

Р. Ф. Амбарцумова

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭФИРОВ БЕНЗОТИАЗОЛИЛАМИНО(ИМИНО)ПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ

Взаимодействие 2-алкиламинобензотиазолов с метилакрилатом приводит к преимущественному образованию *N*-алкил-*N*-(β -метоксикарбонилэтил)-2-аминобензотиазолов при кипячении или 2-(алкилимино)-3-(β -метоксикарбонилэтил)бензотиазолинов при комнатной температуре. Из незамещенного 2-аминобензотиазола и метилакрлата получается сложная смесь продуктов, в которой основным является 2-оксо-3,4-дигидро-2*H*-пиримидо[2,1-*b*]бензотиазол. При нагревании полученных бензотиазолинов до 140 °С имеет место полная или частичная их деструкция.

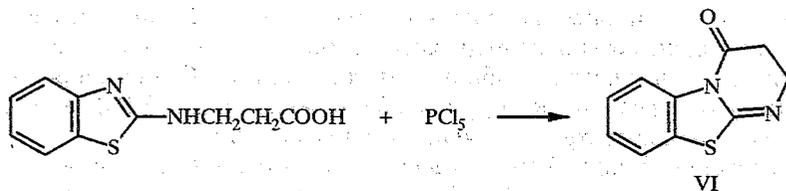
В продолжение изучения амбифункциональных гетероциклических аминов в реакциях нуклеофильного замещения и присоединения [1] в настоящей работе исследовано взаимодействие 2-аминобензотиазола (Ia) и его производных (Iб,в) с метилакрилатом.

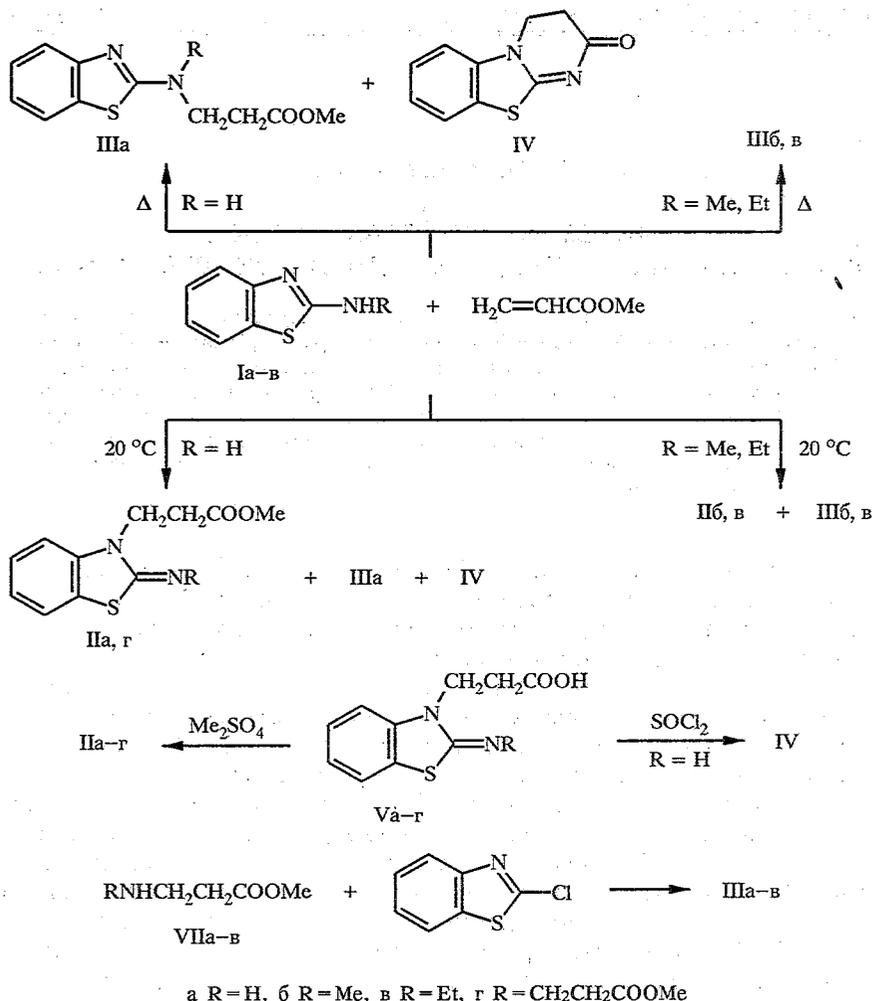
Реакции эфиров непредельных кислот с соединением Ia описаны на примере эфиров β -аминокротоновой [2], этоксиметиленамалоновой [3, 4], 2-аминофумаровой [5] и этоксиакриловой кислот [6]. Во всех случаях наблюдалось взаимодействие по сложнойэфирной группе, двойная связь при этом не затрагивалась. Осуществлено нуклеофильное присоединение 2-аминобензотиазолов к эфирам пропиоловой [6—9] и ацетилендикарбоновой [5, 9, 10] кислот. Образование в этих реакциях 2-оксопиримидобензотиазолов свидетельствует о том, что происходит присоединение к связи $C\equiv C$ с участием эндоциклического атома азота гетеросистемы. Реакции 2-(*R*-амино)бензотиазолов с эфирами непредельных кислот до настоящего времени не были изучены.

При кипячении аминов Iб,в в растворе метилакрлата вместо ожидаемых 2-(алкиламино)-3-(β -метоксикарбонилэтил)бензотиазолинов (IIб,в) были выделены *N*-алкил-*N*-(β -метоксикарбонилэтил)-2-аминобензотиазолы (IIIб,в). В случае незамещенного амина Ia в этих условиях кроме соединения IIIа был получен также 2-оксо-3,4-дигидро-2*H*-пиримидо[2,1-*b*]бензотиазол (IV), т. е. продукт циклизации, по-видимому, промежуточно образующегося иминоэфира (IIа). Проведение последней реакции при температуре 50...55 °С позволяет выделить помимо циклического продукта IV аминоэфир (IIIа).

Встречный синтез соединения IV осуществлен циклизацией 2-имино-3-(β -карбоксиэтил)бензотиазолина (Va) под действием хлористого тионила. Для сравнения обработкой 2-(β -карбоксиэтиламино)бензотиазола пятихлористым фосфором синтезирован 4-оксо-2,3-дигидро-4*H*-пиримидо[2,1-*b*]бензотиазол (VI).

Предположив, что аминосоединения IIIб,в образовались в результате имино-аминной изомеризации, как это имело место в ряду





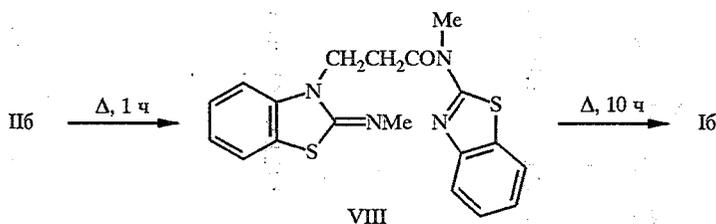
карбоксиэтильных производных аминобензотиазолов [11], мы провели взаимодействие аминов Ia—в с метилакрилатом при комнатной температуре и действительно обнаружили в реакционных смесях наряду с аминоизомерами IIIa—в присутствие значительных количеств иминоподпродуктов IIa—г (амин Ia образует продукты моно- и бис-присоединения), а также дигидро-2H-пиримидобензотиазол IV. Эфиры IIб—г были выделены из смесей, а также получены встречными синтезами — этерификацией соответствующих кислот Vб—г диметилсульфатом.

Синтезировать эфир IIa в чистом виде не удалось, так как при этерификации кислоты Va образуется эквимольная смесь эфиров IIa и IIб (по данным спектра ПМР). При попытке очистить вещество IIa с помощью колоночной хроматографии, как и в случае соединений IIб—г, была получена соответствующая кислота.

Аминоэфиры IIIa—в не омылялись на хроматографической колонке. Они были получены также встречным синтезом — алкилированием метиловых эфиров β-алкиламинопропионовой кислоты (VIIa—в) 2-хлорбензотиазолом.

Для проверки версии изомеризации иминоподпродуктов II в аминоэфиры III была изучена термическая стабильность соединения IIб. При кипячении его в ксилоле уже через 1 ч фиксируется образование амида (VIII), а через 10 ч происходит полная деструкция эфира IIб до амина Ib.

Образование амида VIII, по-видимому, является результатом алкилирования эфиром IIб амина Ib, образовавшегося при частичном разложении



этого эфира. Таким образом, хотя иминоэфир Iб не термостабилен, изомеризация его в аминокэфир IIIб не наблюдается. По-видимому, исключительное или преобладающее образование аминокэфиров IIIб,в при кипячении тиазолов Iб,в в метилакрилате объясняется совокупностью двух факторов: двойственной реакционной способностью аминов Iб,в и термолабильностью их иминоизомеров IIб,в, разложение которых до аминов Iб,в приводит к постепенному накоплению соединений IIIб,в, вполне стабильных в условиях реакции.

Использование метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) позволило проследить динамику накопления имино- и аминокпродуктов в реакционных смесях. Из табл. 1 видно, что с увеличением продолжительности взаимодействия аминов Iб,в с метилакрилатом суммарный выход эфиров IIб,в и IIIб,в растет, но соотношение IIб : IIIб и IIв : IIIв уменьшается.

Строение полученных соединений было подтверждено физико-химическими методами исследования (табл. 2). Так, в ИК спектрах эфиров II и III имеются интенсивные полосы поглощения валентных колебаний экзоциклической ($1640...1650\text{ см}^{-1}$) и эндоциклической ($1551...1580\text{ см}^{-1}$) связей $\text{C}=\text{N}$. Карбонил сложноэфирной группы представлен интенсивной полосой поглощения в области $1734...1750\text{ см}^{-1}$. Различия в ИК спектрах 2-оксо- и 4-оксопиримидобензотиазолов IV и VI обусловлены наличием или отсутствием сопряжения связей $\text{C}=\text{N}$ и $\text{C}=\text{O}$.

В масс-спектрах продуктов II и III наблюдаются пики молекулярных ионов, максимальные для аминокпроизводных III и намного менее интенсивные в случае иминопроизводных II, что подтверждает наши данные о различной термостабильности этих соединений. Для спектров ПМР исследуемых веществ характерно присутствие двухпротонного триплета группы CH_2 в области $3,40...3,85$, если эта группа находится при атоме азота боковой цепи, или $4,01...4,45$ м. д., если она связана атомом азота цикла. Для

Т а б л и ц а 1

Результаты взаимодействия соединений Iб,в с метилакрилатом при $20...25\text{ }^\circ\text{C}$ (данные анализа с помощью ВЭЖХ)

Исходный амин	Время реакции, сут	Содержание соединений в реакционной смеси, %		
		I	II	III
Iб	6	96	3	1
	30	20	57	23
	50	8	62	30
	0,42*	16	—	84
Iв	30	26	56	18
	35	14	64	22
	0,75*	12	28	60

* Реакция проводилась при кипячении реагентов.

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , см ⁻¹		УФ спектр, λ_{max} , нм	Масс-спектр, m/z (I _{отн.} %)		Спектр ПМР, δ , м. д.				
	C=N	C=O		M ⁺	прочие ионы	CH ₂ N т	CH ₂ CO т	MeO с	Наром м	другие протоны
Пб	1650	1740	222,5, 263, 302	250(35)	219(8), 191(32), 177(6), 164(100), 150(14), 136(51), 135(29)	4,15	2,67	3,57	6,80...7,50 (4H)	2,99 (3H, с, NMe)
Пв	1640	1750	224, 263,5, 306	264(45)	249(36), 233(8), 205(29), 192(14), 178(100), 177(31), 163(52), 150(74), 136(49), 135(25)	4,12	2,67	3,52	6,75...7,70 (4H)	1,19 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 3,15 (2H, к, CH ₂ CH ₃)
Пг	1640	1750	222,5, 263, 303	322(48)	291(25), 263(62), 249(100), 236(80), 189(13), 173(63), 163(77), 150(46), 136(28), 135(21)	4,15, 3,40	2,70, 2,60	3,58	6,82...7,55 (4H)	—
Пд	1580	1748	224, 267,5, 297 (пл)	236(100)	205(21), 177(90), 163(81), 150(71), 136(28), 135(27)	3,76	2,75	3,70	7,0...7,75 (4H)	—
Пб	1558	1734	227, 270, 298 (пл)	250(100)	219(17), 191(61), 177(100), 164(83), 163(39), 150(16), 136(74), 135(26)	3,85	2,70	3,65	7,0...7,75 (4H)	3,12 (3H, с, NMe)
Пв	1551	1740	227,275, 299 (пл)	264(99)	249(4), 233(16), 205(31), 191(57), 178(35), 177(59), 163(100), 150(15), 136(21), 135(11)	3,80	2,74	3,60	7,0...7,75 (4H)	1,20 (3H, т, CH ₂ CH ₃); 3,42 (2H, к, CH ₂ CH ₃)
IV	1535	1660	217,3, 232 (пл), 255 (пл), 273 (пл), 282,5 (пл), 310	204(42)	176(100), 148(37), 134(4)	4,45	3,00	—	7,25...7,70 (4H)	—
VI	1648	1725	—	204(100)	177(23), 162(68), 150(18), 149(25), 135(49)	3,75	2,62	—	6,80...7,80 (4H)	—
VIII	1555	1680	224, 277, 289 (пл), 300,5	382(4)	219(47), 218(48), 189(51), 177(41), 164(100), 136(90), 135(76)	4,01	3,12	—	6,90...7,85 (8H)	3,20 (3H, с, NMe); 3,75 (3H, с, NMe)

длинноволновых максимумов поглощения в УФ спектрах характерен bathochromный сдвиг при переходе от иминоэфиров II к их аминоизомерам III.

Таким образом, нами впервые осуществлено присоединение 2-аминобензотиазолов к эфиру непердельной кислоты и показано, что в условиях кинетического контроля реакция осуществляется главным образом по эндоциклическому атому азота гетеросистемы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr, УФ спектры — на спектрометре Hitachi EPS-3T в этаноле. Спектры ПМР растворов соединения IV в трифторуксусной кислоте и остальных соединений в дейтерохлороформе записаны на приборе Tesla BS-567 (100 МГц) при 20...25 °С, внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры получены на приборе MX-1310, температура системы прямого ввода пробы 100...130 °С, ионизирующее напряжение 50 эВ, реперное вещество перфторкеросин. Масс-спектр эфира IIa записан в условиях низкотемпературного испарения пробы образца реакционной смеси, полученной в результате взаимодействия амина Ia с метилакрилатом при 20 °С. Анализы выполнены методом ВЭЖХ на приборе Милихром-1 на стальной колонке (64 × 2 мм), заполненной сорбентом Silasorb 600 с размером частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь гексан—хлороформ—изопропанол в соотношении 80 : 15 : 5 по объему, скорость элюирования 100 мкл/мин, применяли УФ детекторирование при 250 нм. Разделение и очистку веществ проводили на хроматографической колонке с силикагелем L 100/160. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью веществ осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах: а бензол—хлороформ—ацетон, 1 : 1 : 1; б бензол—ацетон, 4 : 1; в этанол—вода, 2 : 1. Температуры плавления определены на микроскопном столике Voetius. В эксперименте использовали свежеперегнанный метилакрилат, стабилизированный гидрохиноном. Исходный амин Ia — коммерческий продукт. Другие использованные соединения синтезированы по известным методикам: Ib [12], Iv [13], Va, г [14], Vб—в [15], VIIa [16], VIIIб [17], VIIв [18], 2-хлорбензотиазол [19], 2-(β-карбокситил)аминобензотиазол [20].

2-Имино-3-(β-метоксикарбонилэтил)бензотиазолин (IIa). К суспензии 1,2 г (5,5 ммоль) кислоты Va и 0,8 г (6,9 ммоль) прокаленного поташа в 10 мл сухого ацетона добавляют по каплям при перемешивании 0,73 г (5,8 ммоль) диметилсульфата и полученную смесь кипятят 5 ч. Охлажденную реакционную массу фильтруют, фильтрат упаривают, остаток экстрагируют эфиром (3 × 5 мл). Экстракт упаривают и остаток экстрагируют горячим гексаном (2 × 5 мл). После упаривания гексана получают 0,38 г маслянистого продукта, который, по данным ВЭЖХ и спектра ПМР, является смесью (1 : 1) эфиров IIa и IIб. Выход соединения IIa — 15%, соединения IIб — 14%. Эфир IIa, спектр ПМР: 2,72 (2H, т, CH₂CO); 3,60 (3H, с, OMe); 4,25 (2H, т, CH₂N); 6,80...7,50 м. д. (4H, м, Наром). Масс-спектр, *m/z* (*I*, %): M⁺ 236(19), 205(4), 177(21), 163(33), 150(100), 135(10). Спектральные характеристики эфира IIб представлены в табл. 2. При попытке разделения смеси эфиров IIa и IIб на хроматографической колонке (элюенты гексан, бензол, спирт) получают 0,13 г кислоты Va, *T*_{пл} 148...150 °С, *R*_f 0,54 (в) и 0,11 г кислоты Vб, *T*_{пл} 156...157 °С, *R*_f 0,41 (в). Температуры плавления смешанных проб соединений Va и Vб с ранее синтезированными образцами не дают депрессий.

2-Метилимино-3-(β-метоксикарбонилэтил)бензотиазолин (IIб). К суспензии 5,4 г (23 ммоль) кислоты Vб и 3,15 г (23 ммоль) прокаленного поташа в 50 мл сухого ацетона добавляют по каплям при перемешивании 2,93 г (23 ммоль) диметилсульфата и кипятят 5 ч. Охлаждают, фильтруют неорганический осадок, фильтрат упаривают, остаток экстрагируют кипящим гексаном, получают 4,5 г (79%) эфира IIб, *T*_{пл} 31...33 °С (из гексана). *R*_f 0,73 (а). Найдено, %: C 57,39; H 5,55; N 11,25. C₁₂H₁₄N₂O₂S. Вычислено, %: C 57,58; H 5,64; N 11,19.

Аналогично исходя из кислоты Vв или Vг получают соединения IIв или IIг соответственно.

2-Этилимино-3-(β-метоксикарбонилэтил)бензотиазолин (IIв). Выход 54%. Масло, *R*_f 0,72 (а). Найдено, %: C 59,21; H 6,27; N 10,50. C₁₃H₁₆N₂O₂S. Вычислено, %: C 59,07; H 6,10; N 10,60.

2-(β-Метоксикарбонилэтилимино)-3-(β-метоксикарбонилэтил)бензотиазолин (IIг). Выход 80%. *T*_{пл} 48,5...49 °С (из гексана), *R*_f 0,82 (а). Найдено, %: C 56,13; H 5,41; N 8,61. C₁₅H₁₈N₂O₄S. Вычислено, %: C 55,95; H 5,63; N 8,70.

N-(β-Метоксикарбонилэтил)-2-аминобензотиазол (IIIa). Смесь 0,85 г (5 ммоль) 2-хлорбензотиазола и 1,01 г (10 ммоль) эфира VIIa выдерживают на масляной бане 2 ч при

перемешивании и температуре 125...130 °С. Реакционную массу охлаждают, промывают водой, сушат, масло растирают с гексаном. Получают 0,3 г (25%) аминоэфира IIIa. $T_{пл}$ 87...88 °С (из гексана). R_f 0,42 (а). Найдено, %: С 56,05; Н 5,37; N 11,67. $C_{11}H_{12}O_2S$. Вычислено, %: С 55,91; Н 5,56; N 11,86.

Аналогично исходя из амина VIIb или VIIв получают соединение IIIб или IIIв соответственно.

N-Метил-N-(β-этоксикарбонил)-2-аминобензотиазол. Выход 35%. $T_{пл}$ 85...86 °С (из гексана). R_f 0,80 (а).

N-Этил-N-(β-метоксикарбонилэтил)-2-аминобензотиазол (IIIв) очищают хроматографированием на колонке. Выход 31%. Масло. R_f 0,82 (а). Найдено, %: С 58,89; Н 5,99; N 10,57. $C_{13}H_{16}N_2O_2S$. Вычислено, %: С 59,07; Н 6,10; N 10,60.

2-Оксо-3,4-дигидро-2Н-пиримидо[2,1-*b*]бензотиазол (IV). К 5 мл охлажденного до -10 °С этанола добавляют 0,6 г (5 ммоль) хлористого тионила и затем порциями 0,62 г (2,8 ммоль) кислоты Va. Реакционную массу перемешивают 1 ч при комнатной температуре, затем упаривают на воздухе. Остаток растворяют в воде, нейтрализуют аммиаком, продукт отфильтровывают и промывают водой. Получают 0,45 г (79%) соединения IV. $T_{пл}$ 212...213 °С (из смеси ацетон—гексан, 1 : 1) [22], R_f 0,08 (б).

Взаимодействие 2-(R-амино)бензотиазолов с метилакрилатом при нагревании. А. Перемешивают 1,5 г (10 ммоль) амина Ia в 10 мл метилакрилата 50 ч при 50...55 °С (водяная баня). Реакционную смесь упаривают, остаток промывают 3 мл ацетона, получают 0,41 г (20%) продукта IV. Из фильтрата колоночной хроматографией выделяют 0,25 г (11%) эфира IIIa.

Б. Кипятят 10 ммоль амина Ia—в 15 мл метилакрилата 10 ч, далее реакционную смесь упаривают. В случае амина Ia остаток после упаривания промывают горячим бензолом и выделяют продукт IV с выходом 23%, Ib,в — остаток экстрагируют горячим гексаном и после упаривания экстракта получают эфиры IIIб,в соответственно. Продукт IIIб очищают перекристаллизацией, выход 56%. Продукт IIIв очищают колоночной хроматографией, выход 42%.

Соединения IIIa—в и IV идентичны описанным выше заведомым образцам по R_f , данным ВЭЖХ и ИК спектров, а также отсутствию депрессии $T_{пл}$ смешанной пробы в случае соединений IIIa,б и IV.

Взаимодействие 2-(R-амино)бензотиазолов с метилакрилатом при комнатной температуре. Перемешивают 5 ч при комнатной температуре 5 ммоль амина Ia—в 3 мл метилакрилата и оставляют на 6...50 сут (табл. 1) периодически встряхивая. В случае амина Ia через 35 сут реакционную смесь фильтруют, осадок промывают эфиром и метанолом, получают соединение IV с выходом 19%. Смыв с осадка объединяют с фильтратом, упаривают, полученный остаток I анализируют с помощью ТСХ и ВЭЖХ. По данным ВЭЖХ, в нем содержится 12% амина Ia, 45% эфира IIIa, 30% эфира IIIг и 13% соединения IV. Остаток I обрабатывают холодным пентаном, экстракт упаривают и полученный остаток 2 вновь обрабатывают как остаток I. При масс-спектрометрическом анализе итогового остатка 3 в различных температурных режимах получают масс-спектры соединений IIIa и IIIг. При попытке выделения последних из остатка 3 колоночной хроматографией с последовательным элюированием гексаном, бензолом и этанолом получают кислоты Va с $T_{пл}$ 149...150 °С, R_f 0,54 (е) и Vг с $T_{пл}$ 164...165 °С, R_f 0,69 (е). Кислоты Va и Vг не дают депрессии $T_{пл}$ с ранее синтезированными образцами [14].

В случае амина Ib реакционную смесь упаривают через 50 сут, остаток (данные ВЭЖХ см. табл. 1) промывают смесью гексан—метанол (10 : 1). Выход эфира IIIб 22%. Маточный раствор упаривают, остаток растирают при -78 °С с гексаном и перекристаллизовывают из гексана. Выход эфира IIIб 43%.

Полученную при взаимодействии амина Ib с метилакрилатом в течение 35 сут (табл. 1) реакционную смесь упаривают. Многократным переосаждением остатка из гексана при -78 °С выделяют эфир IIIв с выходом 25%. Из фильтрата колоночной хроматографией (элюент гексан) выделяют эфир IIIв с выходом 16% и амин Ib с выходом 10%.

Продукты IIIб,в, IIIб,в и IV идентичны описанным выше заведомым образцам по R_f , данным ВЭЖХ и ИК спектрам, а также отсутствию депрессии $T_{пл}$ смешанной пробы в случае соединений IIIб, IIIб и IV.

4-Оксо-2,3-дигидро-4Н-пиримидо[2,1-*b*]бензотиазол (VI). К суспензии 0,05 г (2,3 ммоль) 2-(β-карбоксиэтиламино)бензотиазола в 3 мл сухого хлороформа добавляют 0,15 г (7,2 ммоль) пятихлористого фосфора. Реакционную смесь перемешивают 2 ч, осадок отфильтровывают, растворяют в воде, раствор нейтрализуют водным аммиаком. Получают 0,03 г (67%) соединения

VI. $T_{пл}$ 84...86 °C (из водного этанола). R_f 0,62 (б). Найдено, %: С 58,71; Н 3,89; N 13,80. $C_{10}H_8N_2OS$. Вычислено, %: С 58,81; Н 3,95; N 13,72.

N-Метил-N- $[\beta$ -(2-метилиминобензотиазолин-3-ил)пропионамидо]бензотиазол (VIII). Кипятят 0,8 г (3,2 ммоль) эфира IIb в 10 мл *m*-ксилола 2 ч, реакционную массу упаривают, промывают 2 мл этанола и получают 0,15 г (25%) амида VIII. $T_{пл}$ 210...212 °C (из бензола), R_f 0,79 (а). Найдено, %: С 59,41; Н 4,50; N 17,44. $C_{19}H_{18}N_4OS_2$. Вычислено, %: С 59,66; Н 4,74; N 14,65.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амбариумова Р. Ф., Космачева Л. П. // ХГС. — 1991. — № 5. — С. 685.
2. Antaki H., Petrov V. // J. Chem. Soc. — 1951. — N 2. — P. 551.
3. Pat. 670753 S. African / Nair M. D., Georg T. // C. A. — 1969. — Vol. 70. — 47489.
4. Alaimo R. J. // J. Heterocycl. Chem. — 1973. — Vol. 10. — P. 769.
5. Wade J. J., Hegel R. F., Toso C. B. // J. Org. Chem. — 1979. — Vol. 44. — P. 1811.
6. Reimlinger H., Peiren M. A., Merenyi R. // Chem. Ber. — 1975. — Bd 108. — S. 3894.
7. Dunwell D. W., Evans D. // J. Chem. Soc. (C). — 1971. — N 11. — P. 2094.
8. Al-Jallo H. N., Muniem M. A. // J. Heterocycl. Chem. — 1978. — Vol. 15. — P. 849.
9. Ogura H., Kawano M., Itoh T. // Chem. Pharm. Bull. — 1973. — Vol. 21. — P. 2019.
10. Santagati A., Santagati M., Russo F. // J. Heterocycl. Chem. — 1988. — Vol. 25. — P. 951.
11. Сапрыкина В. А., Амбариумова Р. Ф. // ДАН УзССР. — 1987. — № 12. — С. 27.
12. Рыкис С. Г., Вельтман Р. П. // Укр. хим. ж. — 1952. — Т. 18. — С. 102.
13. Reynolds V. J. A. // J. Heterocycl. Chem. — 1968. — Vol. 5. — P. 471.
14. Рожкова Н. К., Сапрыкина В. А. // Узб. хим. ж. — 1974. — № 3. — С. 60.
15. Сапрыкина В. А., Амбариумова Р. Ф., Рожкова Н. К. // ХГС. — 1986. — № 7. — С. 986.
16. Гринштейн Дж., Виниц М. // Химия аминокислот и пептидов. — М.: Мир, 1965. — С. 426.
17. Lindsay R. D., Cheldelin V. H. // J. Amer. Chem. Soc. — 1950. — Vol. 72. — P. 828.
18. Шарафканов А. Ш., Бутин Б. М., Мурзагулова К. Б., Газалиев А. М. // Химия и химическая технология. — Алма-Ата, 1974. — Т. 16. — С. 112.
19. Дроздов Н. С., Ставровская В. И. // ЖОХ. — 1937. — Т. 7. — С. 2813.
20. Ried W., Schiller H. // Chem. Ber. — 1953. — Bd 86. — S. 730.
21. Рашкес Я. В., Амбариумова Р. Ф., Сапрыкина В. А., Рожкова Н. К. // ЖОрХ. — 1978. — Т. 14. — С. 1980.
22. Tsatsas G., Costakis E. // J. Chem. Soc. Chem. Commun. — 1967. — N 19. — P. 991.

Институт химии растительных веществ
АН Республики Узбекистан,
Ташкент 700170

Поступило в редакцию 19.03.96
После переработки 22.10.96