

А. Ю. Ершов

КОЛЬЧАТО-КОЛЬЧАТАЯ ТАУТОМЕРИЯ В РЯДУ ПРОИЗВОДНЫХ ИЗОКСАЗОЛИДИНА И Δ^2 -ИЗОКСАЗОЛИНА

Изучено взаимодействие 5-гидрокси-3,3,5-триметилизоксазолидина и 5-гидрокси-3,5-диметил- Δ^2 -изоксазолина с производными тиосемикарбазида, а также тиокарбонгидразином. Обе реакции служат методом синтеза неизвестных ранее 5-тиосемикарбазидо(-тиокарбонгидразино)-изоксазолидинов и Δ^2 -изоксазолинов. Методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C обнаружена склонность указанных соединений к кольчато-цепным и кольчато-кольчатым таутомерным превращениям в растворах с участием 1,2,4-триазолидинового, Δ^2 -пиразолинового и 1,2,4,5-тетразинового циклов.

Ключевые слова: изоксазолидины, Δ^2 -изоксазолины, Δ^2 -пиразолины, тетрагидро-1,2,4,5-тетразины-2-тионы, 1,2,4-триазолидин-3-тионы, кольчато-кольчатая таутомерия.

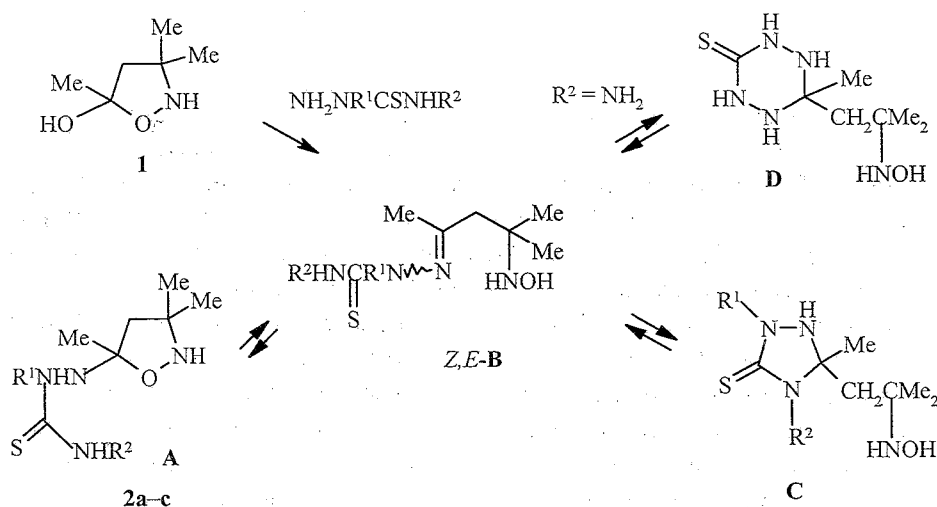
Интерес к 5-замещенным изоксазолидинам и Δ^2 -изоксазолинам, в которых заместитель, чаще всего OH или NHR, непосредственно связан с изоксазольным циклом, обусловлен возможностью новых изомерных (таутомерных) превращений, поскольку наличие циклического полуацетального фрагмента в таких молекулах предполагает повышенную склонность к разрыву связи $\text{C}_{(5)}\text{—O}$ с образованием линейных структур (кольчато-цепная изомерия или таутомерия) [1]. В ряде случаев могут наблюдаться также и последующее внутримолекулярное присоединение функциональных нуклеофильных фрагментов по полярным связям C=O или C=N , содержащимся в возникающих линейных молекулах, и образование новых циклических структур (кольчато-кольчатая изомерия или таутомерия) [2]. Сказанное можно проиллюстрировать обнаруженными нами недавно примерами рециклизаций 1-арилпиримидин-2(1H)-онов в 5-арилуреидо- Δ^2 -изоксазолины при действии на них гидросиламина [3] (типичный вариант процесса ANRORC [4]), а также кольчато-кольчатых таутомерных равновесий в растворах типа 5-гидразино- Δ^2 -изоксазолин — 5-гидроксиамино- Δ^2 -пиразолин [5] или изоксазолидин — тетрагидропиримидин-2(1H)-тион [6].

Введение в положение 5 изоксазольного цикла тиосемикарбазидной или тиокарбонгидразинной функций предполагает возможность сложных таутомерных (изомерных) превращений с участием наряду с изоксазолидиновой (Δ^2 -изоксазолиновой) и линейной формами дополнительных циклических форм. Склонность к циклизации 2(4)-замещенных тиосемикарбазонов и тиокарбонгидразонов в производные 1,2,4-триазолидин-3-тиона и тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-2-тиона, соответственно, — общее свойство соединений данных классов [7–9].

Основным критерием при выборе той или иной циклической структуры служат данные спектроскопии ЯМР ^{13}C . Так, для изоксазолидиновой (Δ^2 -изоксазолидиновой) формы характерно появление сигнала sp^3 -гибридного атома $\text{C}_{(5)}$ при 100 м. д. (N,C,O-окружение) [5]. В пятичленном триазолидиновом цикле аналогичный атом $\text{C}_{(5)}$ имеет химический сдвиг при 85 м. д. (N,C,N-окружение) [7], тогда как в шестичленном тетразиновом цикле сигнал атома $\text{C}_{(6)}$ наблюдается в более сильных полях — около 70 м. д. [9]. Переход циклических структур в линейные должен приводить к исчезновению "полуацетальных" сигналов в области 70–100 м. д. и появлению в углеродных спектрах слабополюного сигнала при 150 м. д. (C=N).

Руководствуясь этими соображениями, мы исследовали реакцию 5-гидрокси-3,3,5-триметилизоксазолидина (1) с 2(4)-замещенными тиосемикарбазидами, а также тиокарбонгидразином.

Оказалось, что взаимодействие указанных соединений проходит только после продолжительного кипячения реагентов в этаноле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты (см. экспериментальную часть и табл. 1) и приводит к образованию соединений **2a–c** с хорошим выходом.



Соединение **2a** существует в кристаллическом состоянии в циклической изоксазолидиновой форме **A**, о чем можно судить по появлению в спектре ЯМР ^{13}C , снятом в твердой фазе, сигнала атома $\text{C}_{(5)}$ при 100 м. д. (табл. 2). Растворение соединения **2a** в DMCO-d_6 приводит к появлению наряду с сигналами циклической формы **A** сигналов, отвечающих линейной форме **B**, которая представлена двумя конфигурационными *Z,E*-изомерами. Содержание изоксазолидиновой формы **A** возрастает при переходе от полярных растворителей к малополярному CDCl_3 (табл. 3).

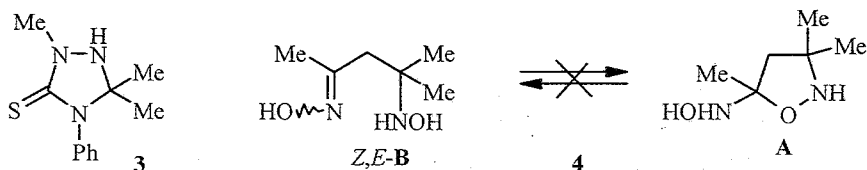
Интересным оказалось строение соединения **2b** — продукта конденсации 5-гидроксиизоксазолидина **1** с 2-метил-4-фенилтиосемикарбазидом. Так, в процессе синтеза удается выделить продукт, имеющий в кристаллическом состоянии 1,2,4-триазолидиновое строение **C**. На это однозначно

Физико-химические характеристики соединений 2a-c и 6a,b

Соединение	Форма в кристаллическом состоянии	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °C	Выход, %
			C	H	N		
2a	A	C ₁₃ H ₂₀ N ₄ OS	<u>55.73</u>	<u>7.22</u>	<u>20.05</u>	134–136	45
			55.69	7.19	19.98		
2b	A	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ OS	<u>57.16</u>	<u>7.49</u>	<u>19.07</u>	155–157	95
			57.11	7.53	19.03		
	C	C ₁₄ H ₂₂ N ₄ OS	<u>57.07</u>	<u>7.58</u>	<u>18.98</u>	151–153	40
			57.11	7.53	19.03		
2c	A	C ₇ H ₁₇ N ₅ OS	<u>38.30</u>	<u>7.76</u>	<u>31.87</u>	142–144	65
			38.34	7.81	31.93		
6a	A	C ₆ H ₁₂ N ₄ OS	<u>38.32</u>	<u>6.37</u>	<u>29.80</u>	123–125	50
			38.28	6.43	29.76		
6b	A	C ₆ H ₁₃ N ₅ OS	<u>35.41</u>	<u>6.48</u>	<u>34.39</u>	178–180	60
			35.45	6.45	34.45		

указывает присутствие в спектре ЯМР ¹³C, снятом в твердой фазе (табл. 2), сигнала при 88.4 м. д. (C₍₅₎). В полном соответствии с триазолидиновым строением **C** соединения **2b** находятся и сигналы в углеродном спектре модельного 2,5,5-триметил-4-фенил-1,2,4-триазолидин-3-тиона (2-метил-4-фенилтиосемикарбазона ацетона) **3** (см. экспериментальную часть). Постепенно в растворе соединения **2b** в CDCl₃ накапливается изоксазолидиновая форма **A**, которой отвечают два несимметричных дублета H(4) при 1.85–2.12 м. д. (AB-система) в спектре ЯМР (табл. 3 и рисунок). Через 14 сут форма **A** становится единственной в растворе, и ее можно выделить в чистом виде, удалив растворитель. Иными словами, мы наблюдали идущую во времени рециклизацию 1,2,4-триазолидин **C** → изоксазолидин **A**.

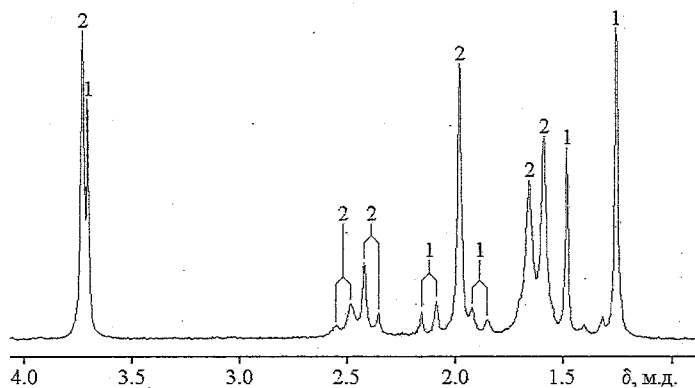
5-(Тиокарбонгидразино)изоксазолидин **2c** в свежеприготовленном растворе в ДМСО-d₆ представлен таутомерной смесью циклической **A** и линейной **B** форм, причем последняя существует в виде пространственных *Z,E*-изомеров. Существование в растворах соединений **2a,c** в линейной форме **B**, как в общем-то и для большинства склонных к кольчато-цепным таутомерным процессам гидразонов, объясняется стабилизацией гидразонного фрагмента в результате *p,π*-сопряжения [10]. Через 3 сут в спектре ЯМР соединения **2c** в ДМФА-d₇ появляются дополнительные синглетные сигналы метильных протонов при 1.39, 1.42 и 1.47 м. д., отвечающие еще одной циклической форме (табл. 3), которой, на основании сопоставления спектральных характеристик с литературными аналогами [8, 9], следует приписать тетрагидро-1,2,4,5-тетразин-3-тионное строение **D**. Данные спектроскопии ЯМР ¹³C – 69.5 (C₍₆₎) и 172.6 м. д. (C₍₂₎) – полностью согласуются с предполагаемым циклическим строением формы **D** соединения **2c** (табл. 2).



Таким образом, следует отметить повышенную склонность соединений **2a-c** к существованию в циклических формах. Этим они коренным образом отличаются от оксима 4-гидроксиамино-4-метилпентанона-2 (**4**) – их ближайшего структурного аналога. Соединение **4**, как известно [11], полностью существует в растворе в линейной форме **B**, представленной двумя конфигурационными изомерами и не проявляет склонности к переходу в альтернативную 5-гидроксиаминоизоксазолидиновую форму **A**. Аналогичная тенденция к сохранению оксимного фрагмента была отмечена, кстати, и для 1,3-гидроксиаминооксимов других карбонильных соединений [12].

В этом отношении 1,3-гидроксиаминоксимы близки к исследованным нами ранее [13] бисоксимами β -дикарбонильных соединений, которые можно рассматривать как 5-гидроксиамино- Δ^2 -изоксазолины лишь при особых условиях, причем в весьма узких пределах. Примечательно также, что другие 1,3-бифункциональные производные β -дикарбонильных соединений – бисгидразоны, иминогидразоны(оксимы) и гидразоноксимы существуют исключительно в циклических 5-амино(-гидразино)- Δ^2 -изоксазолиновой или - Δ^2 -пиразолиновой формах [3, 5, 14].

В связи с этим следует обратить внимание, что остается открытым вопрос о строении еще одного класса бисфункциональных производных β -дикарбонильных соединений – 1,3-тиосемикарбазоно(-тиокарбонгидразоно)оксимов. Изучение этого вопроса представляется тем более важным, что в данном случае возможна реализация наряду с Δ^2 -изоксазолиновой формой **A** дополнительных тетрагидро-1,2,4,5-тетразиновой **D** и Δ^2 -пиразолиновой **E** форм.



Спектр ЯМР ^1H соединения **2b** в CDCl_3 (72 ч после растворения):
1 – сигналы формы **A**; **2** – сигналы формы **C**

Спектры ЯМР ^{13}C соединений 2а–с и ба,б

Соединение	Растворитель	Форма	Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (25 °С, 72 ч после растворения)				
			CH_3	$\text{C}_{(3)}$; C–N или C=NOH	$\text{C}_{(4)}$ или CH_2	$\text{C}_{(5)}$; $\text{C}_{(6)}$ или C=N	C=S или $\text{C}_{(3)}$
2а	Твердая фаза ДМСО- d_6	A	22.9 (2 CH_3); 27.1	62.4 ($\text{C}_{(3)}$)	52.7 ($\text{C}_{(4)}$)	97.2 ($\text{C}_{(5)}$)	178.1 (C=S)
		A	22.4; 24.9; 27.7	61.4 ($\text{C}_{(3)}$)	51.9 ($\text{C}_{(4)}$)	99.2 ($\text{C}_{(5)}$)	180.7 (C=S)
		E-B	19.2; 23.8; 25.2	57.3 (C–N)	46.3 (CH_2)	154.3 (C=N)	179.5 (C=S)
		Z-B	23.1; 26.4*	56.5 (C–N)	37.6 (CH_2)	154.0 (C=N)	176.8 (C=S)
2б	Твердая фаза Твердая фаза ДМСО- d_6 **	A	23.3 (2 CH_3); 28.6; 43.9	62.4 ($\text{C}_{(3)}$)	53.8 ($\text{C}_{(4)}$)	99.7 ($\text{C}_{(5)}$)	178.3 (C=S)
		C	21.5 (2 CH_3); 29.4; 38.0	67.3 (C–N)	53.0 (CH_2)	88.4 ($\text{C}_{(5)}$)	175.0 ($\text{C}_{(3)}$)
		A	21.6; 23.7; 27.0; 42.4	61.0 ($\text{C}_{(3)}$)	53.3 ($\text{C}_{(4)}$)	100.3 ($\text{C}_{(5)}$)	181.6 (C=S)
		C	23.4; 25.7; 27.8; 41.7	66.4 (C–N)	52.6 (CH_2)	87.3 ($\text{C}_{(5)}$)	179.3 ($\text{C}_{(3)}$)
2с	Твердая фаза ДМФА- d_7	A	23.6 (2 CH_3); 29.7	61.8 ($\text{C}_{(3)}$)	54.1 ($\text{C}_{(4)}$)	100.0 ($\text{C}_{(5)}$)	181.9 (C=S)
		A	22.4; 24.1; 27.9	62.0 ($\text{C}_{(3)}$)	52.7 ($\text{C}_{(4)}$)	100.1 ($\text{C}_{(5)}$)	182.9 (C=S)
		E-B	18.4; 25.2*	58.1 (C–N)	46.6 (CH_2)	153.2 (C=N)	178.1 (C=S)
		D	24.7; 26.5*	62.2 (C–N)	40.4 (CH_2)	69.5 ($\text{C}_{(6)}$)	172.6 ($\text{C}_{(3)}$)
6а	Твердая фаза ДМФА- d_7	A	15.1; 22.1	162.8 ($\text{C}_{(3)}$)	46.2 ($\text{C}_{(4)}$)	96.4 ($\text{C}_{(5)}$)	182.2 (C=S)
		A	14.6; 21.0	154.5 ($\text{C}_{(3)}$)	44.2 ($\text{C}_{(4)}$)	97.0 ($\text{C}_{(5)}$)	182.8 (C=S)
		E	15.3; 20.5	154.1 ($\text{C}_{(3)}$)	46.8 ($\text{C}_{(4)}$)	86.7 ($\text{C}_{(5)}$)	178.7 (C=S)
6б	Твердая фаза ДМФА- d_7	A	14.5; 24.5	156.4 ($\text{C}_{(3)}$)	46.5 ($\text{C}_{(4)}$)	97.2 ($\text{C}_{(5)}$)	179.9 (C=S)
		A	13.1; 22.7	156.7 ($\text{C}_{(3)}$)	45.7 ($\text{C}_{(4)}$)	98.8 ($\text{C}_{(5)}$)	180.1 (C=S)
		D	12.0; 21.8	153.6 (C=NOH)	45.3 (CH_2)	75.3 ($\text{C}_{(6)}$)	170.6 ($\text{C}_{(3)}$)

* Закрыты сигналами растворителя или сигналами основной формы.

** Изомерный состав форм А и С.

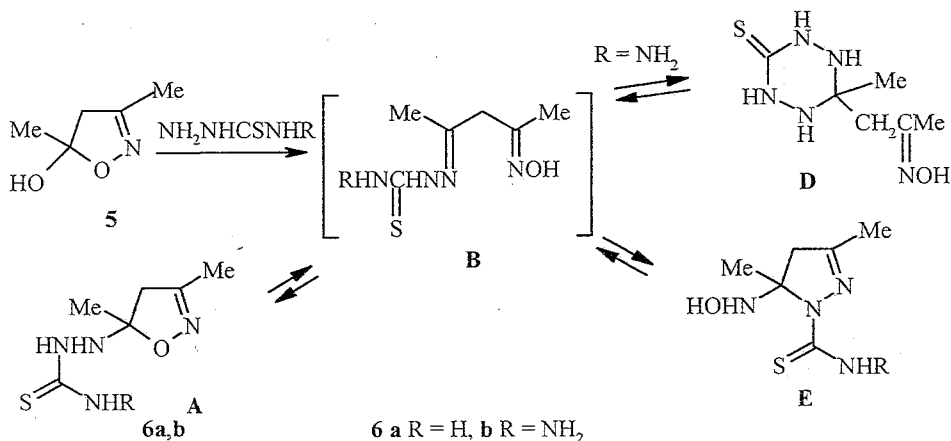
Таутомерный состав и спектры ЯМР ^1H соединений 2a–с и 6a,b

Соединение	Растворитель	Таутомерный состав, %	Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (КССВ, J, Гц) (25 °С, 72 ч после растворения)		
			CH_3 , с	H(4), АВ-система или CH_2 , с	NH или OH, уш. с
2a	CDCl_3	A (90)	1.18 (2 CH_3); 1.47	1.83; 2.01 ($J = 13$)	5.53; 7.79; 9.01
		E-B (10)	1.09 (2 CH_3); 2.01	2.47 с	4.95; 6.21; 9.14
	DMCO-d_6	A (65)	1.11; 1.17; 1.38	1.79; 1.94 ($J = 12$)	5.96; 8.75; 9.69
		E-B (25)	1.01 (2 CH_3); 2.03	2.41 с	6.39; 7.01; 9.83
		Z-B (10)	1.08 (2 CH_3); 2.03	2.48 с	7.91; 10.25*
2b	CDCl_3^{**}	A (40)	1.24 (2 CH_3); 1.46	1.85; 2.12 ($J = 13$)	4.83; 5.51; 9.35
		C (60)	1.59; 1.67; 1.98	2.39; 2.54 ($J = 13$)	4.76; 8.37; 9.22
2c	DMCO-d_6	A (70)	1.08; 1.13; 1.31	1.69; 1.87 ($J = 13$)	5.51; 8.66; 9.83
		E-B (20)	1.01 (2 CH_3); 1.93	2.32 с	6.45; 9.02*
		Z-B (10)	1.03 (2 CH_3); 1.93	2.40 с	7.25*
	DMFA-d_7	A (75)	1.15; 1.22; 1.40	1.81; 2.02 ($J = 13$)	4.38; 5.87; 8.61
		E-B (10)	1.10 (2 CH_3); 2.12	2.47 с	6.78*
6a	DMFA-d_7	D (15)	1.39; 1.42; 1.47	2.51 с	5.63*
		A (90)	1.52; 1.93	2.82; 2.97 ($J = 18$)	6.11; 7.63; 9.87
	Пиридин- d_5	E (10)	1.84; 2.06	3.02 ($J = 18$)*	5.78; 7.86; 8.12
		A (90)	1.63; 1.78	2.81; 3.06 ($J = 18$)	6.34; 9.22; 10.36
6b	DMFA-d_7	E (10)	1.74; 1.93	2.70; 3.29 ($J = 19$)	5.84; 8.61; 9.71
		A (85)	1.46; 1.87	2.81; 2.93 ($J = 17$)	4.39; 5.91; 8.85
	Пиридин- d_5	D (15)	1.38; 1.79	3.27 с	5.94; 9.24
		A (90)	1.57; 1.74	2.74; 3.01 ($J = 18$)	5.25; 7.08; 10.38
		D (10)	1.54; 1.84	3.45 с	5.70; 9.76

* Закрыты сигналами растворителя или сигналами основной формы.

** Синглетные сигналы протонов группы CH_3N форм A и C лежат при 3.68 и 3.73 м. д. соответственно.

Для синтеза 1,3-тиосемикарбазоно(-тиокарбонгидразоно)оксимов мы провели взаимодействие 3,5-диметил-5-гидрокси- Δ^2 -изоксазолина **5** с тиосемикарбазидом и тиокарбонгидразидом, в результате чего с высоким выходом образуются соединения **6a,b** (см. экспериментальную часть и табл. 1).



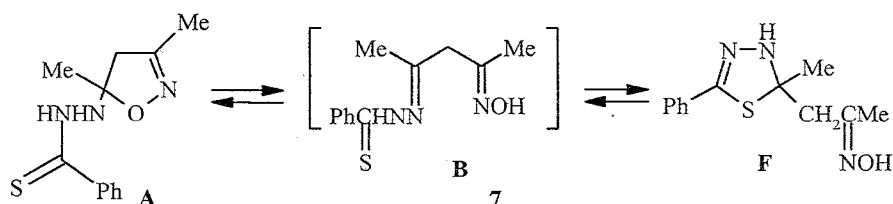
В кристаллическом состоянии соединения **6a,b** существуют в изоксазолиновой форме **A**, на что указывают сигналы атомов $\text{C}_{(5)}$ при 96 и 97 м. д., соответственно, в спектрах ЯМР ^{13}C , снятых в твердой фазе (табл. 2). Через 3 сут после растворения в пиридине в спектре ЯМР ^1H соединения **6a** наряду с двумя несимметричными дублетами протона $\text{H}(4)$, образующими типичную АВ-систему при 2.80–3.06 м. д., появляется дополнительная АВ-система, указывающая на присутствие в растворе еще одной циклической формы. Существование в растворе второй циклической формы подтверждается также и спектром ЯМР ^{13}C (табл. 2).

Появление удвоенных сигналов в спектрах ЯМР ^1H и ^{13}C соединения **6a** можно связать лишь с имеющимся в растворе кольчато-кольчатым таутомерным равновесием между изоксазолиновой формой **A** и пиразолиновой формой **E**. Аналогичный вариант таутомерного равновесия уже был обнаружен нами недавно [5] на примере 1,3-алканойлгидразонксимов ацетил-ацетона – ближайших структурных аналогов соединения **6a**. В полном соответствии с пиразолиновым строением **E** соединения **6a** находятся также и спектральные характеристики исследованной ранее [15] серии 5-тиосемикарбазидо-3,5-диметил- Δ^2 -пиразолинов. Таутомерное равновесие $\text{A} \rightleftharpoons \text{E}$ сильно сдвинуто в сторону изоксазолиновой формы **A** и доля минорной пиразолиновой формы **E** во всех использованных растворителях (пиридин- d_5 , ацетон- d_6 , ДМСО, ДМФА, ацетон, пиридин) не превышает 5–10% (табл. 3).

Оказалось, что и соединение **6b** также склонно к кольчато-кольчатой таутомерии в растворе. Все спектральные признаки указывают на присутствие в растворе в ДМФА, как и в случае соединения **2c**, 1,2,4,5-тетразин-3-тионной формы **D**. Следует отметить, что образование в растворе еще одной возможной циклической формы – пиразолиновой формы **E** –

нами не наблюдалось, что контролировалось съемкой спектров ЯМР ^1H соединения **6b** в различных растворителях с варьированием температурных и временных параметров в широком диапазоне.

Таким образом, кольчато-кольчатая таутомерия является характерной чертой 1,3-тиосемикарбазо(-тиокарбонгидразо)оксимов ацетилацетона. Уместно напомнить, что и исследованный нами ранее [16] 1,3-тиобензоилгидразон оксим ацетилацетона **7** также представлен в растворах в полярных растворителях таутомерным равновесием между изоксазолиновой формой **A** и 1,3,4-тиадиазолиновой формой **F**. Следует обратить внимание, что во всех случаях форма **A** является преобладающей в растворе. Аналогичная устойчивость изоксазолинового цикла была отмечена нами ранее и при исследовании других функциональных производных оксима ацетилацетона [3, 5, 6].



Таким образом, нами определены методы синтеза и изучено строение двух новых классов соединений – 5-тиосемикарбазидо(-тиокарбонгидразино)изоксазолидинов и Δ^2 -изоксазолинов. Отмечена склонность указанных соединений к кольчато-цепным и кольчато-кольчатым таутомерным превращениям в растворах с участием 1,2,4-триазолидинового, тетрагидро-1,2,4,5-тетразинового и Δ^2 -пиразолинового циклов. Полученные данные расширяют представления о рециклизациях (в том числе и обратимых) в ряду производных изоксазола и служат дополнением к уже исследованным нами в работах [3, 5, 6, 17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H снимались на спектрометре Bruker AC 200 при частоте 200 МГц, а спектры ЯМР ^{13}C в растворах – на спектрометре Bruker AM 500 при частоте 125 МГц. Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения кристаллических образцов получены при вращении под "магическим углом" с частотой 3.6 кГц и кросс-поляризацией ядер на спектрометре Bruker СХР 100 при частоте 25 МГц. Число накоплений сигналов свободной индукции равно 300. Количественный состав таутомерных форм определялся интегрированием соответствующих сигналов в спектрах ЯМР ^1H . Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществлялся методом ТСХ на пластинках марки Silufol UV-254, элюент бензол–ацетон, 2:1. 2-Метил-4-фенилтиосемикарбазид, тиокарбонгидразин, а также соединения **1** и **5** получены по известным методикам [18–21].

5-Тиосемикарбазидо(-тиокарбонгидразино)-3,3,5-триметилизоксазолидины (2a–с) и -3,5-диметил- Δ^2 -изоксазолины (6a,b). Смесь 0.02 моль соединения **1** (или **5**), 0.01 моль тиосемикарбазидо(-тиокарбонгидразино)а, нескольких капель уксусной кислоты и 50 мл этанола кипятят в течение 3 сут. После удаления растворителя при пониженном давлении остаток промывают эфиром и перекристаллизовывают из смеси этанол–вода, 4:1.

2,5,5-Триметил-4-фенил-1,2,4-триазаолидин-3-тион (3). Смесь 3.0 г (0.05 моль) ацетона и 4.5 г (0.025 моль) 2-метил-4-фенилтиосемикарбазида в 50 мл метанола кипятят 5 ч. После удаления растворителя в вакууме остаток перекристаллизовывают из бензола. Выход 4.2 г (75%), Т. пл. 132–134 °С. Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 1.37 (6H, с, 2 CH_3); 3.41 (3H, с, CH_3N); 4.45 (1H, уш. с, NH); 7.25–7.41 (5H, м. Н аром.). Спектр ЯМР ^{13}C (твердая фаза), δ , м. д.: 21.8 (2 CH_3); 34.7 (CH_3N); 85.6 ($\text{C}_{(5)}$); 127.6–142.5 (С аром.); 180.5 ($\text{C}_{(5)}$). Найдено, %: С 59.73; Н 6.78; N 19.04. $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{S}$. Вычислено, %: С 59.69; Н 6.83; N 18.99.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р. Э. Валтер *Кольчато-цепная изомерия в органической химии*, Зинатне, Рига, 1978, 238.
2. К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, *ХГС*, 825 (1992).
3. А. Ю. Ершов, В. А. Гиндин, А. В. Грибанов, *ЖОрХ*, **33**, 438 (1997).
4. Н. С. van der Plas, *ХГС*, 1649 (1994).
5. А. Ю. Ершов, А. В. Добродумов, *ХГС*, 852 (2000).
6. А. Ю. Ершов, А. В. Грибанов, В. А. Гиндин, А. И. Кольцов, *ЖОрХ*, **31**, 1054 (1995).
7. О. Б. Кузнецова, В. В. Алексеев, О. В. Солод, *Современные методы исследования органических соединений*, ЛГУ, Ленинград, 1990, 32.
8. G. Rajendran, S. R. Jain, *Org. Magn. Resonance*, **22**, 6 (1984).
9. G. Rajendran, S. R. Jain, *Org. Magn. Resonance*, **22**, 550 (1984).
10. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974, 381.
11. A. Belly, F. Petrus, J. Verducci, *Bull. Soc. chim. France*, No. 4, 1395 (1973).
12. А. Я. Тихонов, Л. Б. Володарский, *ЖОрХ*, **9**, 770 (1973).
13. А. Ю. Ершов, С. И. Якимович, К. Н. Зеленин, И. В. Зерова, *ЖОрХ*, **24**, 2287 (1988).
14. А. Ю. Ершов, Н. В. Кошмина, *ЖОрХ*, **34**, 953 (1998).
15. D. H. Hunter, C. McRoberts, J. J. Vittal, *Can. J. Chem.*, **76**, 522 (1998).
16. К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, И. П. Бежан, А. Ю. Ершов, В. А. Хрусталева, С. И. Якимович, *ХГС*, 1001 (1985).
17. А. Ю. Ершов, *ЖОрХ*, **31**, 1057 (1995).
18. K. A. Jensen, U. Anthoni, B. Kägi, C. Larsen, C. T. Pedersen, *Acta chem. scand.*, **22**, 1 (1968).
19. L. F. Audrieth, E. S. Scott, P. S. Kippur, *J. Org. Chem.*, **19**, 733 (1954).
20. C. Harries, L. Jablonsky, *Ber.*, **31**, 1371 (1898).
21. R. Escale, F. Petrus, J. Verducci, *Bull. Soc. chim. France*, No. 3–4, 725 (1974).

Институт высокомолекулярных соединений
РАН, Санкт-Петербург 199004, Россия
e-mail: ershov@hq.macro.ru

Поступило в редакцию 06.03.2000