Посвящается академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 85-летием

М. Ю. Дворко, А. И. Албанов, Н. Н. Чипанина, Л. В. Шерстянникова, В. Г. Самойлов, Т. Н. Комарова, Т. Е. Глотова

НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ПИРАЗОЛИНЫ ИЗ 1-АРОИЛ-2-ФЕНИЛАПЕТИЛЕНОВ И ТИОКАРБОГИЛРАЗИЛОВ

Взаимодействие 1-ароил-2-фенилацетиленов с тиокарбогидразидом и тиокарбогидразоном бензальдегида в среде $AcOH-H_2O$ или $EtOH-H_2O$ при эквимолярном соотношении реагентов приводит к селективному образованию 1-карботиогидразиноил-5-гидрокси-5-R-3-фенил-2-пиразолинов. Для растворов пиразолинов (с R=2-тиенил) в ДМСО обнаружена кольчато-цепная таутомерия с участием енаминной и гидразоновой форм.

Ключевые слова: 1-ароил-2-фенилацетилены, 1-карботиогидразиноил-5-гидрокси-5-R-3-фенил-2-пиразолины, тиокарбогидразиды, гетероциклизация, кольчато-цепная таутомерия, нуклеофильное присоединение.

Взаимодействие α -ацетиленовых кетонов с серу- и азотсодержащими полидентными нуклеофилами допускает возможность альтернативного протекания реакций, направление которых можно изменять выбором условий и заместителей в реагирующих партнерах.

Ранее нами были продемонстрированы синтетические возможности системы "N,S-полидентный нуклеофил — α -ацетиленовый кетон" для конструирования гетероциклов различного строения путем изменения условий реакции и введением заместителей в структуру исходных компонентов [1–4].

С целью изучения общности этого подхода для направленного формирования продуктов реакции в настоящей работе исследовано взаимодействие 1-ароил-2-фенилацетиленов с тиокарбогидразидом и тиокарбогидразоном бензальдегида.

Тиокарбогидразид является ближайшим структурным аналогом тиосемикарбазида, производные которого зарекомендовали себя как эффективные противотуберкулезные [5, 6] и антивирусные [7] препараты. Производные тиокарбогидразонов гетероароматического ряда также проявляют высокую антивирусную [8] и антимикробную [9] активности. Макроциклы, синтезированные в реакциях тиокарбогидразида с поликарбонильными соединениями, и их комплексы с солями двухвалентных металлов являются эффективными фунгистатическими агентами [10], а цитотоксичность карбогидразонов и тиокарбогидразонов некоторых кетонов соизмерима или превышает цитотоксичность известного препарата мелфалана [11].

Терминальные α-ацетиленовые кетоны и метилпропиолат взаимодействуют с тиокарбогидразидом в водно-этанольном растворе при нагревании с образованием 6-ацилметилгексагидро-1,2,4,5-тетразин-3-тионов [12]. Тиокарбогидразоны ароматического ряда с незамещенными ацилацетиленами в метаноле или ацетонитриле при 20 °С в зависимости от соотношения реагентов образуют 2-(2-ацилвинил)тиокарбогидразоны или 2,2-бис(2-ацилвинил)тиокарбогидразоны, а с тиокарбодигидразоном реакция протекает по атому серы с формированием S-(ацилвинил)-изотиокарбодигидразона [13].

Нами обнаружено, что взаимодействие 1-бензоил-2-фенилацетилена ($\mathbf{1a}$) и 1-(теноил-2)-2-фенилацетилена ($\mathbf{1b}$) с тиокарбогидразидом $\mathbf{2a}$ и тиокарбогидразоном бензальдегида $\mathbf{2b}$ в среде AcOH–H₂O или EtOH–H₂O при эквимолярном соотношении реагентов приводит к образованию соответствующих 1-карботиогидразиноил-5-гидрокси-5-R-3-фенил-2-пира- золинов $\mathbf{3a}$ — \mathbf{d} с выходом $\mathbf{60}$ — $\mathbf{88}$ %.

 $\begin{array}{l} \textbf{3 a} \; \textbf{R} = \textbf{Ph}, \, \textbf{R}^1 = \textbf{NH}_2; \, \textbf{b} \; \textbf{R} = \textbf{C}_4 \textbf{H}_3 \textbf{S}, \, \textbf{R}^1 = \textbf{NH}_2; \, \textbf{c} \; \textbf{R} = \textbf{Ph}, \, \textbf{R}^1 = \textbf{N} = \textbf{CHPh}; \\ \textbf{d} \; \textbf{R} = \textbf{C}_4 \textbf{H}_3 \textbf{S}, \, \textbf{R}^1 = \textbf{N} = \textbf{CHPh} \\ \end{array}$

Одним из методов синтеза пиразолов являются реакции α -ацетиленовых кетонов с гидразинами, которые могут проходить по механизму 1,2- и/или 1,4-присоединения [14, 15]. Структура полученных нами соединений $\bf 3a-d$ свидетельствует о селективном протекании процесса через промежуточное образование енамина $\bf A$, находящегося в таутомерном равновесии с гидразоновой формой $\bf B$; на второй стадии реакции атака электронодефицитного атома углерода карбонильной группы амидным атомом азота сопровождается замыканием пиразолинового цикла.

Соединения 3a—d являются устойчивыми продуктами в условиях их перекристаллизации из EtOH. Пиразолин 3a при нагревании с ацетоном легко образует соответствующее гидразоновое производное 3e (выход 91%), но при перекристаллизации из смеси AcOH— H_2O подвергается дегидратации и гидролизу с образованием 3,5-дифенилпиразола (4).

Структура пиразолинов **3а**—е однозначно доказана данными ЯМР 1 Н, 13 С и 15 N спектров. В спектрах ЯМР 1 Н этих соединений присутствуют система AB, соответствующая сигналам поглощения прохиральных атомов водорода групп CH₂ в области δ 3.46—3.92 м. д. (J_{AB} = 17.9—18.7 Гц), сигнал протонов группы ОН, протонов тиоамидной группы и протонов первичной аминогруппы для соединений **3а,b** (δ 4.22—4.84 м. д.). Циклическая структура полученных соединений подтверждается данными спектров ЯМР 13 С, в которых имеется сигнал асимметрического атома $C_{(5)}$ в области 94.08—95.50 м. д. Для однозначной идентификации был снят двумерный спектр НМВС (15 N— 1 H) соединения **3а**. Наличие в спектре этого соединения кросс-пиков, обусловленных дальним спин-спиновым взаимодействием метиленовых протонов как с иминным (δ_{N} 315.7 м. д., стандарт NH₃), так и с аминным (δ_{N} 196.4 м. д.) атомами азота, указывает на пятичленную пиразолиновую структуру.

Авторами работы [16] на основании анализа спектров ЯМР ¹Н и ¹³С 1карбогидразиноил-5-гидроксипиразолинов, полученных конденсацией карбогидразида с 1,3-дикарбонильными соединениями, был сделан вывод, что эти соединения представлены в реакционных смесях в виде двух конформеров с ВМВС типа О-Н О=С и N-Н ОН. Наличие в спектрах ЯМР 1 Н и 13 С полученных нами пиразолинов **3а**-е только единичных сигналов позволяет предположить, что в выбранных условиях реакция протекает стереоселективно с образованием конформеров только одного вида. В случае соединения За и полученного из него гидразонового производного **3e** конформер стабилизирован, вероятно, BMBC O-H^{...}S=C. Этому соответствует наличие в ИК спектрах их растворов в CCl_4 ($c = 10^{-2}$) 10^{-3} моль/л) полос валентных колебаний группы ОН (~3330 см⁻¹), интенсивность которых не зависит от концентрации. Узкая интенсивная полоса v_{OH} при ~3310 см⁻¹ наблюдается и в спектрах кристаллических соединений За,е (таблетки КВг), характеризуя, как и в растворах, гидроксильную группу, участвующую в образовании ВМВС. Группы NH этих соединений образуют межмолекулярные связи Н: в спектрах растворов в результате диссоциации появляются (и с разбавлением увеличиваются по интенсивности) полосы валентных колебаний свободных групп NH при 3410 см⁻¹ при одновременном падении интенсивности низкочастотных полос (3280 см⁻¹) колебаний ассоциированных групп NH. Участие протона гидроксильной группы в образовании BMBC в соединениях За и Зе подтверждается также его слабопольным сдвигом в спектрах ЯМР 1 Н (растворы в ДМСО- d_{6}) в область с δ 10.06 и 10.50 м. д. соответственно. В то же время в соединении 3с, вероятно, имеет место ВМВС типа NH^{...}N. В ИК спектре разбавленного раствора этого соединения имеется полоса валентных колебаний только связанной группы NH (3300 см⁻¹), близкая по значению к полосе в спектре твердого соединения. При этом полоса с частотой 3620 характеризует свободную группу OH его молекулы, а полоса при 3340 см⁻¹ (интенсивность которой уменьшается с разбавлением раствора) — гидроксильную группу, участвующую в образовании самоассоциата. Участие группы NH в образовании ВМВС подтверждается сдвигом сигнала протона в слабое поле (δ 11.84 м. д.), который в спектре HMBC (¹H–¹³C) дает два кросспика, обусловленных взаимодействием протона NH с атомами углерода тиокарбонильной и азометиновой групп. Детальное исследование конформации образующихся пиразолинов и ее зависимость от природы заместителя представляют самостоятельный интерес и не являются целью данной работы.

Известно, что тиокарбогидразоны проявляют склонность к кольчатоцепной и кольчато-линейно-кольчатой таутомерии [17]. Это явление представляет несомненный интерес ввиду не только его прямого отношения к синтезу гетероциклических структур, но и, возможно, непосредственной связи с биологической активностью [18].

Нами установлено, что соединения $\bf 3a,c$ и $\bf e$ в растворах CDCl₃ и ДМСО- $\bf d_6$ являются индивидуальными циклическими продуктами. В то же время пиразолины $\bf 3b$ и $\bf 3d$ в растворах ДМСО- $\bf d_6$ представлены также своими линейными формами $\bf A$ и/или $\bf B$, причем пиразолин $\bf 3b$ находится в равновесии только со своей гидразоновой формой $\bf B$, а пиразолин $\bf 3d$ – с енаминной $\bf A$ и гидразоновой $\bf B$ формами.

Состояние равновесия и соотношение изомеров оценивались по спектрам ЯМР 1 Н и 13 С образцов, выдержанных в ДМСО- d_6 в течение 2 ч. В спектре ЯМР 1 Н пиразолина ${\bf 3b}$, наряду с сигналами циклической формы, появляются синглетный сигнал метиленовых протонов (δ 4.80) и дополнительные сигналы от протонов групп NH (δ 10.76 и 9.83 м. д.), свидетельствующие о наличии таутомерной формы ${\bf B}$; в спектре ЯМР 13 С появляются сигнал карбонильного углерода (δ 187.58), сигнал углерода метиленовой (δ 38.00) группы и присутствуют два сигнала тиокарбонильных групп от циклической и линейной форм (δ 173.47 и 176.12 м. д. соответственно). По данным спектров ЯМР 1 Н, соотношение циклической и гидразоновой ${\bf B}$ форм составляет 3:2.

В спектре ЯМР ¹Н пиразолина **3d**, помимо сигналов циклической формы, появляется набор новых сигналов от таутомерных форм **A** и **B**: синглетный сигнал метиленовых протонов формы **B** (δ 4.88) и сигнал протона винильной группы формы **A** (δ 6.00), дополнительные сигналы протонов от азометиновых групп (δ 8.12 и 8.29) и групп NH в виде уширенных синглетов (δ 11.13 и 11.90 м. д.). В спектре ЯМР ¹³С 1658

появляются дополнительные сигналы от α -углерода винильной группы формы \mathbf{A} (δ 94.12), метиленового углерода формы \mathbf{B} (δ 39.27), сигналы атомов углерода сопряженной (δ 180.73) и несопряженной (δ 188.46 м. д.) карбонильных групп форм \mathbf{A} и \mathbf{B} и сигналы атомов углерода тиокарбонильных групп форм \mathbf{A} и \mathbf{B} (δ 178.63 и 175.40 м. д.). Соотношение циклической и цепных \mathbf{A} и \mathbf{B} форм, по данным спектров ЯМР 1 H, составляет 2:3:3.

Примечательно, что ни в одном из проведенных опытов в реакционной смеси не были обнаружены аддукты, указывающие на участие в реакционном процессе S-нуклеофильного центра. Отмеченный факт свидетельствует о более высокой нуклеофильности как гидразинового, так и тиоамидного атомов азота, обусловленной, вероятно, α-эффектом — взаимодействием неподеленных электронных пар соседних атомов азота [19].

Полученные в настоящей работе новые функционально замещенные пиразолины представляют интерес как потенциальные биологически-активные соединения, сочетающие в себе фармакофорные эффекты пиразолов [20] и тиокарбогидразонов, а также могут найти применение в качестве лигандов при комплексообразовании и синтонов в тонком органическом синтезе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры регистрировали на приборе Specord IR-75. Спектры ЯМР 1 Н и 13 С получали на спектрометре Bruker DPX-400 и AV-400 (400 и 100 МГц соответственно) в ДМСО- d_6 (соединения ${\bf 3a,c,e}$) или CDCl $_3$ (соединения ${\bf 3b,d}$), внутренний стандарт — сигнал растворителя.

1-Карботиогидразиноил-5-гидрокси-3,5-дифенил-2-пиразолин (**3a**). К раствору 1.03 г (5 ммоль) 1-бензоил-2-фенилацетилена **1a** в 15 мл АсОН добавляют в один прием 0.53 г (5 ммоль) тиокарбогидразида **2a**. Реакционную смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, добавляют 25 мл воды и перемешивают 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат в вакууме над CaCl₂. Выход 1.25 г (80%), кристаллы лимонного цвета, т. пл. 147–149 °C (из ЕtOH). ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3200–3340 (NH, NH₂, OH), 1410–1520 (С=N, C=C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ ц): 3.46, 3.71 (2H, кв, J_{AB} = 18.7, CH₂); 4.84 (2H, c, NH₂); 6.68 (1H, c, NH); 7.25–7.93 (10H, м, 2C₆H₅); 10.06 (1H, c, OH). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 51.05 (СH₂); 95.50 (C₍₅₎); 124.38 (С_т, Ph-C=N); 127.08 (С_о, PhC₍₅₎); 127.28 (С_р, PhC₍₅₎); 128.22 (С_т, PhC₍₅₎); 128.67 (С_о, Ph-C=N); 130.85 (С_i, Ph-C=N); 130.45 (С_p, Ph-C=N); 144.89 (С_i, PhC₍₅₎); 151.11 (С=N); 173.55 (С=S). Найдено, %: C 61.33; H 5.31; N 17.84; S 10.58. С₁₆H₁₆N₄OS. Вычислено, %: C 61.54; H 5.13; N 17.95; S 10.26.

При перекристаллизации соединения **3a** из смеси AcOH–H₂O, 1:2, получают 3,5-дифенилпиразол **4**, бесцветные кристаллы, т. пл. 199–201 °C (т. пл. 199–200 °C [21]). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 99.62 ($C_{(4)}$); 115.61, 116.54, 125.13, 127.45, 128.12, 128.63, 129.00, 133.69 ($2C_6H_5$); 143.38 ($C_{(5)}$); 151.34 ($C_{(3)}$).

1-Карботиогидразиноил-5-гидрокси-5-(тиенил-2)-3-фенил-2-пиразолин (**3b**) получают аналогично соединению **3a** из 1.06 г (5 ммоль) 1-(теноил-2)-2-фенилацетилена **1b** и 0.53 г (5 ммоль) соединения **2a**. Выход 1.39 г (88%), желтые кристаллы, т. пл. 143–144 °C (из ЕtOH). ИК спектр (КВг), v, см $^{-1}$: 3210–3360 (NH, NH $_2$, OH), 1400–1500 (С=N, С=С). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ II): 3.58, 3.84 (2H, кв, J_{AB} = 18.2, CH $_2$); 4.22 (2H, c, NH $_2$); 6.74 (1H, c, NH); 6.93–7.68 (8H, м, C_4 H $_3$ S, C_6 H $_5$); 8.56 (1H, c, OH). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 51.12 (СН $_2$); 94.08 ($C_{(5)}$); 123.32, 125.26, 126.73, 127.07, 128.84, 130.23, 131.04, 148.45 (C_4 H $_3$ S, C_6 H $_5$); 152.58 (C=N); 177.19 (C=S). Найдено, %: C 53.26; H 4.58; N 17.48; S 20.38. C_{14} H $_{14}$ N $_4$ OS $_2$. Вычислено, %: C 52.81; H 4.43; N 17.60; S 20.14.

1-[N'-(Фенилметилиден)карботиогидразиноил]-5-гидрокси-3,5-дифенил-2-пиразолин (**3c**). Суспензию 0.97 г (5 ммоль) тиокарбогидразона бензальдегида **2b** в смеси 10 мл ЕtOH и 5 мл воды нагревают до 60 °C и по каплям при перемешивании добавляют раствор 1.03 г (5 ммоль) соединения **1a** в 5 мл ЕtOH. Реакционную смесь перемешивают при 60 °C в течение 2.5 ч, охлаждают до комнатной температуры и перемешивают 1 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме над CaCl₂. Выход 1.28 г (64%), светло-желтый порошок, т. пл. 123–124 °C. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3150–3340 (NH, OH), 1415–1515 (С=N, C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ II): 3.53, 3.78 (2H, кв, J_{AB} = 18.5, CH₂); 6.93 (1H, c, OH); 7.32–7.95 (15H, м, 3C₆H₅); 8.59 (1H, c, N=C<u>H</u>Ph); 11.84 (1H, c, NH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 50.79 (CH₂); 95.08 (C₍₅₎); 124.13, 125.08, 127.08, 127.34, 128.32, 128.69, 128.81, 130.04, 130.39, 130.88, 134.29, 144.34 (3C₆H₅); 148.62 (N=CHPh); 152.37 (C=N); 171.86 (C=S). Найдено, %: C 68.86; H 5.38; N 14.18; S 8.31. C₂₃H₂₀N₄OS. Вычислено, %: C 69.00; H 5.00; N 14.00; S 8.00.

1-[N'-(Фенилметилиден)карботиогидразиноил]-5-гидрокси-5-(тиенил-2)-3-фенил-2-пиразолин (3d) получают аналогично соединению 3c из 1.06 г (5 ммоль) соединения 1b и 0.97 г (5 ммоль) соединения 2b. Выход 1.22 г (60%), светло-желтый порошок, т. пл. 143—145 °C. ИК спектр (КВг), v, см $^{-1}$: 3160—3290 (NH, OH), 1410—1510 (С=N, C=C). Спектр ЯМР 1 H, δ , м. д. (J, Γ и): 3.66, 3.92 (2H, кв, J_{AB} = 18.3, CH $_{2}$); 6.94 (1H, c, OH); 7.01—7.77 (13H, м, C $_{4}$ H $_{3}$ S, 2C $_{6}$ H $_{5}$); 8.17 (1H, c, N=C $_{4}$ Ph); 10.48 (1H, c, NH). Спектр ЯМР 13 С, δ , м. д.: 51.35 (СН $_{2}$); 94.64 (C $_{(5)}$); 123.53, 125.37, 127.05, 127.20, 127.94, 127.79, 129.06, 130.64, 131.43, 133.57, 148.21 (C $_{4}$ H $_{3}$ S, 2C $_{6}$ H $_{5}$); 148.10 (N= $_{4}$ Ph); 152.94 (C=N); 172.18 (C=S). Найдено, %: C 62.26; H 4.68; N 13.98; S 15.51. С $_{21}$ H $_{18}$ N $_{4}$ OS $_{2}$. Вычислено, %: C 62.07; H 4.43; N 13.79; S 15.76.

1-[N'-(1-Метилэтилиден)карботиогидразиноил]-5-гидрокси-3,5-дифенил-2-пиразолин (**3e**). Раствор 0.72 г (2.3 ммоль) соединения **3a** в 20 мл сухого ацетона кипятят 2 ч, затем выдерживают при 5–8 °C в течение 2 дней, выпавший осадок отфильтровывают и сушат в вакууме. Выход 0.74 г (91%), бесцветные иглы, т. пл. 136–137 °C. ИК спектр (КВг), v, см⁻¹: 3190–3330 (NH, OH), 1410–1510 (С=N, С=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (J, Γ u): 1.97 (6H, уш. c, 2CH₃); 3.52, 3.77 (2H, кв, J_{AB} = 17.9, CH₂); 6.96 (1H, c, NH); 7.25–7.85 (10H, м, 2C₆H₅); 10.50 (1H, c, OH). Спектр ЯМР ¹³С, δ , м. д.: 17.94 (СН₃); 25.30 (СН₃); 51.39 (СН₂); 96.02 (С₍₅₎); 124.57, 127.45, 127.81, 128.72, 128.89, 129.20, 130.78, 131.21, 144.81 (2C₆H₅); 152.26 (C=N); 159.33 (\underline{C} Me₂); 172.01 (C=S). Найдено, %: C 65.06; H 5.58; N 15.78; S 9.23. С₁₉H₂₀N₄OS. Вычислено, %: C 64.75; H 5.72; N 15.90; S 9.10.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. T. E. Glotova, N. I. Protsuk, A. I. Albanov, V. A. Lopyrev, G. V. Dolgushin, *Cent. Europ. J. Chem.*, 3, 222 (2003).
- 2. Т. Е. Глотова, Н. И. Процук, М. Ю. Дворко, А. И. Албанов, *ЖОрХ*, **40**, 1269 (2004).
- 3. Т. Е. Глотова, М. Ю. Дворко, А. И. Албанов, *ЖОрХ*, **41**, 638 (2005).
- 4. T. E. Glotova, G. V. Dolgushin, A. I. Albanov, M. Yu. Dvorko, N. I. Protsuk, *J. Sulfur Chem.*, **26**, 359 (2005).
- 5. М. Д. Машковский, Лекарственные средства, Новая волна, Москва, 2003, т. 2, с. 306.
- 6. K. H. Popat, D. H. Purohit, P. T. Chovatia, H. S. Joshi, J. Indian Chem. Soc., 82, 940 (2005).
- P. Genova, T. Varadinova, A. Matesanz, D. Marinova, P. Souza, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 197, No. 2, 107 (2004).
- 8. T. A. Blumenkopf, J. A. Harrington, C. S. Koble, D. D. Bankston, R. W. Morrison, Jr., E. C. Bigham, V. L. Styles, T. Spector, *J. Med. Chem.*, **35**, 2306 (1992).
- 9. A. A. Azza Abu-Hussen, A. A. Adel Emara, J. Coordin. Chem., 57, 973 (2004).
- 10. A. D. Naik, S. M. Annigeri, U. B. Gangadharmath, V. K. Revankar, V. B. Mahale, J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem., 43, 291 (2002).
- 11. J. R. Dimmock, P. Kumar, T. M. Allen, G. Y. Kao, S. Halleran, J. Balzarini, E. De Clercq, *Pharmazie*, **52**, 182 (1997).
- 12. А. С. Нахманович, Т. Е. Глотова, *ХГС*, 1003 (1992). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **28**, 842 (1992)].

- 13. Т. Н. Комарова, А. С. Нахманович, Т. Е. Глотова, В. А. Лопырев, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2083 (1998).
- 14. G. Coispeau, J. Elquero, R. Jacquier, Bull. Soc. Chim. Fr., 689 (1970).
- 15. Г. С. Ананченко, А. А. Петров, Б. А. Ершов, *ЖОрХ*, **35**, 158 (1999).
- 16. К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, О. Б. Кузнецова, А. Г. Саминская, С. И. Якимович, И. В. Зерова, *ЖОрХ*, **35**, 383 (1999).
- 17. В. В. Алексеев, К. Н. Зеленин, П. Б. Терентьев, В. В. Лашин, Л. А. Хорсеева, Г. А. Булахов, *ЖОрХ*, **29**, 588 (1993).
- 18. Е. Г. Белозерцева, Б. А. Чакчир, О. В. Солод, К. Н. Зеленин, *Хим.-фарм. журн.*, **31**, № 8, 16 (1997).
- 19. J. O. Edwards, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 84, 16 (1962).
- 20. В. И. Иванский, *Химия гетероциклических соединений*, Высшая школа, Москва, 1978, с. 175.
- 21. Beilst. H 23, S. 253.

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033 e-mail: glotova@irioch.irk.ru Поступило 03.08.2006