

И. В. Боровлев<sup>1\*</sup>, О. П. Демидов<sup>1</sup>, Н. А. Сайгакова<sup>1</sup>

### АРИЛАМИНИРОВАНИЕ 1,3,7-ТРИАЗАПИРЕНА

Прямым окислительным нуклеофильным замещением водорода синтезированы 6-арил(гетарил)амино-1,3,7-триазапирены. Реакцией нуклеофильного *inco*-замещения метоксигрупп получены 6,8-бис(арил(гетарил)амино)-1,3,7-триазапирены.

**Ключевые слова:** 1,3,7-триазапирены, *inco*-замещение метоксигрупп, нуклеофильное замещение водорода, окислительное ариламинование.

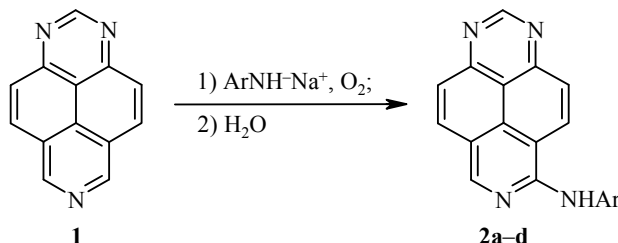
Практическая значимость ароматических и гетероароматических аминов общеизвестна [1, 2]. Традиционная методология их получения основана на нуклеофильном замещении галогенов или других нуклеофугных групп в обычных условиях [3] или в условиях катализа [4]. В случае электронодефицитных азинов альтернативой могут быть реакции прямого окислительного нуклеофильного замещения водорода [5, 6] на соответствующую аминогруппу, поскольку эти реакции не требуют предварительного введения в молекулу хороших уходящих групп и использования дорогих катализаторов или лигандов.

Ранее мы сообщали об успешном окислительном аминировании [7] и алкиламинировании [8] 1,3,7-триазапиренов в водной среде при использовании одноэлектронного окислителя –  $K_3Fe(CN)_6$ . В продолжение этих исследований мы заинтересовались возможностью синтеза ариламинопроизводных данного гетероцикла, что и стало целью настоящей работы. Механизм реакций окислительного  $S_NH$ -аминирования включает стадию нуклеофильного присоединения амина с образованием  $\sigma^H$ -аддукта и его последующую реароматизацию под действием окислителя. Однако условия этих реакций не подходят для проведения ариламинования вследствие низкой нуклеофильности ариламинов и их высокой чувствительности к окислителям. По этой причине реакции  $S_NH$ -ариламинирования являются весьма редкими. Большая часть из них являются внутримолекулярными процессами [9–11].

К настоящему времени межмолекулярное окислительное ариламинование в ряду азинов известно лишь на примере 5-азациннолина [12], 1,2,4-триазина [13] и 3-нитропиридина [14, 15]. Во всех случаях реакции проводились с ариламинами и гетариламинами в присутствии сильных оснований ( $LiHMDS$ ,  $LDA$ ,  $BuLi$ ), что предполагает участие в реакции в качестве нуклеофила не ариламина, а его  $N$ -аниона (ариламид-аниона). Акцептором гидрид-иона на второй стадии процесса выступает обычно кислород воздуха [12], а в его отсутствие – нитрогруппа [15] или связь  $C=N$  субстрата [13].

Генерирование ариламидов натрия из первичных ариламинов мы проводили действием избытка гидрида натрия. Однако провести ариламинование 1,3,7-триазапирена (**1**) в безводном тетрагидрофуране, диоксане и ацетонитриле в диапазоне от 20 °С до температур кипения растворителей не удалось. Более успешным оказалось использование толуола и  $N,N$ -диметиланилина (ДМА). Так, кипячение 1,3,7-триазапирена (**1**) в толуоле с фениламидом натрия позволило нам получить первый целевой продукт – 6-фениламино-1,3,7-триазапирен (**2a**). Аналогично реагирует *n*-толуидин, образуя

6-(*n*-толиламино)-1,3,7-триазапирен (**2b**). Несмотря на гетерогенный характер процесса, выходы аминов **2a,b** составляют 57 и 61% соответственно (таблица, опыты 1, 4). В случае 2- и 4-аминопиридинов выходы аминов **2c,d** при кипячении в толуоле существенно ниже (таблица, опыты 6, 8), что можно объяснить меньшей нуклеофильностью их N-анионов.



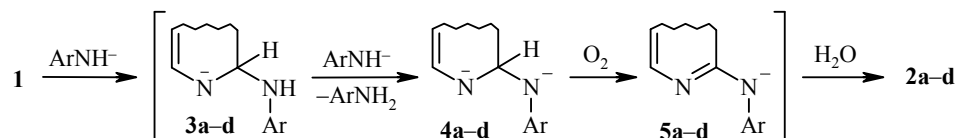
Условия синтеза и выходы 6-ариламино-1,3,7-триазапиренов **2a-d**

Опыт	Ar	Растворитель	Температура, °С	Время реакции, ч	Продукт реакции	Выход, %
1	Ph	PhMe	Кипячение	9	<b>2a</b>	57
2	Ph	ДМА	80–85	8	<b>2a</b>	75
3	Ph	PhMe*	Кипячение	9	<b>2a</b>	Следы
4	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	PhMe	Кипячение	10	<b>2b</b>	61
5	4-MeC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	ДМА	80–85	9	<b>2b</b>	Не реагирует
6	2-Py	PhMe	Кипячение	20	<b>2c</b>	22
7	2-Py	ДМА	80–85	8	<b>2c</b>	81
8	4-Py	PhMe	Кипячение	8	<b>2d</b>	16
9	4-Py	ДМА	80–85	9	<b>2d</b>	Следы

\* Реакцию проводили в атмосфере аргона.

Условия проведения этих превращений близки к условиям классической реакции аминирования гетероциклов амидом натрия в инертных растворителях при температуре выше 100 °С (реакция Чичибабина [16, 17]). В специальном эксперименте мы показали, что в анаэробных условиях (атмосфера аргона) реакция фениламинирования 1,3,7-триазапирена (**1**) при кипячении в толуоле завершается осмолением, а ожидаемый продукт **2a** обнаружен лишь в следовых количествах (данные ТСХ) (опыт 3). Интересно, что исходный 1,3,7-триазапирен (**1**) в ходе этого процесса полностью прореагировал. Это означает, что ароматизация образующихся на первой стадии  $\sigma^{\text{H}}$ -ариламиноаддуктов протекает под действием кислорода воздуха ещё в процессе кипячения в толуоле. Известно, что молекулярный кислород эффективен для ароматизации  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктов только в тех случаях, когда последние могут быть далее депротонированы основанием, присутствующим в системе, иными словами, окислению в действительности подвергается соответствующий дианион [6, 18–20].

Таким образом, механизм ариламинирования 1,3,7-триазапирена (**1**) включает образование  $\sigma^{\text{H}}$ -аддуктов **3a-d**, их последующее NH-депротонирование и окислительную ароматизацию дианионов **4a-d**. Образующиеся в толуоле N-анионы **5a-d** быстро гидролизуются при добавлении воды, о чём свидетельствует моментальное исчезновение тёмно-красной окраски реакционной смеси.

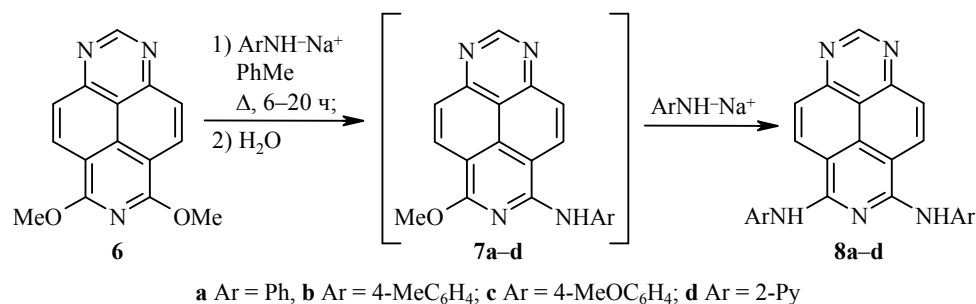


В отсутствие же кислорода неустойчивая дигидротриазапиреновая структура  $\sigma^H$ -аддуктов **3a–d** или их дианионов **4a–d** подвергается процессам олигомеризации, чем и объясняется образование смол. Следовательно, связь C=N 1,3,7-тризапирена не является эффективным акцептором гидрид-иона на стадии ароматизации в ходе данной реакции.

При проведении реакции в ДМА при 80–85 °С выходы аминов **2a,c** возрастают (таблица, опыты 2, 7), но 4-аминопиридин даёт лишь следовое количество продукта, а *n*-толуидин в этих условиях не реагирует (опыты 5, 9). Повышение температуры реакции выше 85 °С способствует появлению продуктов осмоления, а выходы целевых аминов уменьшаются. Однако в среде данных растворителей нам не удалось провести ариламинирование 1,3,7-тризапирена с использованием ряда других ариламинов, содержащих как донорные, так и акцепторные заместители (*n*-анизидин, *n*-нитроанилин, *n*-трифторметиланилин). С учётом результатов реакций с 2- и 4-аминопиридинами выявить какую-либо закономерность на данном этапе не представляется возможным.

Целью второго этапа данной работы стало изучение возможности нуклеофильного *ipso*-замещения метоксигруппы на ариламиногруппу на примере легкодоступного 6,8-диметокси-1,3,7-тризапирена (**6**) [21, 22]. Хотя метоксигруппа не относится к классическим нуклеофугам, отдельные примеры её замещения на N-нуклеофилы в ряду азотистых гетероциклов известны. Так, метоксигруппу удалось заместить на амино- или гидразиногруппу в молекуле 1,2,4-триазин-1-оксида [23] и на диалкиламиногруппу в ряду пиридазин-3(2*H*)-она [24]. Необычный пример сравнительной нуклеофугности приведён в работе [25]: при действии спиртового раствора аммиака на 7-бром-6-метокси-5,8-хинолиндион замещению подвергается именно метоксигруппа, а не атом брома.

Как и ожидалось, с ароматическими и гетероароматическими аминами 6,8-диметокси-1,3,7-тризапирен (**6**) не взаимодействует даже при высокой температуре. Например, он не изменяется даже при длительном кипячении в избытке анилина. Однако с более нуклеофильными ариламид-анионами реакция гладко протекает в кипящем толуоле. Предполагалось, что она завершится образованием продуктов замещения одной метоксигруппы – аминоэфиров **7a–d**, поскольку они содержат более кислую группу NH по сравнению с исходным ариламином и, казалось бы, должны существовать в форме аниона, устойчивого к последующему присоединению нуклеофила. Однако оказалось, что в результате реакции образуются продукты замещения сразу обеих метоксигрупп – 6,8-бис(ариламино)-1,3,7-тризапиренов **8a–d** с выходами 61–95%.



Наблюдение за ходом реакции методом ТСХ показало, что уже в начальный период реакции в реакционной смеси присутствуют как исходный диэфир **6**, так и продукты моно- и дизамещения **7a–d** и **8a–d**.

В отличие от моноаминов **2a–d**, спектры ЯМР  $^1\text{H}$  диаминов **8a–d** свидетельствуют о симметричном строении их молекул.

Таким образом, прямым окислительным  $S_{\text{N}}\text{H}$ -ариламинированием 1,3,7-триазапирена получены первые представители 6-ариламино-1,3,7-триазапиренов, тогда как нуклеофильным *inco*-замещением из 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирена впервые синтезированы 6,8-бис(ариламино)-1,3,7-триазапирены.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  записаны на приборах Bruker Avance HD 400 (400 МГц, соединение **2d**) и Bruker DPX-250 (250 МГц, остальные соединения) в  $\text{CDCl}_3$  (соединения **2a–c**, **8a**) и  $\text{DMSO-d}_6$  (остальные соединения). В качестве внутреннего стандарта использованы сигналы остаточных протонов растворителя (7.26 м. д. для  $\text{CDCl}_3$ , 2.50 м. д. для  $\text{DMSO-d}_6$ ). Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соединений **2a** и **8a** записаны на приборе Bruker Avance HD 400 (100 МГц) в  $\text{DMSO-d}_6$ . Масс-спектры зарегистрированы на приборе Bruker UHR-TOF Maxis<sup>TM</sup> Impact (ионизация электрораспылением, внутренний стандарт формиат натрия). Температуры плавления определены на приборе ПТП-1. Контроль за протеканием реакций и чистотой полученных соединений осуществлён методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Идентичность соединений, полученных разными методами, установлена по отсутствию депрессии температуры плавления в пробе смешения с достоверным образцом.

1,3,7-Триазапирен (**1**) и 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирен (**6**) синтезированы по методикам [26] и [21] соответственно. Для реакций использован гидрид натрия фирмы Merck (60% суспензия в парафиновом масле).

**Синтез 6-ариламино-1,3,7-триазапиренов 2a–d** (общая методика). А. К раствору 2.0 ммоль ароматического амина в 7 мл PhMe добавляют 0.080 г (2.0 ммоль) 60% NaH, повышают температуру до кипения смеси и добавляют 0.103 г (0.5 ммоль) 1,3,7-триазапирена (**1**). Смесь кипятят в течение времени, указанного в таблице. По окончании реакции добавляют 20 мл  $\text{H}_2\text{O}$  и упаривают в вакууме до объёма 10–12 мл. После подкисления разбавленной HCl до pH 5–6 выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают водой, сушат.

Б. К раствору 3.0 ммоль ароматического амина в 5 мл *N,N*-диметиланилина добавляют 0.120 г (3.0 ммоль) 60% NaH и затем (после окончания выделения водорода) – 0.103 г (0.5 ммоль) 1,3,7-триазапирена (**1**). Смесь нагревают до 80–85 °С и перемешивают при этой температуре в течение времени, указанного в таблице. Дальнейшее выделение – по методу А.

**6-Фениламино-1,3,7-триазапирен (2a)**. Выход 0.084 г (57%, метод А), 0.111 г (75%, метод Б), жёлто-оранжевые кристаллы, т. пл. 262–263 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 7.17 (1H, т,  $J = 7.3$ , H-4 Ph); 7.46 (2H, д, д,  $J = 7.3$ ,  $J = 8.3$ , H-3,5 Ph); 7.76 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-4); 7.91 (2H, д,  $J = 8.3$ , H-2,6 Ph); 8.09 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-10); 8.52 (1H, д,  $J = 9.2$ , H-9); 9.15 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-5); 9.25 (1H, с, H-8); 9.56 (1H, с, H-2); 10.04 (1H, уш. с, NH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 157.6; 155.7; 153.5; 152.7; 149.0; 140.0; 135.4; 130.9; 128.5; 127.6; 124.9; 123.2; 122.5; 121.6; 117.6; 115.8; 109.4. Найдено,  $m/z$ : 297.1141  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{N}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 297.1135.

**6-(*n*-Толиламино)-1,3,7-триазапирен (2b)**. Выход 0.085 г (61%, метод А), коричневые кристаллы, т. пл. 271–272 °С (EtOH). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 2.29 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ); 7.19 (2H, д,  $J = 8.3$ , H-3,5 Ar); 7.70 (2H, д,  $J = 8.3$ , H-2,6 Ar); 7.74 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-4); 8.08 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-10); 8.52 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-9); 9.16 (1H, д,  $J = 9.3$ , H-5); 9.22 (1H, с, H-8); 9.51 (1H, с, H-2); 9.98 (1H, уш. с, NH). Найдено,  $m/z$ : 311.1298  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_4$ . Вычислено,  $m/z$ : 311.1291.

**6-(Пиридин-2-иламино)-1,3,7-триазапирен (2c).** Выход 0.033 г (22%, метод А), 0.120 г (81%, метод Б), светло-коричневые кристаллы, т. пл. 232–233 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.17 (1H, д, д, J = 7.0, J = 7.3, H-5 Py); 7.89 (1H, д, д, J = 8.3, J = 7.3, H-4 Py); 7.95 (1H, д, J = 9.0, H-4); 8.18 (1H, д, J = 9.3, H-10); 8.36 (1H, д, J = 8.3, H-3 Py); 8.45 (1H, уш. д, J = 7.0, H-6 Py); 8.70 (1H, д, J = 9.0, H-5); 9.34 (1H, д, J = 9.3, H-9); 9.46 (1H, с, H-8); 9.67 (1H, с, H-2); 10.63 (1H, уш. с, NH). Найдено, m/z: 298.1088 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 298.1087.

**6-(Пиридин-4-иламино)-1,3,7-триазапирен (2d).** Выход 0.024 г (16%, метод А), светло-коричневые кристаллы, т. пл. >350 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.90 (1H, д, J = 9.0, H-4); 7.99 (2H, д, J = 6.1, H-3,5 Py); 8.20 (1H, д, J = 9.3, H-10); 8.48 (2H, д, J = 6.1, H-2,6 Py); 8.62 (1H, д, J = 9.0, H-5); 9.19 (1H, д, J = 9.3, H-9); 9.40 (1H, с, H-8); 9.64 (1H, с, H-2); 10.26 (1H, уш. с, NH). Найдено, m/z: 298.1093 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 298.1087.

**Синтез 6,8-бис(ариламино)-1,3,7-триазапиренов 8a–d** (общая методика). К раствору 3.0 ммоль ароматического амина в 10 мл PhMe добавляют 0.120 г (3.0 ммоль) 60% NaNH, повышают температуру до кипения смеси и добавляют 0.133 г (0.5 ммоль) 6,8-диметокси-1,3,7-триазапирена (6). Смесь кипятят в течение 20 ч при получении соединений **8a, d**, 10 ч при получении амина **8b** и 6 ч при получении амина **8c**. Затем добавляют 20 мл H<sub>2</sub>O и упаривают в вакууме до объема 10–12 мл. После подкисления разбавленной HCl до pH 5–6 выпадает осадок, который отфильтровывают, промывают водой, сушат.

**6,8-Бис(фениламино)-1,3,7-триазапирен (8a).** Выход 0.184 г (95%), оранжевые кристаллы, т. пл. 319–320 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.16 (2H, м, J = 6.8, H-4 Ph); 7.32 (4H, д, д, J = 6.8, J = 7.3, H-3,5 Ph); 7.46 (2H, уш. с, 2NH); 7.58 (4H, уш. д, J = 7.3, H-2,6 Ph); 7.72 (2H, д, J = 9.3, H-4,10); 8.28 (2H, д, J = 9.3, H-5,9); 9.40 (1H, с, H-2). Спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 158.1; 155.7; 153.8; 140.0; 131.4; 131.2; 128.9; 124.0; 123.2; 119.2; 118.4; 104.8. Найдено, m/z: 388.1567 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 388.1557.

**6,8-Бис(п-толиламино)-1,3,7-триазапирен (8b).** Выход 0.127 г (61%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. >350 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 2.36 (6H, с, 2CH<sub>3</sub>); 7.11 (4H, д, J = 8.0, H-3,5 Ar); 7.51 (2H, д, J = 9.3, H-4,10); 7.57 (4H, д, J = 8.0, H-2,6 Ar); 8.87 (2H, д, J = 9.3, H-5,9); 9.15 (1H, с, H-2); 9.68 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, m/z: 416.1867 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>. Вычислено, m/z: 416.1870.

**6,8-Бис(4-метоксифениламино)-1,3,7-триазапирен (8c).** Выход 0.161 г (72%), красно-коричневые кристаллы, т. пл. 146–147 °С (EtOH). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 3.73 (6H, с, 2OCH<sub>3</sub>); 6.81 (4H, д, J = 8.5, H-3,5 Ar); 7.40 (2H, д, J = 9.2, H-4,10); 7.48 (4H, д, J = 8.5, H-2,6 Ar); 8.76 (2H, д, J = 9.2, H-5,9); 9.02 (1H, с, H-2); 9.71 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, m/z: 448.1777 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>. Вычислено, m/z: 448.1768.

**6,8-Бис(пиридин-2-иламино)-1,3,7-триазапирен (8d).** Выход 0.159 г (82%), светло-коричневые кристаллы, т. пл. >350 °С (EtOAc). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д. (J, Гц): 7.16 (2H, д, д, J = 6.3, J = 7.3, H-5 Py); 7.69 (2H, д, J = 9.3, H-4,10); 7.73 (2H, д, д, J = 8.3, J = 7.3, H-4 Py); 8.01 (2H, д, J = 8.3, H-3 Py); 8.46 (2H, д, J = 6.3, H-6 Py); 9.05 (2H, д, J = 9.3, H-5,9); 9.33 (1H, с, H-2); 10.47 (2H, уш. с, 2NH). Найдено, m/z: 390.1463 [M+H]<sup>+</sup>. C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>7</sub>. Вычислено, m/z: 390.1462.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания высшим учебным заведениям на 2013 год (регистрационный № 3.8584.2013).*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E. J. Corey, V. Czakó, L. Kürti, *Molecules and Medicine*, Wiley, Hoboken, 2007.
2. Z. Ning, H. Tian, *Chem. Commun.*, 5483 (2009).
3. М. В. Горелик, Л. С. Эфрос, *Основы химии и технологии ароматических соединений*, Химия, Москва, 1992, с. 302.

4. J. P. Wolfe, H. Tomori, J. P. Sadighi, J. Yin, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.*, **65**, 1158 (2000).
5. O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, H. C. van der Plas, *Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen*, Academic Press, San Diego, 1994, p. 367.
6. M. Małozza, K. Wojciechowski, *Chem. Rev.*, **104**, 2631 (2004).
7. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, Н. А. Сайгакова, О. А. Немыкина, Н. В. Демидова, С. В. Писаренко, *ХТС*, 142 (2011). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **47**, 114 (2011).]
8. I. V. Borovlev, O. P. Demidov, N. A. Saigakova, S. V. Pisarenko, O. A. Nemykina, *J. Heterocycl. Chem.*, **48**, 1206 (2011).
9. A. V. Gulevskaya, A. F. Pozharskii, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **93**, 57 (2007).
10. M. Grabenwöger, N. Haider, G. Heinisch, *Liebigs Ann. Chem.*, 481 (1989).
11. А. М. Богуславский, М. Г. Понизовский, М. И. Кодесс, В. Н. Чарушин, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2060 (2003). [*Russ. Chem. Bull.*, **52**, 2175 (2003).]
12. М. Ф. Будыка, П. Б. Терентьев, А. Н. Кост, *ХТС*, 809 (1978). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **14**, 663 (1978).]
13. E. Garnier, J. Audoux, E. Pasquinet, F. Suzenet, D. Poullain, B. Lebret, G. Guillaumet, *J. Org. Chem.*, **69**, 7809 (2004).
14. O.-I. Patriciu, C. Pillard, A.-L. Fînaru, I. Săndulescu, G. Guillaumet, *Synthesis*, 3868 (2007).
15. A. V. Gulevskaya, I. N. Tyaglivaya, S. Verbeeck, B. U. W. Maes, A. V. Tkachuk, *ARKIVOC*, ix, 238 (2011).
16. А. Ф. Пожарский, А. М. Симонов, В. Н. Доронькин, *Успехи химии*, **47**, 1933 (1978). [*Russ. Chem. Rev.*, **47**, 1042 (1978).]
17. С. К. McGill, A. Rappa, *Adv. Heterocycl. Chem.*, **44**, 1 (1988).
18. Е. В. Малыхин, В. Д. Штейнгарц, *Журн. орган. химии*, **17**, 2402 (1981).
19. Е. В. Малыхин, А. А. Штарк, В. Д. Штейнгарц, *Журн. орган. химии*, **18**, 1898 (1982).
20. M. Makosza, M. Sypniewski, *Tetrahedron*, **50**, 4913 (1994).
21. О. П. Демидов, И. В. Боровлев, С. В. Писаренко, О. А. Немыкина, Н. А. Сайгакова, *ХТС*, 791 (2010). [*Chem. Heterocycl. Compd.*, **46**, 636 (2010).]
22. И. В. Боровлев, О. П. Демидов, Н. А. Сайгакова, *Изв. АН, Сер. хим.*, 1755 (2011). [*Russ. Chem. Bull.*, **60**, 1784 (2011).]
23. W. W. Paudler, T.-K. Chen, *J. Org. Chem.*, **36**, 787 (1971).
24. O. Ryabtsova, T. Verhelst, M. Baeten, C. M. L. Vande Velde, B. U. W. Maes, *J. Org. Chem.*, **74**, 9440 (2009).
25. T. K. Liao, W. H. Nyberg, C. C. Cheng, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **6**, 82 (1967).
26. A. V. Aksenov, I. V. Borovlev, I. V. Aksenova, S. V. Pisarenko, D. A. Kovalev, *Tetrahedron Lett.*, **49**, 707 (2008).

<sup>1</sup> Северо-Кавказский федеральный университет,  
 пр. Кулакова, 2а, Ставрополь 355029, Россия  
 e-mail: k-biochem-gcs@stavsru

Поступило 27.11.2013