

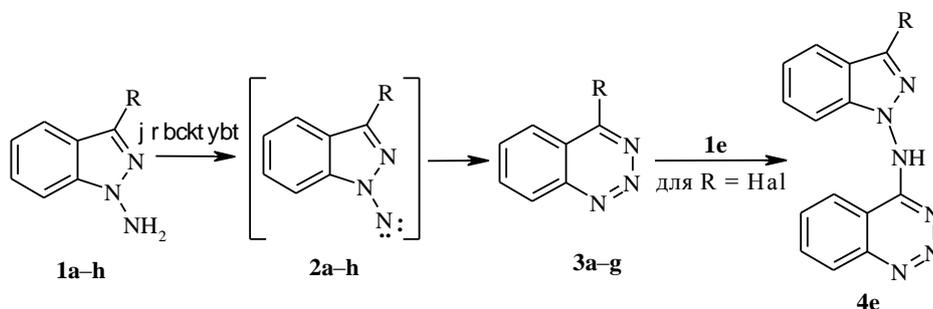
О. В. Дябло, А. Ф. Пожарский, В. В. Кузьменко,
М. А. Колесниченко

СИНТЕЗ И ОКИСЛЕНИЕ 1,3-ДИАМИНО- И 3-АЗИДО-1-АМИНОИНДАЗОЛОВ

Аминированием 3-амино- и 3-азидоиндазолов гидроксилзамин-О-сульфо-кислотой в щелочной среде получены не известные ранее 1,3-диамино- и 3-азидо-1-аминоиндазолы. Последние в растворе хлороформа подвергаются медленному автоокислению с образованием 4-аминобензо-1,2,3-триазина. 3-Амино-1-бензилиденаминоиндазол при действии муравьиной или уксусной кислоты рециклизуется в 3-амино-2-бензилиндазол, который образуется также при каталитическом гидрировании 1-бензиламино-3-нитро- и 1-бензилиденамино-3-нитроиндазолов.

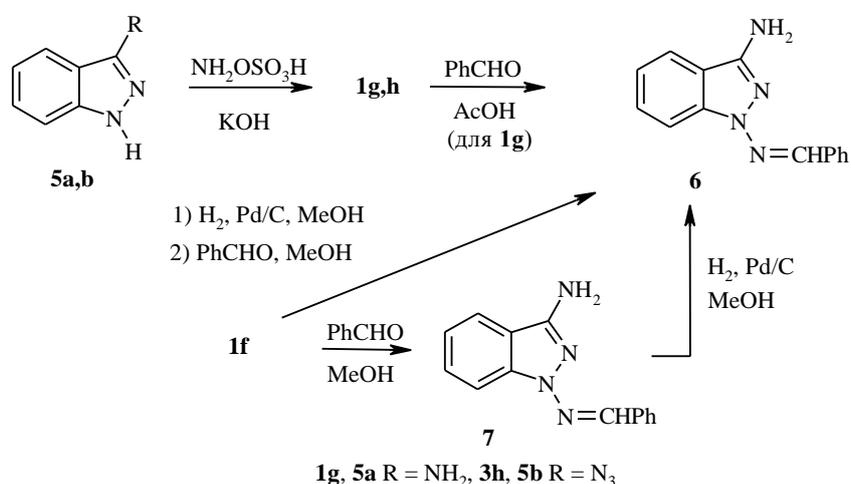
Ключевые слова: 3-азидо-1-аминоиндазол, 4-аминобензо-1,2,3-триазин, 3-амино-2-бензилиндазол, 1,3-диаминоиндазол, автоокисление.

1-Аминоиндазол (**1a**), а также его 3-метил-, 3-фенил- и 3-метоксипро-изводные **1b–d** при окислении тетраацетатом свинца превращаются в бензо-1,2,3-триазины **3a–d** [1, 2]. Предположительно, реакция протекает через соответствующий N-нитрен **2a–d**, который стабилизируется путем расширения цикла (см. дискуссию в обзоре [3]). Более своеобразно ведут себя 1-амино-3-галогениндазолы **1e** [4]: эти весьма неустойчивые соединения при действии тетраацетата свинца дают сложные смеси веществ неопределенной структуры, а в растворе хлороформа подвергаются медленному автоокислению с образованием 4-(3-галогеноиндазоллил-1)-амино-бензо-1,2,3-триазинов **4e**. Очевидно, это является результатом аминодегалогенирования промежуточно образующихся 4-галогенбензо-1,2,3-триазинов **3e** при действии исходного амина. Реакция заканчивается в течение 3–5 дней, выход соединений **4e** 16–27%. 1-Амино-3-нитроиндазол (**1f**) в растворе хлороформа не изменяется [5]. В свете данного наблюдения представлялось интересным посмотреть, как будут вести себя в этих условиях до сих пор не известные 1,3-диамино- (**1g**) и 3-азидо-1-аминоиндазолы (**1h**).



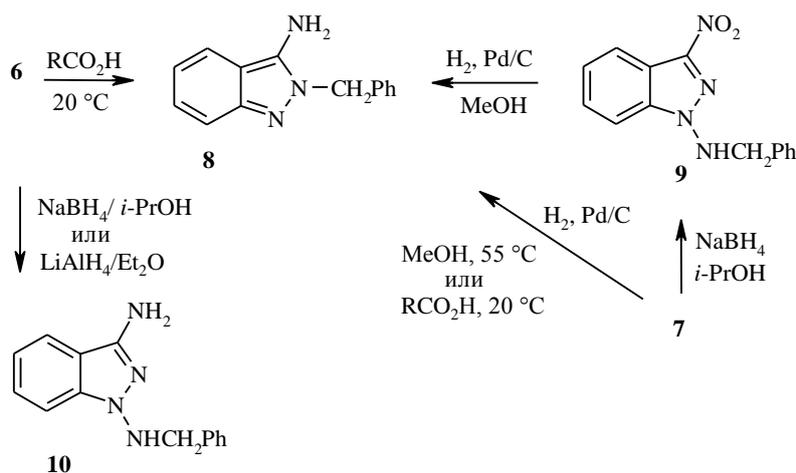
1–4 a R = H; b R = Me; c R = Ph; d R = OMe; e R = Cl, Br, I;
f R = NO₂; g R = NH₂; h R = N₃

Электрофильное аминирование 3-аминоиндазола **5a** гидросиламин-О-сульфокислотой (ГАСК) в растворе водной щелочи привело к образованию 1,3-диаминоиндазола **1g** с выходом 10%. Столь низкий выход может быть объяснен как трудностью аминирования амина **5a** (очевидно, из-за неполноты его превращения в N-анион), так и сложностью отделения продукта реакции от исходного вещества, требующего дробной кристаллизации. Действительный выход диамина **1g** достигает 21%, о чем говорит выделение с таким выходом его бензилиденпроизводного **6** при кипячении сырой реакционной смеси с бензальдегидом в уксусной кислоте. Для доказательства структуры соединения **6** оно было получено путем каталитического гидрирования водородом описанного ранее [5] 1-бензилиденамино-3-нитроиндазола (**7**) (выход 88%). Таким образом, N-аминогруппа в диамине **1g** в реакции с бензальдегидом более активна, чем 3-аминогруппа.

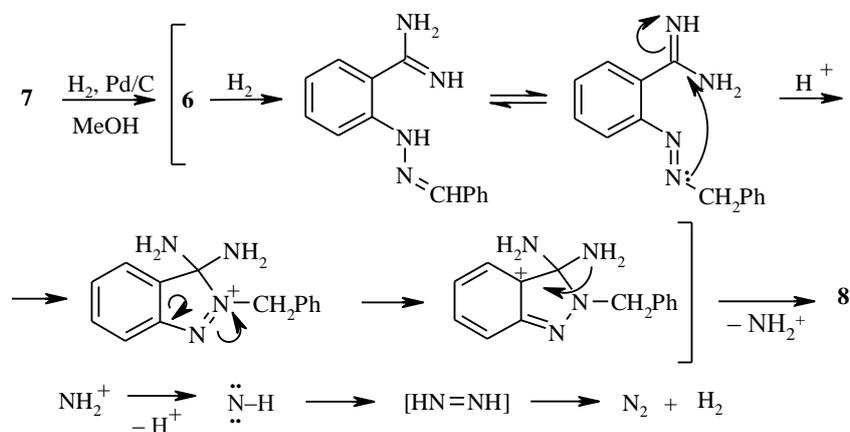


Нами были предприняты попытки разработать альтернативные методы синтеза диамина **1g**. Восстановление нитрогруппы в 1-амино-3-нитроиндазоле **1f** избытком водорода в присутствии 2% Pd/C привело лишь к образованию 3-аминоиндазола **5a**. Вероятно, элиминирование N-аминогруппы происходит уже в промежуточно образующемся 1,3-диаминоиндазоле **1g**. В пользу этого свидетельствует тот факт, что если реакцию прервать после поглощения трех моль-эквивалентов водорода, диамин **1g** (в виде бензилиденаминопроизводного **6**) удастся выделить с выходом 42%.

К сожалению, нам не удалось осуществить селективный гидролиз азометина **6** с целью получения диамина **1g**. В отличие от других подобных соединений (см. сводку данных в [3]) гидролиз азометина **6** в 4% HCl не протекает, а в средах более высокой кислотности при 20–100 °C наблюдается элиминирование бензилиденаминогруппы и образование только 3-аминоиндазола **5a**.



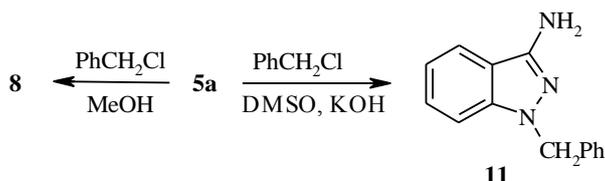
При исследовании гидролиза азометина **6** в муравьиной или уксусной кислотах мы неожиданно выделили ранее не известный 3-амино-2-бензил-индазол (**8**). Это же соединение вместо ожидаемого 3-амино-1-бензил-аминоиндазола (**10**) образуется и при восстановлении водородом 1-бензил-амино-3-нитроиндазола (**9**). Последний был получен действием боргидрида натрия в пропанол-2 на 1-бензилиденамино-3-нитроиндазол (**7**). Интересно отметить, что комплексные гидриды (испытывались NaBH_4 и LiAlH_4) не восстанавливают бензилиденаминогруппу в 3-амино-1-бензилиденаминоиндазоле **6**, в связи с чем получить 3-амино-1-бензиламиноиндазол **10** не удалось. Вероятно, это объясняется предварительной ионизацией 3-аминогруппы до инертного к дальнейшему восстановлению N-аниона.



Соединение **8** с выходом 10% образуется также при каталитическом гидрировании 1-бензилиденамино-3-нитроиндазола **7** в метаноле при комнатной температуре (вторым продуктом реакции является 3-амино-1-бензилиденаминоиндазол **6**). При повышении температуры реакции до 55°C выход соединения **8** возрастает до 75%. Увеличению выхода 3-амино-2-бензил-индазола **8** до 45–50% способствует также восстановление соединения **7** в муравьиной или уксусной кислотах.

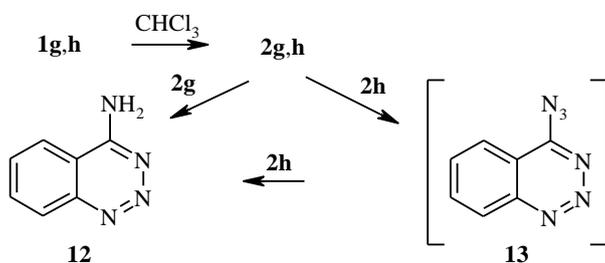
Обнаруженная реакция образования соединения **8** предположительно напоминает недавно открытую перегруппировку 1-алкиламинопиразолов и -индазолов соответственно в 1-алкил-5-аминопиразолы и 2-алкил-3-аминоиндазолы [6, 7].

Для доказательства структуры соединения **8** мы осуществили его независимый синтез, основанный на бензилировании 3-аминоиндазола **5a** бензилхлоридом в метаноле. Выход амина **8** составил 22%. Интересно, что при бензилировании соединения **5a** в среде ДМСО–KOH образуется только 3-амино-1-бензилиндазол (**11**) (выход 70%).



По аналогии с диамином **1g** 3-азидо-1-аминоиндазол **1h** получен аминированием 3-азидоиндазола **5b** избытком ГАСК (выход 20%).

В сравнении с 1-амино-3-галогеноиндазолом **1e** окисление аминов **1g** и **1h** в растворе хлороформа протекает еще медленнее и завершается за 27–30 дней. В ходе реакции из раствора медленно выпадает коричневый осадок, оказавшийся в обоих случаях 4-аминобензо-1,2,3-триазином (**12**) (выход 24–33%). Можно предположить, что, как и в случае 1-амино-3-галогеноиндазолов **1e**, реакция протекает через образование N-нитренов **2g,h**, которые рециклизуются в 4-амино- (**12**) или 4-азидобензо-1,2,3-триазины (**13**). Последний, вероятно, восстанавливается до амина **12**, реагируя с N-аминогруппой исходного амина.



Окисление аминов **1g** и **1h** тетраацетатом свинца в CH_2Cl_2 приводит к образованию смеси нестабильных, не поддающихся очистке веществ.

Таким образом, проведенная работа показала, что для автоокисления 1-аминоиндазолов в растворе хлороформа необходимо присутствие электронодонорного заместителя в положении 3. В качестве дополнительного подтверждения этого мы установили, что сам 1-аминоиндазол **1a** при длительном (10 дней) стоянии в растворе хлороформа практически не изменяется.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры синтезированных соединений записаны на приборе UR-20 в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H регистрировали на приборах Bruker-250 (соединения **1g,h**, **8**, **9**, **11**, **12**) и Unity-300 (соединение **6**). УФ и масс-спектры соединения **8** получены соответственно

на приборах Perkin Elmer UV-vis Spectrometer Lambda 10 и Perkin-Elmer Q-Mass 910. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках с Al_2O_3 IV степени активности по Брокману, проявление парами иода. Температуры плавления измеряли на приборе ПТП в запаянных стеклянных капиллярах и не подвергали исправлению. Исходные соединения синтезировали по следующим методикам: 1-амино-3-нитроиндазол **1f** [4], 1-бензилиденамино-3-нитроиндазол **7** [4], 3-аминоиндазол **5a** [8], 3-азидоиндазол **5b** [9].

1,3-Диаминоиндазол (1g). К нагретому до 60 °С раствору 1.33 г (0.01 моль) 3-аминоиндазола **5a** и 2.0 г (0.05 моль) NaOH в смеси 25 мл воды и 5 мл этанола добавляют раствор натриевой соли гидроксил-амин-О-сульфокислоты (ГАСК) в 10 мл воды, полученный нейтрализацией 2.5 г (0.022 моль) ГАСК избытком NaHCO_3 . Реакционную смесь перемешивают 20 мин и добавляют раствор натриевой соли ГАСК в 5 мл воды, полученный нейтрализацией 1.25 г (0.011 моль) ГАСК избытком NaHCO_3 . Смесь перемешивают 1 ч при 50 °С и по охлаждении экстрагируют хлороформом (2 × 30 мл). Хлороформ отгоняют, остаток подвергают дробной кристаллизации из *n*-октана. Получают 0.15 г (10%) соединения **1g**. Серые иглы с т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1570, 1620 (кольцо), 3190, 3287, 3380 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 3.9 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, N– NH_2); 4.9 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, C– NH_2); 7.01 (1H, м, 5-H); 7.37 (2H, м, 6-, 7-H); 7.46 (1H, м, 4-H). Найдено, %: C 56.42; H 5.63; N 38.13. $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}_4$. Вычислено, %: C 56.74; H 5.44; N 37.81.

1-Азидо-3-аминоиндазол (1h). К нагретому до 60 °С раствору 1 г (0.0063 моль) 3-азидоиндазола **5b** и 2 г (0.05 моль) NaOH в 25 мл воды добавляют раствор 2.5 г (0.022 моль) ГАСК в 10 мл воды, предварительно нейтрализованной сухим NaHCO_3 . Смесь перемешивают 1 ч при 55 °С, по охлаждении экстрагируют хлороформом (2 × 30 мл). Хлороформный раствор пропускают через колонку с Al_2O_3 (22 × 2.5 см), элюируя хлороформом. Собирают фракцию с R_f 0.4. После испарения хлороформа получают 0.22 г (20%) соединения **1h**. Бесцветные иглы с т. пл. 112 °С (разл., петролейный эфир). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 1620 (кольцо), 2120 (N_3), 3205, 3320 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 5.1 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, NH_2); 7.09 (1H, м, 5-H); 7.51 (1H, м, 6-H); 7.51 (2H, м, 4-, 7-H). Найдено, %: C 47.82; H 3.69; N 48.65. $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_6$. Вычислено, %: C 48.27; H 3.47; N 48.25.

3-Амино-1-бензилиденаминоиндазол (6). А. Раствор 0.35 г (2 ммоль) 1-амино-3-нитроиндазола **1f** в 130 мл метанола встряхивают в атмосфере водорода при 40–45 °С в присутствии 0.3 г 2% Pd/C в течение 8 ч. Катализатор отфильтровывают, к метанольному раствору добавляют 0.5 мл (5 ммоль) бензальдегида и кипятят 3 ч. Отгоняют 2/3 объема метанола, остаток упаривают досуха, растворяют в 30 мл хлороформа и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (30 × 2.5 см), элюируя хлороформом и собирая фракцию с R_f 0.6. После испарения хлороформа получают 0.2 г (42%) соединения **6**. Желто-зеленые кристаллы с т. пл. 127–129 °С (октан–бензол, 1:1). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1595, 1625 (кольцо), 1640 (C=N), 3095, 3200, 3310 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 4.35 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, NH_2); 7.13 (1H, 5-H, д. т., $J_{5,6} = 7.10$); 7.40 (4H, м, 3'-, 5'-, 6-H); 7.50 (1H, д. т., $J_{45} = 8.05$, 4-H); 7.73 (1H, д., $J_{67} = 8.42$, 7-H); 7.82 (2H, м, 2'-, 6'-H); 8.54 (1H, с., –CH=). Найдено, %: C 70.87; H 5.50; N 24.00. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Вычислено, %: C 71.16; H 5.11; N 23.71.

Б. Раствор 0.35 г (1.3 ммоль) 1-бензилиденамино-3-нитроиндазола **7** в 350 мл метанола встряхивают в атмосфере водорода при комнатной температуре в присутствии 0.3 г 2% Pd/C в течение 3 ч. Катализатор отфильтровывают, 4/5 объема метанола отгоняют, остаток упаривают досуха. Полученный желто-зеленый остаток растворяют в 30 мл хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 (30 × 2.5 см), элюент – хлороформ. Собирают две фракции. Первая (R_f 0.6) содержит 0.27 г (88%) соединения **6**. Желто-зеленые кристаллы с т. пл. 127–129 °С (октан–бензол, 1:1). Вторая фракция (R_f 0.4) представляет собой 2-бензил-3-аминоиндазол **8**. Выход 0.03 г (10%). Серо-зеленые кристаллы с т. пл. 139–140 °С (октан).

В. К нагретому до 60 °С раствору 1.33 г (0.01 моль) 3-аминоиндазола **5a** и 2 г (0.05 моль) NaOH в смеси 25 мл воды и 5 мл этанола добавляют раствор натриевой соли ГАСК в 10 мл воды, полученный нейтрализацией 2.5 г (0.022 моль) ГАСК избытком NaHCO_3 . Перемешивают 20 мин и добавляют раствор натриевой соли ГАСК в 5 мл воды, полученный нейтрализацией 1.25 г (0.011 моль) ГАСК избытком NaHCO_3 . Смесь перемешивают при 50 °С 1 ч и по охлаждении экстрагируют хлороформом (2 × 30 мл). Хлороформ отгоняют, к остатку добавляют 1 мл (0.01 моль) бензальдегида и 10 мл этанола.

Смесь кипятят 2 ч, растворитель упаривают досуха, образующийся желто-зеленый кристаллический осадок растворяют в 30 мл хлороформа и очищают на колонке с Al_2O_3 (30×2.5 см), элюент – хлороформ. Собирают фракцию с R_f 0.6. После испарения хлороформа получают 0.5 г (21%) желто-зеленых кристаллов соединения **6**. Т. пл. 127–129 °С (октан–бензол, 1:1).

Гидролиз 3-амино-1-бензилиденаминоиндазола (6). Суспензию 0.45 г (1.9 ммоль) соединения **6** в 10 мл конц. HCl кипятят 15 мин. Полученный раствор нейтрализуют конц. раствором аммиака до pH 7 и упаривают досуха. Остаток растирают с 10 мл этилацетата, отфильтровывают нерастворившийся NH_4Cl , раствор пропускают через колонку с Al_2O_3 (15×2.5 см), элюент – этилацетат. Собирают фракцию с R_f 0.3. После испарения растворителя получают 0.25 г (99%) 3-аминоиндазола (**5a**). Серые призмы с т. пл. 154 °С (бензол).

Подобным образом проводили гидролиз в 12% HCl при кипячении в течение 1 ч (выход соединения **5a** 56%), в 12% HCl при комнатной температуре в течение 24 ч (выход соединения **5a** 38%), в 8% HCl при комнатной температуре в течение 120 ч (выход соединения **5a** 19%).

3-Амино-2-бензилиндазол (8). А. Раствор 0.35 г (1.3 ммоль) 1-бензилиденамино-3-нитроиндазола **7** в 350 мл метилового спирта встряхивают 4 ч в атмосфере водорода при 55 °С в присутствии 0.3 г 2% Pd/C . Отфильтровывают катализатор, отгоняют 4/5 объема метанола, остаток упаривают досуха. Полученное масло растворяют в 30 мл хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 (30×2.5 см), элюируя хлороформом. Собирают фракцию с R_f 0.4. После испарения хлороформа получают 0.225 г (75%) соединения **8**. Серо-зеленые кристаллы с т. пл. 139–140 °С (октан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1560, 1635 (кольцо), 3170, 3330 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 3.75 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, NH_2); 5.42 (2H, с, CH_2); 6.83 (1H, м, 5-H); 7.2 (1H, м, 6-H); 7.3 (5H, м, 2'-, 6'-H); 7.36 (1H, д, 7-H, $^3J_{76} = 8.45$); 7.47 (1H, д, 4-H, $^3J_{76} = 8.87$). Масс-спектр, m/z (%): 223 (100) (M^+), 207 (5.93) ($\text{M}^+ - \text{NH}_2$), 146 (7.97) ($\text{M}^+ - \text{Ph}$), 132 (41.68) ($\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{Ph}$), 91 (75.47) (CH_2Ph), 77 (22.48) (Ph). УФ спектр (в метаноле), λ_{max} (lg ϵ): 260 (4.12), 268 (4.04), 335 (4.39).

Б. Раствор 0.1 г (0.4 ммоль) 3-амино-1-бензилиденаминоиндазола **6** в 10 мл конц. муравьиной или уксусной кислоты оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Нейтрализуют конц. раствором аммиака до pH 7 и экстрагируют хлороформом (3×10 мл). Хлороформный раствор пропускают через колонку Al_2O_3 (30×1.5 см), элюируя хлороформом. Собирают фракцию с R_f 0.4. После испарения хлороформа получают 0.07 г (75%) соединения **8**. Светло-зеленые кристаллы с т. пл. 139–140 °С (октан).

В. Раствор 0.134 г (0.5 ммоль) 1-бензиламино-3-нитроиндазола **9** в 50 мл метилового спирта встряхивают 4 ч в атмосфере водорода при 55 °С в присутствии 0.15 г 2% Pd/C . Отфильтровывают катализатор, отгоняют 4/5 объема метанола, остаток упаривают досуха. Полученное масло растворяют в 30 мл хлороформа и пропускают через колонку с Al_2O_3 (30×2.5 см), элюируя хлороформом. Собирают фракцию с R_f 0.4. После испарения хлороформа получают 0.08 г (72%) соединения **8**. Серо-зеленые кристаллы с т. пл. 139–140 °С (октан).

Г. Раствор 0.133 г (1 ммоль) 3-аминоиндазола **5a** и 0.072 мл (0.62 ммоль) бензилхлорида в 3 мл метанола кипятят 6 ч. Растворитель упаривают досуха, остаток суспензируют в 5 мл воды и экстрагируют хлороформом (3×3 мл). Хлороформную вытяжку пропускают через колонку с Al_2O_3 (20×1 см), элюент – хлороформ, собирая фракцию с R_f 0.4. После испарения растворителя получают 0.024 г (22%) серых кристаллов соединения **8**. Т. пл. 138–140 °С (октан). Водный раствор, содержащий гидрохлорид 3-аминоиндазола, обрабатывают конц. раствором аммиака до pH 7–8, отфильтровывают выпавший осадок 3-аминоиндазола **5a**. Выход 0.033 г (50%). Серые призмы с т. пл. 153–154 °С (бензол).

1-Бензиламино-3-нитроиндазол (9). К раствору 1 г (3.8 ммоль) 1-бензилиденамино-3-нитроиндазола **7** в 460 мл изопропилового спирта порциями добавляют 0.15 г (3.9 ммоль) боргидрида натрия и оставляют на сутки при комнатной температуре. Отгоняют 4/5 объема растворителя, остаток разбавляют 100 мл воды и нейтрализуют конц. HCl до pH 7. Реакционную смесь экстрагируют хлороформом (2×5 мл) и хроматографируют на колонке с Al_2O_3 (30×2.5 см), элюент – хлороформ. Собирают фракцию с R_f 0.9. После испарения хлороформа получают 0.2 г (20%) соединения **9**. Желтые кристаллы с т. пл. 118 °С (октан). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 1389, 1520 (NO_2), 1620 (кольцо), 3280 (NH). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д., J (Гц): 4.50 (2H, д, CH_2 , $^3J = 5.03$); 5.55 (1H, т, NH, $^3J = 5.02$); 7.30 (4H, м, 2'-, 6'-H); 7.40 (3H, м, 5-, 7-H); 8.18 (1H, м, 4-H). Найдено, %: C 62.92; H 4.77; N 21.18. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$.

Вычислено, %: С 62.68; Н 4.50; N 20.88.

3-амино-1-бензилиндазол (11). К раствору 0.14 г (2.5 ммоль) КОН в 20 мл ДМСО добавляют 0.133 г (1 ммоль) 3-аминоиндазола **5a**. Смесь перемешивают 5 мин и приливают в один прием 0.144 мл (1.25 ммоль) бензилхлорида. Смесь перемешивают 2 ч при комнатной температуре, разбавляют 30 мл воды, полученную эмульсию экстрагируют хлороформом (3 × 10 мл). Хлороформную вытяжку промывают водой (2 × 10 мл) и пропускают через колонку с Al₂O₃ (20 × 1.5 см), элюент – хлороформ. Собирают фракцию с R_f 0.6. После испарения хлороформа получают 0.158 г (70%) соединения **11**. Кремовые пластинки с т. пл. 115–116 °С (октан). Лит. т. пл. 116 °С (этанол) [10]. Спектр ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м. д.: 3.75 (2H, уш. с, исчезает после дейтерирования, NH₂); 5.35 (2H, с, CH₂); 7.01 (1H, м, 5-H); 7.24 (7H, м, 2'-, 6'-, 6-, 7-H); 7.53 (1H, м, 4-H).

4-Аминобензо-1,2,3-триазин (12). А. Раствор 0.1 г (0.67 ммоль) 1,3-диаминоиндазола **1g** в 20 мл хлороформа оставляют на 30 сут при комнатной температуре. Из раствора постепенно выпадает коричневый осадок, который отфильтровывают и промывают хлороформом. Получают 0.032 г (33%) соединения **12**. Коричневые кристаллы с т. пл. 270 °С. Согласно [11], т. пл. соединения **12** 266 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1655 (C=N), 3151, 3399 (NH₂). Спектр ЯМР (DMSO-d₆), δ, м. д.: 8.00 (1H, м, 6-H); 8.15 (2H, м, 7-,8-H); 8.50 (1H, м, 5-H); 9.10 (2H, уш. с, NH₂, исчезает после дейтерирования).

Б. Раствор 0.1 г (0.57 ммоль) 3-азидо-1-аминоиндазола **1h** в 20 мл хлороформа оставляют на 27 сут при комнатной температуре. Из раствора постепенно выпадает коричневый осадок, который отфильтровывают и промывают хлороформом. Получают 0.02 г (24%) соединения **12**. Коричневые кристаллы с т. пл. 270 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. D. J. Adams, S. Bradbury, D. C. Horwell, M. Keating, C. W. Rees, R. C. Storr, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 828 (1971).
2. A. J. Boulton, R. Fruterro, J. D. K. Saka, M. T. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, No. 7, 31 (1975).
3. V. V. Kuzmenko, A. F. Pozharskii, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **53**, 85 (1992).
4. А. Ф. Пожарский, А. А. Антоненко, А. И. Чернышев, Г. Г. Александров, В. В. Кузьменко, В. А. Озерянский, *ХГС*, 1355 (1994).
5. В. В. Кузьменко, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 1343 (1996).
6. D. Sanz, R. M. Claramunt, J. Elguero, L. Slazar, M. Espada, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, 809 (1990).
7. L. Salazar, M. Espada, C. Avendano, R. M. Claramunt, D. Sanz, J. Elguero, *J. Org. Chem.*, **57**, 1563 (1992).
8. F. C. Cooper, *J. Chem. Soc.*, 4212 (1958).
9. M. Kosevar, D. Kolman, H. Krajnc, S. Polanc, B. Porovne, B. Stanovnik, M. Tis, *Tetrahedron*, **32**, 725 (1976).
10. Т. П. Филиппских, А. Ф. Пожарский, *ХГС*, 952 (1977).
11. E. W. Parnell, *J. Chem. Soc.*, 4930 (1961).

Ростовский государственный университет,
Ростов-на-Дону 344090, Россия
e-mail: ODyablo@chimfak.rsu.ru

Поступило в редакцию 07.07.99