

Г. Г. Галустьян, М. Г. Левкович, Н. Д. Абдуллаев

**О НАПРАВЛЕНИИ РАСКРЫТИЯ ЦИКЛА
НЕСИММЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННЫХ
ЯНТАРНЫХ АНГИДРИДОВ**

**1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ α -ТЕТРАГИДРОФУРИЛЯНТАРНОГО АНГИДРИДА
С БЕНЗИЛАМИНОМ И 2,5-КСИЛИДИНОМ**

Реакции α -тетрагидрофурилянтарного ангидрида с аминами при комнатной температуре протекают региоспецифично с образованием N-замещенных 2-(α -тетрагидрофурил)сукцинаминовых кислот. С повышением температуры направление реакции меняется и в основном образуется 3-изомер.

Ключевые слова: амидокислоты, анилины, несимметрично замещенные янтарные ангидриды, двойной резонанс, направление нуклеофильной атаки, эффект Оверхаузера.

Циклические ангидриды дикарбоновых кислот легко реагируют с аммиаком, первичными и вторичными аминами с раскрытием цикла, образуя моноамиды дикарбоновых кислот, а в более жестких условиях (высокая температура, присутствие катализаторов и водоотнимающих средств) последние переходят в циклические имиды кислот [1, 2].

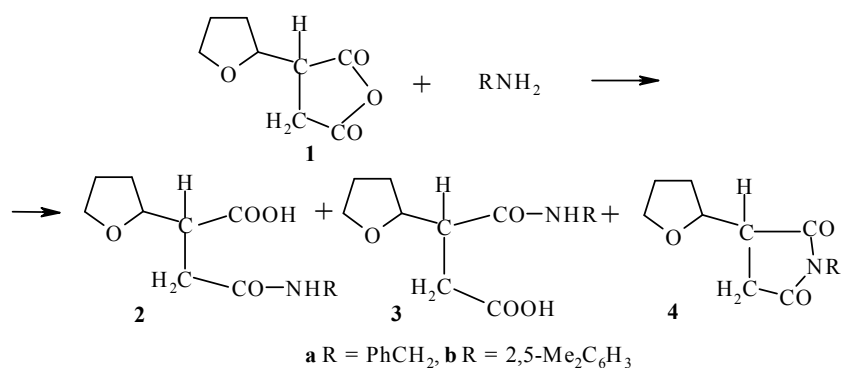
Процесс ацилирования аминов несимметрично замещенными циклическими ангидридами двухосновных кислот протекает сложнее, поскольку раскрытие цикла может происходить с образованием двух (α - или α' -замещенных) амидокислот, в зависимости от того, какой из двух карбонильных атомов углерода подвергается нуклеофильной атаке амином. Литературные данные, касающиеся направления раскрытия ангидридного цикла в этих реакциях, весьма противоречивы. Так, Кинг с сотр. [3], изучая взаимодействие фталоилглутарового ангидрида с аммиаком, аминами и аминокислотами, отметил исключительное образование γ -замещенных амидокислот. Другие авторы [4], исследуя реакции ангидридов замещенных глутаровых кислот, в частности α -фенил- и α -(*n*-нитрофенил)глутаровых ангидридов, с аммиаком, отметили, что в обоих случаях образуются исключительно α -замещенные амидокислоты, хотя и с разными выходами.

Однако позднее эти же авторы [5] констатировали факт образования смеси трудноразделимых α - и γ -замещенных амидокислот в реакциях ангидридов алкилглутаминовых кислот с первичными аминами. Противоречивость приведенных данных может быть обусловлена двумя причинами: либо природа реагирующих соединений, например характер заместителя в ангидридах и аминах, заметно влияет на направление

реакции, либо не всегда удается выделить один из двух образующихся изомеров из реакционной смеси, что приводит к ошибочным выводам о составе и соотношении первоначально образующихся изомеров.

В связи со сказанным представляло интерес исследовать ацилирование аминов ангидридом α -тетрагидрофурилантарной кислоты (**1**) в различных условиях, выявить направление раскрытия ангидридного цикла. Кроме того, сочетание в одной молекуле тетрагидрофуранового цикла, пептидной связи и карбоксильной группы может привести к интересным в практическом смысле веществам.

Реакции ангидрида **1** с бензиламином и 2,5-ксилидином проводили при соотношении реагентов 1 : 1 в различных растворителях (хлороформе, толуоле, диоксане) при охлаждении, комнатной температуре и при температуре кипения растворителей. Исходя из известных данных можно было ожидать образования кислот **2** и **3** и имида **4** по уравнению:

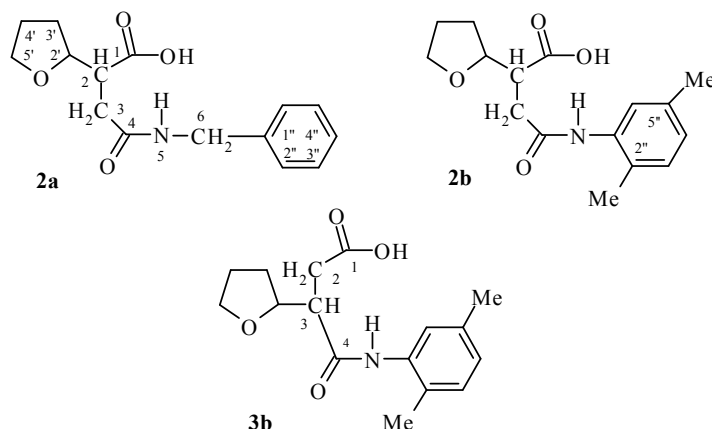


Кипячение ангидрида **1** с бензиламином в указанных растворителях приводит к образованию некристаллизующегося масла, из которого не удается выделить индивидуальные продукты. Варьирование условий позволило провести реакцию с образованием одного из двух возможных изомеров. Так, при медленном смешивании растворов ангидрида **1** и бензиламина в хлороформе (предварительно охлажденных во льду) и последующем выдерживании реакционной смеси при комнатной температуре в течение суток из нее выделена индивидуальная кислота (постоянная т. пл. после многократной перекристаллизации, спектр ЯМР ^1H) с т. пл. 115–116 °С (выход 82%). Приписать полученной кислоте структуру **2a** или **3a** на основании обычного спектра ЯМР ^1H не удастся, поэтому было предпринято углубленное исследование, результаты которого свидетельствуют об образовании изомера **2a** — N-бензил-2-(α -тетрагидрофурил)сукцинаминовой кислоты.

В аналогичных условиях из продуктов реакции ангидрида **1** с 2,5-ксилидином выделена кислота с т. пл. 124–125 °С (выход 65%), результаты исследования которой позволили приписать ей структуру N-(2,5-диметилфенил)-2-(α -тетрагидрофурил)сукцинаминовой кислоты (**2b**). Однако в более жестких условиях реакции (кипячение смеси реагентов в указанных растворителях 4–6 ч) преимущественно образуется изомер **3b** — N-(2,5-диметилфенил)-3-(α -тетрагидрофурил)сукцинаминовая кислота (выход 60%), хотя с небольшим выходом выделена также кислота **2b**.

Имиды **4** ни в одном из опытов выделить не удалось.

По данным спектров ЯМР ^1H и ^{13}C , молекулы соединений **2a**, **2b** и **3b** в CD_3OD находятся в двух, трех и одной конформациях соответственно. Причинами существования нескольких конформеров могут быть наличие двух хиральных центров ($\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(2)}$ для соединений **2a** и **2b**, $\text{C}_{(2)}$ и $\text{C}_{(3)}$ для **3b**), планарность группировки CO-NH , а также внутримолекулярные водородные связи, для возникновения которых в молекулах этих соединений имеется несколько возможностей. Анализ констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) будет рассмотрен в отдельном сообщении. В данной же работе анализируется только положение заместителей в этих трех соединениях.



Спектр ЯМР ^1H соединения **3b** в CD_3OD представлен отдельными хорошо разрешенными сигналами. Четыре β -протона тетрагидрофуранового цикла проявляются тремя сложными мультиплетами в самой сильнополюсной части спектра. Перекрываются друг с другом только два сигнала при 2.017 и 1.068 м. д., принадлежащие геминальным протонам 4-Н и 4-Н* тетрагидрофуранового цикла (здесь и далее звездочкой обозначены более сильнополюсные протоны геминальных пар). Значения их химических сдвигов установлены по гомокорреляционному спектру (COSY). Протоны в α -положении к атому кислорода тетрагидрофуранового цикла проявляются тремя хорошо выраженными квартетами с КССВ $J = 7.5$ для 2'-Н и 5'-Н и $J = 7.2$ Гц для 5'-Н* (табл. 1). Протоны линейной части молекулы 2-Н, 2-Н*, 3-Н образуют хорошо разрешенный спектр первого порядка с легко измеряемыми значениями химических сдвигов. Ароматическая часть молекулы проявляется обычным для такого фрагмента спектром с АВС-системой ароматических протонов и двумя синглетами метильных групп. Можно только отметить некоторое уширение сигналов ароматических протонов, не позволяющее измерить в спектре *meta*- и *para*-константы их взаимодействия. К особенности спектра ЯМР ^1H соединения **3b** можно отнести остаточный малый сигнал протона NH (8.75 м. д.) при регистрации спектра в дейтерометаноле. Сигнал сохранялся по крайней мере в течение нескольких суток, пока шло спектральное исследование соединения. По-видимому, это обусловлено образованием сильной внутримолекулярной водородной связи, что может

Таблица 1

**Значения химических сдвигов (м. д.) в спектрах ЯМР ^1H
соединений 2a, 2b, 3b в CDCl_3 и CD_3OD**

Протон в конформерах A, B, C	2a		2b		3b	
	CDCl_3	CD_3OD	CDCl_3	CD_3OD	CDCl_3	CD_3OD
1	2	3	4	5	6	7
2-H (A)	2.905	2.930	3.101	3.088	2.826	2.819
2-H (B)	3.050	3.022	3.032	2.979	2.859	
2-H (C)			2.915	2.985		
2-H* (A)					2.678	2.528
2-H* (B)					2.572	
2-H* (C)						
3-H (A)	2.646	2.647	2.783	2.805	2.915	2.696
3-H (B)	2.646	2.401	2.823	2.812	2.912	
3-H (C)			2.836	2.764		
3-H* (A)	2.447	2.625	2.654	2.564		
3-H* (B)	2.609	2.587	2.775	2.747		
3-H* (C)			2.616	2.463		
6-H (A)	4.385	4.376				
6-H (B)	4.390	4.376				
6-H (C)						
6-H* (A)	4.385	4.322				
6-H* (B)	4.390	4.322				
6-H* (C)						
2'-H (A)	4.054	4.023	4.140	4.120	4.047	4.076
2'-H (B)	4.092	4.048	4.150	4.091	3.945	
2'-H (C)			4.039	4.015		
3'-H (A)	2.079		2.06–2.02	1.99–2.09	2.210	2.098
3'-H (B)	2.046				2.210	
3'-H (C)						
3'-H* (A)	1.706	1.67–2.05	1.766	1.73–2.09	1.652	1.652
3'-H* (B)	1.671		1.744		1.652	
3'-H* (C)			1.625			
4'-H	1.83–1.94		1.85–2.03	1.87–1.99	2.017	1.995
4'-H*						1.968
5'-H (A)	3.807	3.818	3.955	3.883	3.988	3.969
5'-H (B)	3.880	3.818	3.862	3.850	4.007	
5'-H (C)			3.845	3.933		
5'-H* (A)	3.710	3.701	3.915	3.747	3.895	3.845
5'-H* (B)	3.762	3.701	3.790	3.738	3.811	
5'-H* (C)			3.773	3.781		
2''-H						
3''-H (A)			7.014	6.928	7.054	7.062
3''-H (B)			7.025			
4''-H	7.22–7.34	7.19–7.32	6.864	7.073	6.875	6.891
5''-H						
6''-H (A)			7.508	7.109	7.731	7.472
6''-H (B)			7.467	7.109	7.764	
6''-H (C)				7.164		

1	2	3	4	5	6	7
NH (A)	6.60		7.661		8.70	8.751
NH (B)	6.50		7.652		8.18	
NH (C)			7.700			
2''-Me (A, B)			2.158	2.177	2.217	2.222
2''-Me (C)			2.161	2.206	2.207	
5''-Me (A, B, C)			2.267	2.269	2.310	2.295

существенно замедлить обмен NH → ND в среде CD₃OD и уменьшить при этом подвижность бензольного цикла, приведя к незначительному уширению линий сигналов ароматических протонов.

Спектр ЯМР ¹³C соединения **3b** в CD₃OD расшифрован на основании эксперимента НМВС (двумерные гетерокорреляционные спектры по дальним КССВ). Значения химических сдвигов в спектре ЯМР ¹³C приведены в табл. 2. Спектр представлен одиночными сигналами от одной конформации соединения. Положение заместителей на карбонильных атомах углерода установлено по анализу дальних ¹H-¹³C КССВ. Остаточный слабый сигнал протона NH в этом спектре проявляет отклики на атомы углерода C_(1''), C_(2''), C_(6'') и на один из карбонильных атомов при 172.59 м. д. Этот же карбонильный углерод имеет отклики и на протоны 2-Н, 2-Н*, 2'-Н и 3-Н. Поэтому его следует отнести к углероду C₍₄₎. Карбонильный углеродный атом C₍₁₎ имеет отклики только на геминальную пару протонов 2-Н и 2-Н* и ему отвечает сигнал при 174.91 м. д.

При исследовании спектра ЯМР ¹H кислоты **3b** в CDCl₃ можно наблюдать слабый эффект Оверхаузера (NOE ~2.5–3%) на сигнале протона 3-Н при облучении образца на частоте сигнала протона NH, что также подтверждает структуру кислоты **3b**. Значения химических сдвигов протонов и ядер углерода соединения **3b** в CDCl₃ приведены в табл. 1 и 2 соответственно. Наиболее примечательным при этом, в отличие от спектра ЯМР ¹H этого вещества в CD₃OD, является проявление в спектре двух конформеров: А и В с примерным соотношением 3 : 1. Наибольшие изменения в значениях химических сдвигов протонов конформеров наблюдаются для группы NH (0.52 м. д.) и атомов водорода обоих хиральных центров: 2-Н* и 2'-Н (~0.10 м. д.). Достаточно большое изменение значения химических сдвигов (0.074 м. д.) проявил еще один протон тетрагидрофуранового цикла 5-Н*. В спектрах ЯМР ¹³C этих конформеров существенных различий химических сдвигов не наблюдается.

Спектр ЯМР ¹H соединения **2b** в CD₃OD показывает, что оно существует в трех конформациях А : В : С в соотношении 5 : 3 : 1. Спектр алифатической части молекулы в этом случае представляет собой очень сложные перекрывающиеся мультиплеты.

На рис. 1 приведена расшифровка наиболее важной для спектрального исследования группировки сигналов от протонов 2-Н, 3-Н и 3-Н* и их отнесение к конформерам А, В, С. Расшифровка и отнесение сигналов выполнено на основании серии двойных резонансов: дифференциальные варианты тиклинга, INDOR и эффекта Оверхаузера (NOE). Значения химических сдвигов для трех конформеров в CD₃OD приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 2

**Значения химических сдвигов (м. д.) в спектрах ЯМР ^{13}C
соединений 2а, 2b, 3b в CDCl_3 и CD_3OD**

Атом углерода в конформерах А, В, С	2а		2b		3b	
	CDCl_3	CD_3OD	CDCl_3	CD_3OD	CDCl_3	CD_3OD
1	2	3	4	5	6	7
$\text{C}_{(1)}$ (А)	172.42	174.10	176.14	176.53	174.02	174.91
$\text{C}_{(1)}$ (В)	171.59	173.65	176.06	176.59		
$\text{C}_{(1)}$ (С)			175.91	175.39		
$\text{C}_{(2)}$ (А)	46.91	47.98	46.24	47.97	33.64	33.68
$\text{C}_{(2)}$ (В)	46.02	48.20	46.74	48.28	33.50	
$\text{C}_{(2)}$ (С)			47.68	47.97		
$\text{C}_{(3)}$ (А)	34.53	35.89	35.44	35.70	47.87	48.53
$\text{C}_{(3)}$ (В)	34.31	35.50	35.32	36.18	47.87	
$\text{C}_{(3)}$ (С)			33.31	34.05		
$\text{C}_{(4)}$ (А)	175.00	176.59	169.83	172.68	172.27	172.59
$\text{C}_{(4)}$ (В)	175.19	176.55	170.64	173.11		
$\text{C}_{(4)}$ (С)			171.28	174.30		
$\text{C}_{(6)}$ (А)	68.07	69.06				
$\text{C}_{(6)}$ (В)	68.45	69.24				
$\text{C}_{(2')}$ (А)	78.36	80.54	78.80	80.75	78.82	79.92
$\text{C}_{(2')}$ (В)	78.78	80.75	75.58	80.58	79.58	
$\text{C}_{(2')}$ (С)			78.83	81.00		
$\text{C}_{(3')}$ (А)	29.85	30.62	25.58	26.70	25.44	26.12
$\text{C}_{(3')}$ (В)	29.08	29.81	25.58	26.62	25.69	
$\text{C}_{(3')}$ (С)			25.42	26.70		
$\text{C}_{(4')}$ (А)	25.58	26.57	29.69	29.80	31.04	30.48
$\text{C}_{(4')}$ (В)	25.62	26.65	29.26	30.71	29.71	
$\text{C}_{(4')}$ (С)			30.61	30.59		
$\text{C}_{(5')}$ (А)	43.83	44.15	68.57	69.32	68.45	68.83
$\text{C}_{(5')}$ (В)	43.80	44.20	68.21	69.12	68.26	
$\text{C}_{(5')}$ (С)			68.32	69.32		
$\text{C}_{(1'')}$ (А)	137.68	140.05	135.04	136.65	135.52	136.05
$\text{C}_{(1'')}$ (В)	137.81	139.98	134.93	136.71	135.52	
$\text{C}_{(1'')}$ (С)			135.59	136.80		
$\text{C}_{(2'')}$ (А)	128.69	129.48	126.20	127.93	125.69	128.03
$\text{C}_{(2'')}$ (В)	128.69	129.51	126.33	127.50	125.69	
$\text{C}_{(2'')}$ (С)			125.57	127.06		
$\text{C}_{(3'')}$ (С)	127.72	128.53	130.23	131.39	130.22	130.79
$\text{C}_{(3'')}$ (А)	127.75	128.58	130.19	131.30	130.22	
$\text{C}_{(3'')}$ (В)			130.10	131.22		
$\text{C}_{(4'')}$ (А)	127.56	128.12	126.68	128.08	125.86	126.76
$\text{C}_{(4'')}$ (В)	127.53	128.16	126.87	128.04	125.86	
$\text{C}_{(4'')}$ (С)			125.61	127.83		
$\text{C}_{(5'')}$ (А)	127.72	128.53	136.23	137.03	136.44	136.62
$\text{C}_{(5'')}$ (В)	127.75	128.58	136.23	137.00	136.44	
$\text{C}_{(5'')}$ (С)			136.27	136.89		
$\text{C}_{(6'')}$ (А)	128.69	129.48	124.03	127.57	123.23	125.05
$\text{C}_{(6'')}$ (В)	128.69	129.51	124.22	127.60	122.76	
$\text{C}_{(6'')}$ (С)			123.08	127.44		

1	2	3	4	5	6	7
2"-Me (A)			17.34	17.66	21.14	21.32
2"-Me (B)			17.29			
2"-Me (C)			17.34			
5"-Me (A)			21.04	20.96	17.33	17.65
5"-Me (B)			21.02			
5"-Me (C)			21.10			

Отнесение заместителей к соответствующим положениям в кислоте **2b** подтверждено наличием гетерокорреляционных откликов в спектрах НМВС углерода $C_{(1)}$ на протоны 2-Н, 3-Н, 3-Н* и 2'-Н. Карбонил $C_{(4)}$ в этом эксперименте проявляет хороший отклик на протоны 3-Н и 3-Н* и слабые отклики на 2-Н и на протоны NH.

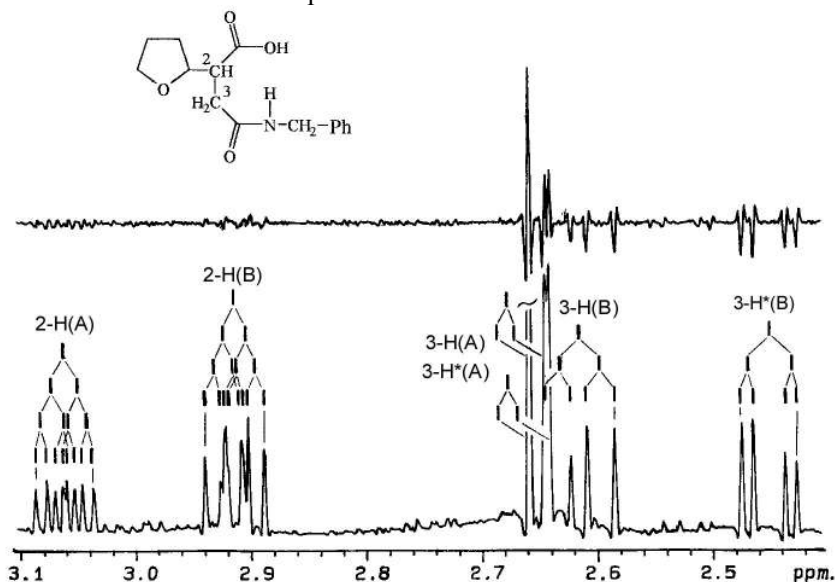


Рис. 1. Спектр ЯМР ^1H алифатической части соединения **2b** в CD_3OD

В спектре ЯМР ^1H кислоты **2b**, измеренном в CDCl_3 , наблюдается NOE ~4–5% на метиленовой паре протонов 3-Н при облучении образца полем на частоте сигнала протона NH. Хороший эффект Оверхаузера — 6–8% — при этом же облучении проявила метильная группа в положении $C_{(2')}$. Это, в свою очередь, также подтверждает фиксированное в пространстве расположение бензольного цикла, приводящее, как и в случае изомера **3b**, к некоторому уширению сигналов ароматических протонов. Мультиплетность и порядок расположения сигналов в спектре соединения **2b** хорошо соответствуют сигналам соединения **3b**.

Интерпретация спектра ЯМР ^{13}C кислоты **2b**, в отличие от ее спектра ЯМР ^1H , не представляет сложностей, так как последовательность сигналов в этом спектре соответствует последовательности сигналов соединения **3b**, а отнесение сигналов к конформерам легко выполняется по их относительной интенсивности.

Соединение **2b** в CD₃OD существует в двух конформациях с соотношением А : В ~ 3 : 2. Последовательность сигналов и основные спектральные характеристики спектра ЯМР ¹H соответствуют уже рассмотренным выше случаям для соединений **2b** и **3b**. В отличие от предыдущего в спектре ЯМР ¹H появилась новая группа сигналов протонов –NCH₂ при ~4.35 м. д. и изменилась ароматическая часть спектра ввиду отсутствия заместителей в ароматическом ядре.

В спектре ЯМР ¹H соединения **2a**, зарегистрированном в CDCl₃, протоны NH образуют два уширенных синглета при температуре 23 °С [NH(A)– 6.6 и NH(B)– 6.5 м. д.] или два плохо разрешенных триплета с КССВ $J = 5.7$ Гц при 10 °С [NH(A)– 6.7 и NH(B)– 6.6 м. д.]. Эти два сигнала удобны для установления положения заместителей. При последовательном облучении образца на их частотах и вычитании спектров друг из друга на сигналах метиленовых протонов 3-Н и 3-Н* выявляется как эффект Оверхаузера, так и малая неразрешенная КССВ от протона NH, что видно на дифференциальном спектре на рис. 2. NOE для конформера А направлен вверх, а для конформера В — вниз. Величина NOE при этом около 4%, а анализ формы сигнала с учетом эффекта Оверхаузера указывает на наличие скрытой константы, равной 0.1–0.2 Гц. Еще одну малую КССВ, приблизительно равную 0.08–0.15 Гц, на протонах 3-Н и 3-Н* таким же способом можно установить при облучении образца на частотах метиленовой пары протонов бензильного фрагмента, что совершенно однозначно определяет положение 5 бензильного заместителя в соединении **2a**.

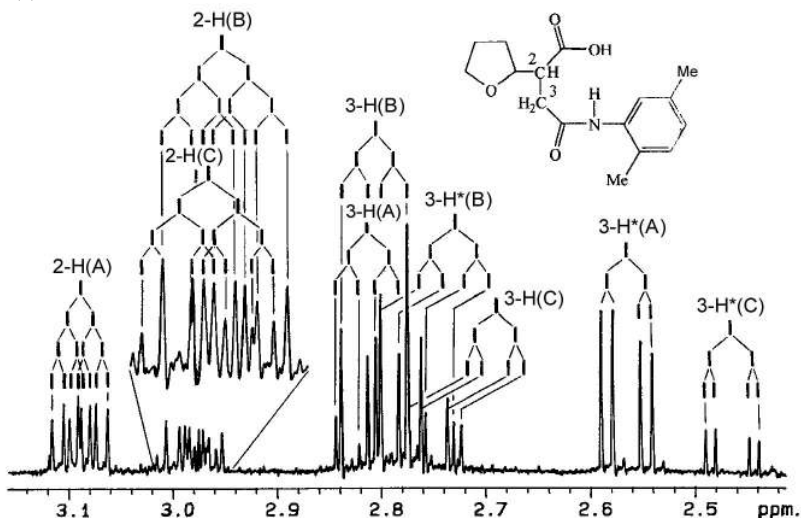


Рис. 2. Дифференциальный спектр NOE алифатической части соединения **2a** в CDCl₃

В спектре ЯМР ¹³C кислоты **2a** также наблюдается наличие двух конформеров с соотношением А : В = 3 : 2. Отнесение *sp*³-гибридизованных атомов углерода аналогично двум первым случаям. Отнесение углеродных сигналов бензольного цикла сделано на основании НМВС-эксперимента.

Таким образом, проведенное исследование показало, что направление раскрытия ангидридного цикла в реакциях несимметрично замещенного янтарного ангидрида **1** с аминами региоспецифично при температуре не выше комнатной. При повышении температуры реакция становится региоселективной.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировались на спектрометре Unity 400 с рабочей частотой для протонов 400 МГц и 100 МГц – для ядер ^{13}C в CD_3OD и CDCl_3 . В качестве внутреннего эталона применялся ТМС.

Ангидрид **1** получен гомолитическим присоединением тетрагидрофурана к малеиновому ангидриду в присутствии перекиси бензоила (соотношение в названном порядке 40 : 1 : 0.3) при кипячении в течение 6 ч по видоизмененной методике [6]. Бензиламин, 2,5-ксилидин и растворители высушены и перегнаны перед опытом.

Реакция ангидрида 1 с бензиламином. К охлажденному во льду раствору 1.7 г (0.01 моль) ангидрида **1** в 15 мл хлороформа постепенно, не допуская заметного разогревания, добавляют охлажденный раствор 1.07 г (0.01 моль) бензиламина в 15 мл хлороформа. Смесь оставляют при комнатной температуре на 25 ч. После удаления хлороформа остаток — густое светлое масло (сырая кислота **2a**) — обрабатывают насыщенным раствором бикарбоната натрия. Образовавшийся гомогенный раствор натриевой соли кислоты **2a** промывают три раза бензолом, после чего осторожно подкисляют раствором соляной кислоты (1 : 1). Постепенно при стоянии выпадают кристаллы; после их перекристаллизации из горячей воды получают 2.3 г (82 %) кислоты **2a** в виде белоснежных кристаллов с т. пл. 115–116 °С. Найдено, %: С 64.65; Н 7.09; N 5.35. $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 64.98; Н 6.86; N 5.05. В маточном растворе, упаренном до суха, никаких продуктов, кроме остатков кислоты **2a**, не обнаружено, из бензольных экстрактов выделено 0.13 г бензиламина.

Реакция ангидрида 1 с 2,5-ксилидином. А. Аналогично предыдущему опыту из 1.7 г (0.001 моль) ангидрида **1** и 1.21 г (0.01 моль) 2,5-ксилидина получают масло, которое также обрабатывают раствором бикарбоната натрия: при подкислении промытого бензолом бикарбонатного раствора выпадает маслообразное вещество, которое медленно кристаллизуется из водного спирта; получают 1.85 г (65%) кристаллов кислоты **2b** с т. пл. 124–125 °С. Найдено, %: С 66.32; Н 6.89; N 5.14. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 65.97; Н 7.21; N 4.81. Из бензольного экстракта выделяют 0.23 г 2,5-ксилидина.

Б. Смесь 1.7 г (0.01 моль) ангидрида **1**, 1.21 г (0.01 моль) 2,5-ксилидина в 40 мл диоксана кипятят 4 ч. Остаток после удаления диоксана обрабатывают, как в предыдущем опыте. Дробной кристаллизацией из водного спирта получают 1.7 г (60%) кислоты **3b** с т. пл. 170–172 °С. Найдено, %: С 65.64; Н 6.78; N 4.57. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_4$. Вычислено, %: С 65.97; Н 7.21; N 4.81. Из маточного раствора после отделения кислоты **3b** выделяют 0.3 г кислоты **2b**.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вейганд-Хильгетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1968, 450.
2. *Общий практикум по органической химии*, под ред. А. Н. Коста, Мир, Москва, 1966, 392.
3. F. E. Ring, D. A. A. Kidd, *J. Chem. Soc.*, 3315 (1949).
4. J. C. Roberts, K. Selb, B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2335 (1951).
5. J. C. Roberts, B. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 2842 (1950).
6. R. L. Jacobs, G. G. Ecke, *J. Org. Chem.*, **28**, 3036 (1963).

Институт химии растительных веществ АН
Республики Узбекистан, Ташкент 700170

Поступило в редакцию 15.02.99