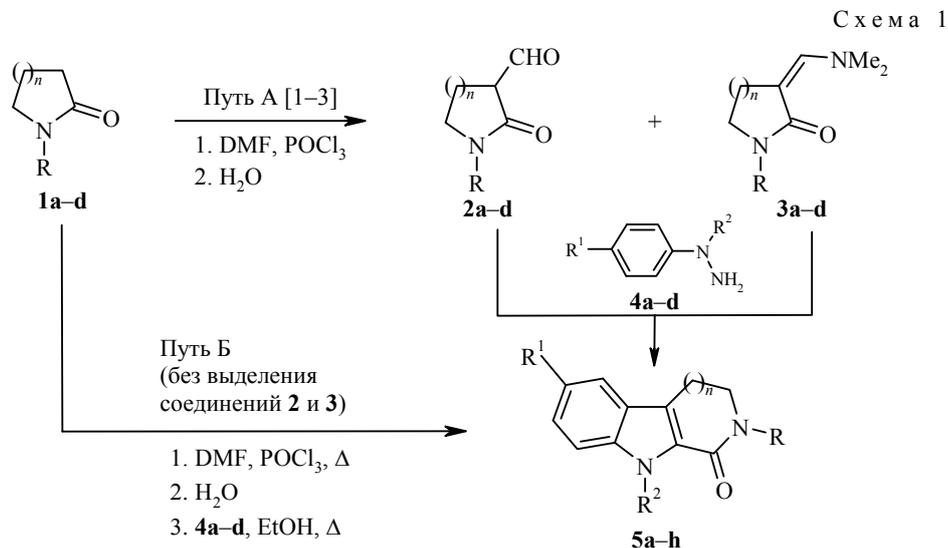
Г. П. Токмаков^{1*}

**УСОВЕРШЕНСТВОВАННЫЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ
β-КАРБОЛИНА, АЗЕПИНО- И АЗОЦИНО[3,4-*b*]ИНДОЛОВ
ИЗ ЛАКТАМОВ**

Формилированием по Вильсмайеру бутиролактама, *N*-метилбутиролактама, *N*-метилвалеролактама и *N*-метилкапролактама с последующим действием арилгидразинов синтезированы 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-β-карболин-1-оны, 3,4,5,10-тетрагидроазепино[3,4-*b*]индол-1(2*H*)-оны и 2,3,4,5,6,11-гексагидро-1*H*-азоцино[3,4-*b*]индол-1-оны. Показано, что синтезы можно проводить в одnoreакторном режиме без выделения промежуточных α-формиллактамов.

Ключевые слова: азепино[3,4-*b*]индолы, азоцино[3,4-*b*]индолы, арилгидразины, β-карболины, лактамы, перегруппировки, реакция Вильсмайера, реакция Фишера.

В серии предыдущих работ [1–3] мы описали реакцию Фишера, в которой в качестве карбонильного компонента были использованы полученные из лактамов **1** α-формиллактамы **2** либо их енамины **3**. В результате реакции, в зависимости от размера кольца исходных лактамов **1**, образовывались 2,3,4,9-тетрагидро-1*H*-β-карболин-1-оны **5** ($n = 1$), 3,4,5,10-тетрагидроазепино[3,4-*b*]индол-1(2*H*)-оны **5** ($n = 2$) или 2,3,4,5,6,11-гексагидро-1*H*-азоцино[3,4-*b*]индол-1-оны **5** ($n = 3$) с выходами до 80% (схема 1, путь А).

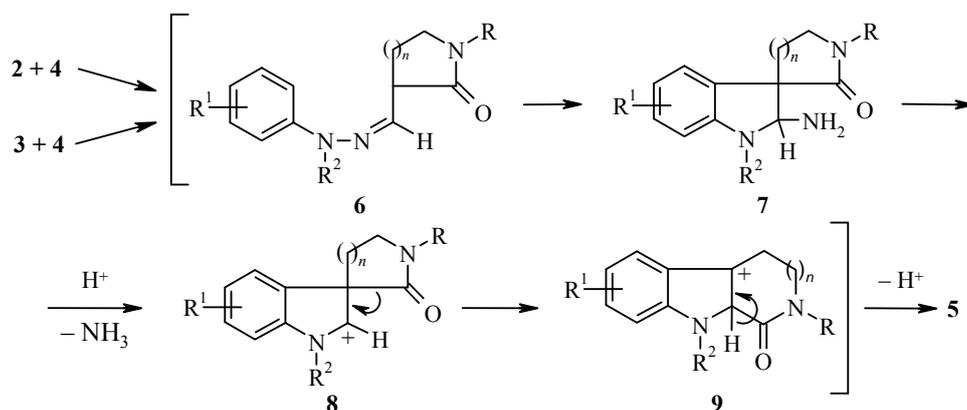


1a, b, 5a–c $n = 1$; **1c, 5d–f** $n = 2$; **1d, 5g, h** $n = 3$; **1a, 5a** $R = H$; **1b–d, 5b–h** $R = Me$;
4a, c, d, 5a–d, f–h $R^1 = H$; **4b, 5e** $R^1 = Me$; **4a, b, 5b, d, e, g** $R^2 = H$; **4c, 5c** $R^2 = Ph$; **4d, 5a, f, h** $R^2 = CH_2Ph$

Предполагаемый механизм этой реакции [1] включает две последовательно идущие внутримолекулярные перегруппировки: реакцию Фишера и перегруппировку с расширением лактамного цикла. На первой стадии процесса при взаимодействии альдегида **2** или енамина **3** с арилгидразином **4**

образуется гидразон **6**, который далее в кислой среде циклизуется по Фишеру в спироиндолин **7**. После протонирования аминогруппы спироиндолина **7** происходит отщепление молекулы аммиака с образованием катиона **8**. Последний претерпевает перегруппировку с расширением лактамного кольца, образуя катион **9**, который стабилизируется выбросом протона, превращаясь в трициклическое соединение **5** (схема 2).

Схема 2



Гетероциклы **5** и особенно β -карболины постоянно находятся в центре внимания исследователей, поскольку обладают широким спектром биологической активности [4–6], а также являются важными исходными соединениями в дальнейшей модификации индольных молекул. Так, β -карболины **5** ($n = 1$) используют для получения различным образом замещённых триптаминам [7], а также известного лекарственного препарата инказана [8].

В литературе описано достаточно много методов синтеза β -карболинов **5** ($n = 1$). Эти методы, как правило, сложные, основанные на использовании дорогих или труднодоступных исходных соединений. Наиболее известен и часто применяется метод Абрамовича–Шапиро [9] – циклизация по Фишеру 3-арилгидразонов пиперидин-2,3-диона, которые получают взаимодействием арилдiazониевых солей с 2-оксопиперидин-3-карбоксилатами по реакции Яппа–Клингеманна. Азепиноиндолы **5** ($n = 2$) также были получены реакцией Фишера из енаминов α -оксокапролактама [10]. Азоциноиндолы **5** ($n = 3$) не были известны до наших исследований.

Целью данной работы было упрощение синтеза соединений **5** за счёт исключения трудоёмкого процесса выделения промежуточных альдегидов **2** и енаминов **3**. Для синтеза исходных альдегидов **2** и их енаминов **3** мы разработали метод формилирования лактамов **1** по реакции Вильсмайера действием ДМФА и $POCl_3$ [2, 11]. В литературе описано несколько синтезов α -формиллактамов, основанных на конденсации Кляйзена N -замещённых лактамов с этилформиатом под действием металлического калия. Эти синтезы сложные и дают низкие выходы альдегидов: 3.6% [12], 15% [13] из N -метилбутиролактама и 23% [14] из N -метилвалеролактама. Наш метод формилирования по Вильсмайеру давал существенно более высокие выходы формиллактамов (38–64%) и, кроме того, давал возможность получать N -незамещённые формиллактамы [2]. Однако в экспериментальном отношении наш метод был всё-таки достаточно сложен. После проведения реакции Вильсмайера и гидролиза реакционных смесей следовала трудоёмкая

процедура выделения соединений **2** и **3** из водных растворов. Ввиду хорошей растворимости их в воде приходилось прибегать к высаливанию, многократной экстракции и наконец следовала перегонка в вакууме. К недостаткам метода можно также отнести то, что часто получались смеси альдегидов **2** и енаминов **3**.

Мы предположили, что процедуру выделения соединений **2** и **3** можно исключить и в реакцию с арилгидразинами **4** можно непосредственно вводить водные растворы альдегидов **2** и/или енаминов **3**, получаемые гидролизом реакционных смесей после формилирования лактамов **1** (схема 1, путь Б). Мы полагали, что не вступившие в реакцию исходные лактамы **1** и ДМФА не будут препятствовать образованию арилгидразонов и протеканию дальнейших перегруппировок, а также выделению продуктов. Одновременно неорганические продукты гидролиза HCl и H₃PO₄ будут являться катализаторами реакции Фишера.

После завершения реакции формилирования лактамов **1** растворитель (бензол) тщательно упаривали в вакууме для получения в дальнейшем гомогенного водного раствора. Остаток подвергали гидролизу холодной водой или льдом. Полученный водный раствор (или его аликвотную долю) вводили в реакцию с арилгидразинами **4**. В результате реакции действительно были получены гетероциклы **5**, причём выходы этих соединений из лактамов **1a–d** оказались сравнимыми с выходами из чистых альдегидов **2** и енаминов **3** [1–3]. Таким образом, путь Б (без выделения соединений **2** и **3**) оказался даже эффективнее, чем путь А.

В дальнейшем выяснилось, что кислые водные растворы *N*-замещённых α -формиллактамов **2b–d** достаточно устойчивы при хранении в холодильнике и их можно использовать по крайней мере через неделю без заметного снижения выхода гетероциклов **5**. Следует отметить, что и аддукты, полученные в реакции Вильсмайера из лактама, ДМФА и POCl₃, тоже оказались очень стабильными. Например, такой аддукт из лактама **1c** (после удаления бензола) хранился в холодильнике в герметичной таре более года. После растворения его в воде и введения в реакцию с арилгидразинами **4a, d** были получены азепиноиндолы **5d, f** практически с такими же выходами, что и из свежеполученного аддукта. Таким образом, эти аддукты, на наш взгляд, могут служить удобными синтетическими эквивалентами альдегидов **2**.

Строение полученных соединений **5a–h** доказано данными спектров ЯМР ¹H и ¹³C. Отнесение сигналов выполнено с помощью экспериментов COSY, DEPT и HMQC. Кроме того, была подтверждена идентичность соединений **5a–h** с образцами соединений, полученных ранее [1–3]: отсутствие депрессии температур плавления смешанных проб, одинаковое хроматографическое поведение и идентичность ИК спектров.

Как отмечалось и ранее [3], вид спектра ЯМР ¹H 11-бензилзамещённого азопиноиндола **5h** отличается от остальных тем, что протоны групп CH₂ в нём проявляются как неэквивалентные. Следует подчеркнуть, что такого не наблюдается ни для 11-незамещённого азопиноиндола **5g**, ни для 10-бензилзамещённого азепиноиндола **5f**. Это говорит о том, что бензильная группа и 8-членное лактамное кольцо испытывают взаимные пространственные препятствия, мешающие свободному вращению бензильной группы и/или свободной конверсии лактамного кольца. Подтверждением этому является коалесценция двух дублетов бензильных протонов в синглет при записи спектра при повышенной температуре [3].

Таким образом, исключив трудоёмкую стадию выделения α -формиллактамов, образующихся при формилировании лактамов по Вильсмайеру, нам удалось значительно упростить синтез производных β -карболина, азепино- и азоцино[3,4-*b*]индолов. Практически без снижения эффективности синтез этих соединений превращён в одnoreакторный процесс, использующий коммерчески доступные и дешёвые лактамы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записаны на фурье-спектрометре Perkin Elmer Spectrum 400 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III 500 (500 и 125 МГц соответственно) в CDCl_3 , внутренний стандарт – остаточные сигналы протонов растворителя (7.28 м. д. для ядер ^1H и 76.50 м. д. для ядер ^{13}C). Температуры плавления определены в стеклянных капиллярах в электронагреваемом блоке. Хроматографирование проведено на пластинах Silufol UV-254 в системе бензол–ацетон, 6:1, проявление УФ светом или парами иода.

N-Метилвалеролактam (**1c**) [15] и *N*-метилкапролактam (**1d**) [16] получены по описанным в литературе методикам. Гидрохлориды *n*-толилгидразина (**4b**) (Реахим), 1,1-дифенилгидразина (**4c**) (Aldrich), 1-бензил-1-фенилгидразина (**4d**) (Харьковский завод химреактивов), бутиролактam (**1a**) (Merck) и POCl_3 (Fluka) использовали без дополнительной очистки. *N*-Метилбутиролактam (**1b**) (Ferak) очищали перегонкой в вакууме. Гидрохлорид фенилгидразина (**4a**) (Шосткинский завод химреактивов) очищали по методу [17].

Синтез соединений 5a–h (общая методика). К раствору 65 ммоль POCl_3 в 10 мл сухого бензола при перемешивании и охлаждении на водяной бане добавляют по каплям в течение 10–15 мин раствор 15 ммоль лактама **1a** или 30 ммоль свежеперегнанного лактама **1b–d** и 33 ммоль абс. ДМФА в 8 мл сухого бензола. Реакционная смесь желтеет и образует два слоя. Далее реакционную смесь кипятят при перемешивании в течение 5.5 ч на водяной бане в колбе с обратным холодильником, защищая от влаги воздуха, и оставляют на ночь. Колбу с реакционной смесью переносят на роторный испаритель, отгоняют бензол и избыток POCl_3 при 80 °С в течение 1 ч и охлаждают. К остатку при охлаждении осторожно, не допуская сильного разогревания, добавляют 15 мл холодной воды (лактамы **1b–d**) или льда (лактамы **1a**) перемешивают до образования раствора и оставляют на 1–1.5 ч. Полученный раствор смешивают с раствором либо суспензией 15 ммоль (лактамы **1a**) или 30 ммоль (лактамы **1b–d**) гидрохлорида арилгидразина **4a–d** в 50 мл этанола, кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 2 ч и охлаждают в холодильнике. Выпавший осадок соединений **5a–g** фильтруют, промывают 50% этанолом, водой, сушат на воздухе и перекристаллизовывают из этанола. Для выделения продукта **5h** реакционную смесь упаривают в вакууме, к остатку добавляют бензол и воду, встряхивают, бензольный слой отделяют, промывают 10% HCl , водой, сушат над MgSO_4 , бензол упаривают. К остатку добавляют 30 мл эфира, нерастворившийся дебензилированный побочный продукт **5g** отфильтровывают, промывают эфиром. Эфирный раствор упаривают, остаток кристаллизуют из смеси гексан–циклогексан, 1:1.

9-Бензил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*- β -карболин-1-он (5a). Выход 38%, бесцветные пластинки, т. пл. 182–184 °С (выход 82%, т. пл. 183–184 °С (2-PrOH) [2]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.11 (2H, т, *J* = 6.9, 4- CH_2); 3.69 (2H, т, д, *J* = 6.9, *J* = 1.9, 3- CH_2); 5.70 (1H, уш. с, NH); 5.93 (2H, с, PhCH_2); 7.16–7.23 (4H, м, H-6, H-2,4,6 Ph); 7.27 (2H, т, *J* = 7.2, H-3,5 Ph); 7.31 (1H, т, *J* = 7.9, H-7); 7.38 (1H, д, *J* = 7.9, H-8); 7.64 (1H, д, *J* = 8.0, H-5). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 20.7 (C-4); 41.3 (C-3); 47.3 (PhCH_2); 110.5 (C-8); 119.8, 119.9 (C-4a,5,6); 124.0 (C-4b(9a)); 124.6 (C-7); 124.9 (C-9a(4b)); 126.3 (C-2,6 Ph); 126.6 (C-4 Ph); 127.9 (C-3,5 Ph); 137.9, 138.2 (C-8a, C-1 Ph); 162.6 (C=O).

2-Метил-2,3,4,9-тетрагидро-1*H*- β -карболин-1-он (5b). Выход 61%, т. пл. 233–235 °С (выход 60%, т. пл. 234 °С (2-PrOH) [1]). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (*J*, Гц): 3.10

(2H, т, $J = 7.1$, 4-CH₂); 3.21 (3H, с, CH₃); 3.73 (2H, т, $J = 7.1$, 3-CH₂); 7.15 (1H, т, $J = 7.9$, H-6); 7.31 (1H, т, $J = 7.9$, H-7); 7.52 (1H, д, $J = 7.9$, H-8); 7.59 (1H, д, $J = 7.9$, H-5); 10.25 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.1 (C-4); 33.6 (CH₃); 49.7 (C-3); 112.1 (C-8); 117.3 (C-4a); 119.5 (C-5,6); 124.0 (C-7); 124.8, 126.6 (C-4b,9a); 137.1 (C-8a); 161.5 (C=O).

2-Метил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидро-1H-β-карболин-1-он (5c). Выход 59%, бесцветные пластинки, т. пл. 158–159 °С (выход 62%, т. пл. 160 °С (MeOH) [1]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 3.10 (3H, с, CH₃); 3.17 (2H, т, $J = 7.0$, 4-CH₂); 3.76 (2H, т, $J = 7.0$, 3-CH₂); 7.21 (1H, д, $J = 7.9$, H-8); 7.23 (1H, т, $J = 7.9$, H-6); 7.30 (1H, т, $J = 7.9$, H-7); 7.43 (2H, д, $J = 7.5$, H-2,6 Ph); 7.47 (1H, т, $J = 7.5$, H-4 Ph); 7.54 (2H, т, $J = 7.5$, H-3,5 Ph); 7.67 (1H, д, $J = 7.9$, H-5). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 20.3 (C-4); 33.7 (CH₃); 49.1 (C-3); 111.1 (C-8); 119.5 (C-5); 119.6 (C-4a); 120.2 (C-6); 124.0 (C-4b(9a)); 124.6 (C-7); 126.9 (C-9a(4b)); 127.2 (C-4 Ph); 127.4 (C-2,6 Ph); 128.3 (C-3,5 Ph); 138.0, 139.6 (C-8a, C-1 Ph); 160.3 (C=O).

2-Метил-3,4,5,10-тетрагидроазепино[3,4-*b*]индол-1(2H)-он (5d). Выход 56%, т. пл. 237–239 °С (выход 55%, т. пл. 238 °С (2-PrOH) [3]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.22–2.26 (2H, м, 4-CH₂); 3.11 (2H, т, $J = 6.6$, 5-CH₂); 3.26 (3H, с, CH₃); 3.60–3.62 (2H, м, 3-CH₂); 7.14 (1H, т, $J = 7.8$, H-7); 7.32 (1H, т, $J = 7.8$, H-8); 7.42 (1H, д, $J = 7.8$, H-9); 7.61 (1H, д, $J = 7.8$, H-6); 9.19 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 24.7 (C-5); 25.9 (C-4); 36.7 (CH₃); 50.6 (C-3); 111.1 (C-9); 116.9 (C-5a); 119.1 (C-7); 119.6 (C-6); 124.2 (C-8); 127.0, 127.6 (C-5b,10a); 135.0 (C-9a); 163.0 (C=O).

2,7-Диметил-3,4,5,10-тетрагидроазепино[3,4-*b*]индол-1(2H)-он (5e). Выход 73%, т. пл. 231–232 °С (выход 76%, т. пл. 232 °С (2-PrOH) [3]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.19–2.25 (2H, м, 4-CH₂); 2.48 (3H, с, 7-CH₃); 3.07 (2H, т, $J = 6.6$, 5-CH₂); 3.25 (3H, с, NCH₃); 3.58–3.60 (2H, м, 3-CH₂); 7.15 (1H, д, $J = 8.4$, H-8); 7.32 (1H, д, $J = 8.4$, H-9); 7.38 (1H, с, H-6); 9.25 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.0 (7-CH₃); 24.7 (C-5); 25.9 (C-4); 36.7 (NCH₃); 50.6 (C-3); 110.8 (C-9); 116.4 (C-5a); 119.0 (C-6); 126.1 (C-8); 127.0, 127.8 (C-5b,10a); 128.3 (C-7); 133.3 (C-9a); 163.0 (C=O).

10-Бензил-2-метил-3,4,5,10-тетрагидроазепино[3,4-*b*]индол-1(2H)-он (5f). Выход 60%, т. пл. 137–138 °С (выход 57% и 70%, т. пл. 139 °С (2-PrOH) [3]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 2.16–2.22 (2H, м, 4-CH₂); 3.06 (2H, т, $J = 7.5$, 5-CH₂); 3.17 (3H, с, NCH₃); 3.39–3.41 (2H, м, 3-CH₂); 5.74 (2H, с, PhCH₂); 7.08 (2H, д, $J = 7.3$, H-2,6 Ph); 7.16 (1H, т, $J = 7.8$, H-7); 7.19 (1H, т, $J = 7.3$, H-4 Ph); 7.24 (2H, т, $J = 7.3$, H-3,5 Ph); 7.27 (1H, т, $J = 7.8$, H-8); 7.33 (1H, д, $J = 7.8$, H-9); 7.65 (1H, д, $J = 7.8$, H-6). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 19.9 (C-5); 27.6 (C-4); 34.2 (CH₃); 47.2 (PhCH₂); 49.0 (C-3); 110.1 (C-9); 117.4 (C-5a); 119.0, 119.3 (C-6,7); 123.7 (C-8); 125.8 (C-5b(10a)); 126.0 (C-2,6 Ph); 126.4 (C-4 Ph); 127.9 (C-3,5 Ph); 128.8 (C-10a(5b)); 137.6, 138.3 (C-8a, C-1 Ph); 164.7 (C=O).

2-Метил-2,3,4,5,6,11-гексагидро-1H-азоцино[3,4-*b*]индол-1-он (5g). Реакционную смесь разбавляют в 2 раза водой и оставляют в холодильнике на ночь. Выход 11%, т. пл. 208–210 °С (выход 10%, т. пл. 210 °С (PhH) [3]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.87–1.91 (2H, м, 4-CH₂); 2.01–2.05 (2H, м, 5-CH₂); 3.03–3.05 (2H, м, 6-CH₂); 3.16 (3H, с, CH₃); 3.70–3.72 (2H, м, 3-CH₂); 7.14 (1H, т, $J = 7.8$, H-8); 7.28 (1H, т, $J = 7.8$, H-9); 7.39 (1H, д, $J = 7.8$, H-10); 7.58 (1H, д, $J = 7.8$, H-7); 9.00 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.2 (C-5); 24.2 (C-6); 27.1 (C-4); 32.9 (CH₃); 48.6 (C-3); 110.9 (C-10); 117.9 (C-6a); 119.1, 119.2 (C-7,8); 123.7 (C-9); 125.7, 127.6 (C-6b,11a); 134.9 (C-10a); 164.7 (C=O).

11-Бензил-2-метил-2,3,4,5,6,11-гексагидро-1H-азоцино[3,4-*b*]индол-1-он (5h). Выход 43%, бесцветные призмы, т. пл. 78–79 °С (выход 45%, т. пл. 78 °С (петролейный эфир – циклогексан) [3]). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J , Гц): 1.61–1.70 (1H, м, 4-CH₂H_B); 1.70–1.82 (1H, м, 5-CH₂H_B); 1.90–2.09 (2H, м, 4-CH₂H_B, 5-CH₂H_B); 2.92–3.05 (3H, м, 3-CH₂H_B, 6-CH₂); 3.06 (3H, с, CH₃); 3.71–3.82 (1H, м, 3-CH₂H_B); 5.47 (1H, д, $J = 15.9$) и 5.65 (1H, д, $J = 15.9$, PhCH₂); 7.10 (2H, д, $J = 7.4$, H-2,6 Ph); 7.17 (1H, т, $J = 7.9$, H-8); 7.19–7.27 (3H, м, H-3,4,5 Ph); 7.28 (1H, т, $J = 7.9$, H-9); 7.35 (1H, д, $J = 7.9$, H-10); 7.61 (1H, д, $J = 7.9$, H-7). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 21.5 (C-5); 23.7

(C-6); 26.8 (C-4); 32.4 (CH₃); 47.0 (PhCH₂); 48.9 (C-3); 109.7 (C-10); 117.5 (C-6a); 119.0, 119.1 (C-7,8); 123.2 (C-9); 126.3 (C-6b(11a)); 126.3 (C-2,6 Ph); 126.6 (C-4 Ph); 127.8 (C-3,5 Ph); 127.9 (C-11a(6b)); 137.2, 138.2 (C-10a, C-1 Ph); 164.2 (C=O).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г. П. Токмаков, И. И. Грандберг, *ХГС*, 331(1980). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **16**, 244 (1980).]
2. Г. П. Токмаков, Т. Г. Землянова, И. И. Грандберг, *ХГС*, 56 (1984). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **20**, 47 (1984).]
3. Г. П. Токмаков, И. И. Грандберг, *ХГС*, 1398 (1988). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **24**, 1160 (1988).]
4. R. Cao, W. Peng, Z. Wang, A. Xu, *Curr. Med. Chem.*, **14**, 479 (2007).
5. Т. Naarmann-Stemmann, J. Sendker, C. Götz, N. Krug, H. Bothe, E. Fritsche, P. Proksch, J. Abel, *Arch. Toxicol.*, **84**, 619 (2010).
6. A. Peduto, V. More, P. de Caprariis, M. Festa, A. Capasso, S. Piacente, L. De Martino, V. De Feo, R. Filosa, *Mini-Rev. Med. Chem.*, **11**, 486 (2011).
7. Н. Н. Суворов, Л. Х. Виноград, К. Ф. Турчин, Г. Н. Ильина, М. М. Вигдорчик, Т. Я. Филипенко, *ХГС*, 1093 (1984). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **20**, 890 (1984).]
8. Н. И. Андреева, В. В. Аснина, С. С. Либерман, *Хим.-фарм. журн.*, **35**, № 2, 3 (2001).
9. R. A. Abramovitch, D. J. Sharigo, *J. Chem. Soc.*, 4589 (1956).
10. Р. Г. Глушков, В. А. Волскова, В. Г. Смирнова, О. Ю. Магидсон, *Докл. АН СССР*, **187**, 327 (1969).
11. Г. П. Токмаков, И. И. Грандберг, *Изв. ТСХА*, вып. 6, 151 (1979).
12. D.W. Bristol, D.C. Dittmer, *J. Org. Chem.*, **35**, 2487 (1970).
13. К. Н. Büchel, F. Korte, *Chem. Ber.*, **95**, 2465 (1962).
14. F. Korte, К.Н. Büchel, Н. Mäder, G. Römer, Н.Н. Schulze, *Chem. Ber.*, **95**, 2424 (1962).
15. В. Г. Граник, А. Г. Сухоручкин, Н. С. Курятов, В. П. Пахомов, Р. Г. Глушков, *ХГС*, 954 (1973). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **9**, 880 (1973).]
16. R. E. Benson, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 2115 (1948).
17. *Синтезы органических препаратов*, под ред. Б. А. Казанского, ГИИЛ, Москва, 1949, т. 1, с. 431.

¹ Российский государственный аграрный университет – МСХА им. К. А. Тимирязева, Тимирязевская ул., 49, Москва 127550, Россия
e-mail: tokmakovgp@gmail.com

Поступило 28.12.2013
После доработки 21.02.2014