

Посвящается академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 90-летием

**Л. К. Паперная*, А. А. Шатрова, А. И. Албанов,
Е. В. Рудякова, Г. Г. Левковская**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ГИДРОХЛОРИДОВ
БИС(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)ДИТИОАЦЕТАЛЕЙ
ПИРАЗОЛКАРБАЛЬДЕГИДОВ**

Разработан простой метод синтеза водорастворимых производных пиразола – гидрохлоридов 4-[бис(2-гидроксиэтилсульфанил)метил]пиразолов взаимодействием ряда пиразолкарбальдегидов с 2-меркаптоэтанолом в присутствии триметилхлорсилана. Гидрохлориды бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей пиразол-4-карбальдегидов при обработке водным раствором аммиака превращаются в свободные основания – 4-[бис(2-гидроксиэтилсульфанил)метил]пиразолы.

Ключевые слова: бис(2-гидроксиэтил)дитиоацетали, 2-меркаптоэтанол, 1,3-оксатиолан, пиразолкарбальдегиды, триметилхлорсилан, ацетализация.

Защита карбонильных соединений превращением их в ацетали, тиаоацетали и оксатиаоацетали является общим приёмом в синтезе важных природных и полифункциональных соединений [1–4]. Оксатиаоацетали и дитиоацетали широко используются в синтетической практике в реакциях, протекающих с расширением [5, 6] или раскрытием цикла [7], как генераторы ацил-аниона [8–11], в реакциях наращивания углеродной цепи [12–14]; функционализированные тиаоацетали являются синтонами для получения соединений класса бензофуранов и индолов, широко используемых в медицинской практике [15]. Циклические тиаоацетали – оксатиоланы эффективно превращаются в ацетали [16] и моносульфоксиды [17], а хиральные 1,3-оксатиоланы являются ценными строительными блоками для энантиоселективного синтеза α -гидроксиальдегидов и α -гидроксикислот [8–11].

В то же время многие дитиоланы и оксатиоланы являются составной частью липоевой кислоты, по характеру фармакологического действия близкой к витаминам группы В. Пятичленное оксатиолановое кольцо входит в состав нуклеозидных аналогов, обладающих сильной антивирусной активностью [18–20], в частности в состав препарата Ламивудин, применяемого при лечении гепатита В и ВИЧ-инфекции.

Синтез открытоцепных и циклических оксатиаоацеталей и дитиоацеталей основан на конденсации карбонильных соединений с тиолами, дитиолами, меркаптоалканами, катализируемой протонными кислотами [21, 22], кислотами Льюиса [23–26], VCl_4 [27], SO_2 [28], ионообменной смолой Amberlyst-15 [29]. В то же время, многие из существующих методов имеют низкую хемоселективность [21], требуют жёстких условий реакции [21, 22], использования дорогостоящих токсичных или малодоступных катализаторов [27], инертной атмосферы, характеризуются длительностью процесса [21], дополнительной обработкой реакционной смеси в ходе выделения продукта [24, 25].

В связи с вышесказанным поиск новых эффективных альтернативных путей синтеза оксатиоацеталей и дитиоацеталей, протекающих в мягких условиях, является актуальным.

Наряду с этим известны только единичные сведения о синтезе бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей из альдегидов и меркаптоэтанола. В работе [30] предлагается хемоселективный метод синтеза бис(2-гидроксиэтил)дитиоацетала – 2,2'-((4-хлорфенил)метил)ен)бис(сульфандиил)диэтанола из 4-хлорбензальдегида и меркаптоэтанола под действием катализатора трифлата церия. В другой работе [31] ацетализацию 3-нитробензальдегида меркаптоэтанола, с образованием соответствующего бис(2-гидроксиэтил)дитиоацетала, осуществляли в присутствии $\text{NaHSO}_4\text{-SiO}_2$.

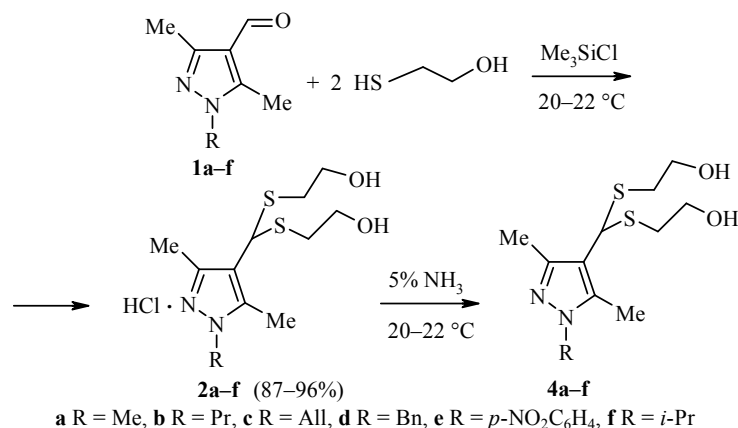
Открытоцепные или циклические ацетали и тиоацетали пиразольного ряда наименее известны и изучены. Пиразол является важным строительным блоком в синтезе современных фармацевтических препаратов, обладающих болеутоляющим, противовоспалительным, антибактериальным, антидепрессивным действием [32], а также инсектоакарицидов [33], красителей, люминофоров, лигандов [34]. Является очевидным, что введение ацетальной функции в его структуру открывает ещё большие возможности для получения новых перспективных производных пиразола. При этом особую практическую значимость имеет разработка методов получения водорастворимых производных пиразола.

Недавно нами было показано, что в присутствии триметилхлорсилана (Me_3SiCl) пиразолкарбальдегиды и меркаптоэтанола реагируют с образованием гидрохлоридов бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей [35].

В рамках того же исследования мы детально изучили реакцию ацетализации формилзамещённых пиразолов меркаптоэтанола, установили её направление в зависимости от условий процесса и соотношения исходных реагентов и синтезировали несколько бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей пиразольного ряда и их гидрохлоридов. Конденсацию пиразолкарбальдегидов с 2-меркаптоэтанола проводили в присутствии Me_3SiCl , используя его в качестве среды и катализатора, аналогично предыдущей работе [35].

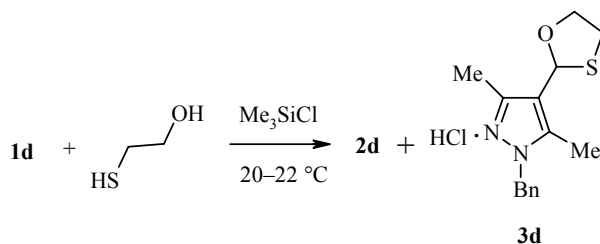
Мы впервые обнаружили, что ацетализация пиразолкарбальдегидов **1a-f** двукратным избытком 2-меркаптоэтанола гладко протекает с образованием гидрохлоридов бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей пиразольного ряда **2a-f** (схема 1).

Схема 1



Реакция эквимольных количеств пиразолкарбальдегида **1d** и 2-меркаптоэтанола в оптимальных условиях синтеза арилоксатиоланов из нитробензальдегидов [36] приводит, по данным ЯМР ^1H спектроскопии, к образованию смеси гидрохлоридов бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталя **2d** и 4-(1,3-оксатиолан-2-ил)пиразола **3d** в соотношении 5:1 (схема 2). При этом в реакционной смеси остается непрореагировавшим исходный альдегид (конверсия ~60%).

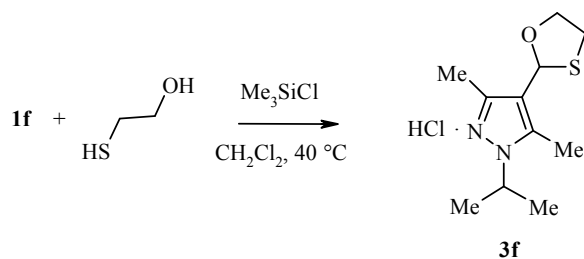
Схема 2



Таким образом, в отличие от нитробензальдегидов, образующих с хорошей селективностью арил-(1,3-оксатиоланы) при взаимодействии с эквимольным количеством 2-меркаптоэтанола без нагревания, реакция пиразолкарбальдегида **1d** в аналогичных условиях осуществляется с преимущественным образованием дитиоацеталя **2d**, аналогично его взаимодействию с двукратным количеством меркаптоэтанола. Данный факт свидетельствует о большей склонности карбальдегидной группы 4-формилпиразолов к взаимодействию с тиольным фрагментом меркаптоспирта в соответствии с принципом жёстких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) в присутствии триметилхлорсилана и требует дальнейших детальных исследований.

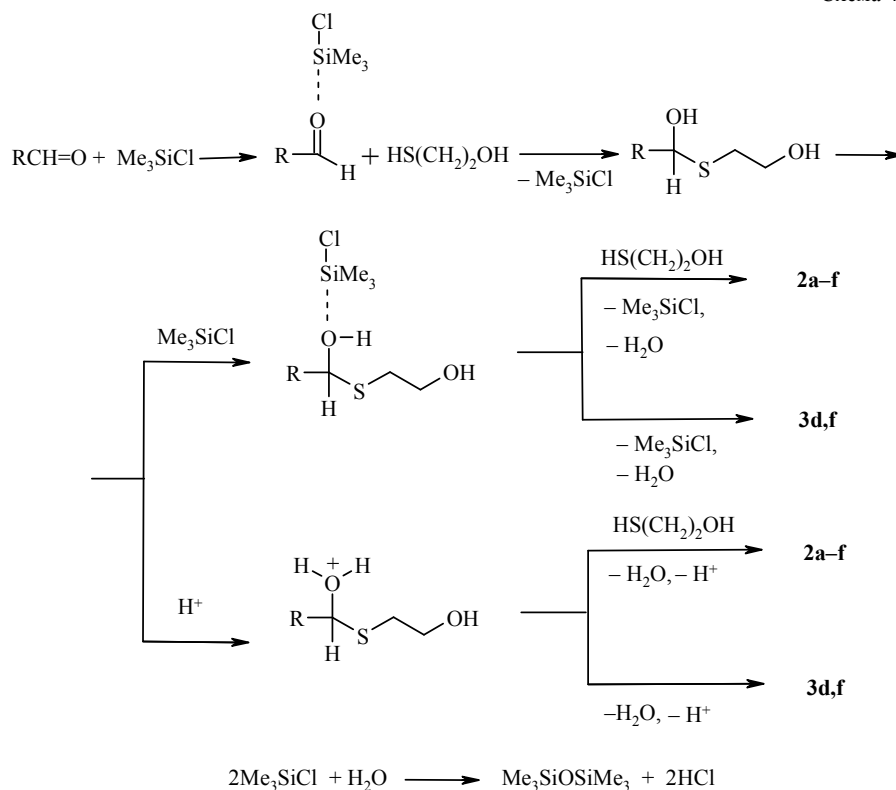
2-(Пиразол-4-ил)-1,3-оксатиолан в виде гидрохлорида **3f** был получен с количественным выходом при нагревании пиразолкарбальдегида **1f** с эквимольным количеством меркаптоэтанола (схема 3).

Схема 3



Возможный путь образования продуктов **2** и **3** представлен на схеме 4. Реакция, в зависимости от условий её проведения, осуществляется как конденсация одной или двух тиольных групп меркаптоэтанола с альдегидной функцией.

Методика синтеза (к раствору альдегида в избытке Me_3SiCl добавляется меркаптоспирт небольшими порциями) позволяет нам предположить, что Me_3SiCl в данном процессе проявляет свойства не силилирующего агента, а кислоты Льюиса [37]. При этом первоначально образующийся комплекс в последующем превращается в продукт присоединения меркаптоспирта по схеме 4.



Наконец, в данном процессе не исключено и образование α -хлортиоэфира $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{SCHRCl}$, аналогично [38], ранее отмеченное для реакции формальдегида с тиолами, дальнейшее взаимодействие которого в соответствии с принципом ЖМКО и приведёт к получению целевых дитиоацеталей.

Дальнейшая наша работа будет направлена на получение доказательств пути получения ацеталей в этих процессах.

Преимущества использования Me_3SiCl в реакции ацетализации альдегидов заключаются в том, что при этом обеспечиваются мягкие условия проведения реакции. Другим ценным качеством Me_3SiCl является отсутствие необходимости использования каких-либо водопоглощающих агентов, т. к. вода, выделяющаяся в процессе синтеза, связывается Me_3SiCl с образованием гексаметилдисилоксана и галогеноводорода, что способствует формированию продуктов **2** и **3**. Образующийся при гидролизе Me_3SiCl галогеноводород далее увеличивает каталитическую активность системы. В свою очередь гексаметилдисилоксан и избыток Me_3SiCl легко отделяются от продуктов реакции после её завершения.

Следует особо подчеркнуть, что во всех изученных условиях реакция 4-формилпиразолов с меркаптоэтанолам в присутствии Me_3SiCl приводит к образованию гидрохлоридов дитиоацеталей пиразолкарбальдегидов **2a-f** или 4-(1,3-оксатиолан-2-ил)пиразолов **3d,f**. Способность пиразолов к образованию гидрогалогенидов определяется наличием в их структуре "пиридиновых" атомов азота с повышенной нуклеофильностью [39].

Известно, что гидрохлориды пиразолов неустойчивы, а при наличии другого нуклеофильного центра в структуре пиразола, например двойной связи, реакции протекают по двум направлениям. Так, например, гидрохлорирование алкенил- или аллилпиразолов хлороводородом осуществляется по атому N-2 только при охлаждении ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$). При комнатной температуре процесс протекает с участием алкенильного заместителя [40].

Для исследуемого нами пиразола с аллильным заместителем в положении 1 пиразольного кольца, так же как и для других пиразолкарбальдегидов, как установлено методом ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N , получен устойчивый гидрохлорид кватернизированный по атому N-2.

Синтезированные гидрохлориды пиразолов **2a–f** представляют собой маслообразные вещества, устойчивые при хранении в течение нескольких месяцев при температуре $5\text{--}6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Они хорошо растворяются в воде.

Нами получены свободные основания – 4-[бис(2-гидроксиэтилсульфанил)метил]пиразолы **4a–f** (схема 1) при обработке гидрохлоридов **2a–f** разбавленным водным раствором аммиака. Получить бис(2-гидроксиэтил)дитиоацетали **4a–f** можно также одnoreакторным методом из исходных соединений **1a–f**, осуществив обработку полученных продуктов **2a–f** разбавленным водным раствором аммиака $5\text{--}7\%$ без выделения их из реакционной массы.

Строение синтезированных соединений **2a–f**, **4a–f** доказано методами ИК, ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{15}N спектроскопии, и подтверждено элементным анализом и данными масс-спектрометрии.

Гидрохлориды всех изученных соединений **2a–f** характеризуются слабопольным смещением резонанса протонов метильных групп в положениях 3 и 5 кольца ($0.16\text{--}0.27$ м. д.) относительно свободных оснований **4a–f**. Кроме того, в спектрах ЯМР ^1H соединений **2a–f** наблюдается слабопольное смещение резонанса протона SCHS-группы ($0.17\text{--}0.23$ м. д.). Смещение сигналов протонов α -углеродного атома алкильного заместителя у атома N-1 при переходе к гидрохлоридам **2a–f** зависит от заместителя R. Так, для **2a** ($R = \text{Me}$) значение слабопольного смещения составляет 0.27 м. д., в то время как для гидрохлорида **2f** ($R = i\text{-Pr}$) это значение равно 0.43 м. д.

В спектрах ЯМР ^{13}C соединений **2a–f** наблюдается дезэкранирование атома углерода в положении 4 кольца ($\sim 3\text{--}4.4$ м. д.) и в положении 3 кольца ($\sim 5\text{--}6.5$ м. д.). Кроме того, наблюдается экранирование атома C-5 ($1.5\text{--}2.2$ м. д.) и экранирование атома углерода метильной группы у C-5 атома. Эти изменения химических сдвигов углеродов кольца не соответствуют тем, что отмечали Гранд и Пугмайер для симметричного незамещенного пиразола [41]: при протонировании химические сдвиги углеродных атомов C-3 и C-5 смешались в слабое поле на 0.5 м. д., а химические сдвиги углеродного атома C-4 – на 3.6 м. д. Это несоответствие можно объяснить как большей степенью локализации положительного заряда на пиридиновом атоме (N-2), так и электронным эффектом метильных заместителей у атомов углеродов кольца.

Протонирование по "пиридиновому" атому (N-2) однозначно доказано двумерными корреляционными спектрами $^{15}\text{N}\text{--}^1\text{H}$ НМВС N-пропилзамещенного пиразола **4b** и его гидрохлорида **2b**. В нейтральной молекуле химические сдвиги в спектре ЯМР ^{15}N равны -177.5 (N-1) и -110.7 м. д.

(N-2). Протонирование приводит к значительному сильнопольному сдвигу на 70 м. д. атома N-2 и относительно небольшому экранированию на 10 м. д. атома N-1. Такие изменения химических сдвигов характерны и для других производных N-1 замещённых пиразолов [42]. Наличие широкой полосы колебаний NH^+ в ИК спектрах при $2500\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ также указывает на протонирование атома N гетероцикла.

Таким образом, нами впервые найдены мягкие и доступные условия получения устойчивых в обычных условиях водорастворимых гидрохлоридов производных пиразолов. Взаимодействие пиразолкарбальдегидов с двукратным избытком 2-меркаптоэтанола в присутствии триметилхлорсилана приводит к хемоселективному образованию водорастворимых гидрохлоридов бис(2-гидроксиэтил)дитиоацеталей пиразольного ряда. При эквимольном соотношении реагентов при комнатной температуре процесс направлен также к преимущественному образованию гидрохлоридов дитиоацеталей. Соответствующие кватернизированные производные пиразола при обработке водным раствором аммиака (5–7%) образуют свободные основания – пиразолилбис(2-гидроксиэтил)дитиоацетали.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре Bruker Vertex 70, спектры ЯМР ^1H , ^{13}C и ^{15}N записаны на спектрометре Bruker DPX-400 (400, 100 и 40 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры ионизации электронным ударом (70 эВ) получены на приборе Shimadzu GCMS-QP5050A (масс-анализатор квадрупольный, диапазон детектируемых масс 34–650 Да) с использованием системы прямого ввода образца в источник ионов. Температура съёмки варьировалась в зависимости от летучести образца от 30 до 200 °С. Температура плавления определена на приборе Voetius. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью полученных соединений осуществлялся с помощью ТСХ на пластинках Silica Gel 60 F254 Merck в системе хлористый метилен – метанол, 95:5. Проявитель – 0.5–1.0% водный раствор KMnO_4 .

Альдегиды **1a–f** были получены формилированием реагентом Вильсмайера–Хаака [43] соответствующих 1,3,5-тризамещённых пиразолов, синтезированных из 3,5-диметилпиразола, галоидных алкилов, бромистого аллила и 4-фторнитробензола в условиях алкилирования индолов [44] и охарактеризованы в работе [45].

Коммерческие 1,2-меркаптоэтанол и Me_3SiCl фирмы Aldrich использованы в реакциях без дополнительной очистки.

Гидрохлориды дитиоацеталей пиразольного ряда 2a–f (общая методика). В смесь 1 ммоль альдегида **1a–f** и 0.77 мл (6 ммоль) Me_3SiCl при перемешивании прибавляют по каплям 0.156 г (2 ммоль) 2-меркаптоэтанола. Реакция протекает с саморазогревом и разделением реакционной смеси на два слоя. Через 15–20 мин перемешивания при комнатной температуре верхний слой отделяют, вязкий остаток промывают горячим гексаном, затем эфиром, сушат в вакууме.

Гидрохлорид 2,2'-{(1,3,5-триметил-1H-пиразол-4-ил)метандиил}дисульфандиилдиэтанола (2a). Выход 0.304 г (97%). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.50 (3H, с, CH_3); 2.51 (3H, с, CH_3); 2.69 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.3$) и 2.81 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.78 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3.95 (3H, с, NCH_3); 5.42 (1H, с, SCHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.3 (CH_3); 10.6 (CH_3); 35.8 (NCH_3); 36.2 (CH_2S); 43.5 (SCHS); 62.8 (CH_2O); 119.8 (C-4); 144.2 (C-3); 145.8 (C-5). Найдено, %: C 42.08; H 6.74; Cl 11.29; N 8.91; S 20.43. $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2 \cdot \text{HCl}$. Вычислено, %: C 42.23; H 6.77; Cl 11.33; N 8.95; S 20.50.

Гидрохлорид 2,2'-{[(3,5-диметил-1-пропил-1*H*-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2b). Выход 0.315 г (92%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3334 (ОН), 2850–2300 (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 0.90 (3H, т, CH_2CH_3); 1.85 (2H, м, CH_2CH_3); 2.48 (3H, с, CH_3); 2.50 (3H, с, CH_3); 2.64 (2H, м) и 2.79 (2H, м, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.69 (4H, м, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.25 (2H, с, NCH_2); 5.39 (1H, с, SCHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.3 (CH_3); 10.6 (CH_3); 10.8 (CH_2CH_3); 23.6 (CH_2CH_3); 36.0 (CH_2S); 43.4 (SCHS); 51.2 (NCH_2); 62.6 (CH_2O); 119.6 (C-4); 144.6 (C-5); 145.0 (C-3). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: -167.5 (N-1); -40.7 (N-2). Найдено, %: C 45.64; H 7.37; Cl 10.44; N 8.19; S 18.74. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 45.80; H 7.39; Cl 10.40; N 8.22; S 18.81.

Гидрохлорид 2,2'-{[(3,5-диметил-1-(проп-2-ен-1-ил)-1*H*-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2c). Выход 0.350 г (95%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3341 (ОН), 2840–2500 (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.52 (3H, с, CH_3); 2.53 (3H, с, CH_3); 2.69 (2H, д. т, $^2J = 14.2$, $^3J = 6.1$) и 2.82 (2H, д. т, $^2J = 14.2$, $^3J = 6.1$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.71 (2H, д. т, $^2J = 11.1$, $^3J = 6.3$) и 3.76 (2H, д. т, $^2J = 11.1$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.96 (2H, д, $^3J = 5.6$, NCH_2); 5.12 (1H, д, $J_{\text{транс}} = 17.4$) и 5.38 (1H, д, $J_{\text{винс}} = 10.4$, $\text{CH}_2=$); 5.45 (1H, с, SCHS); 6.00 (1H, м, $\text{CH}=\text{}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.2 (CH_3); 10.7 (CH_3); 36.2 (CH_2S); 43.5 (SCHS); 51.7 (NCH_2); 62.8 (OCH_2); 120.2 (C-4, $\text{CH}_2=$); 131.0 ($\text{CH}=\text{}$); 145.2 (C-3); 145.6 (C-5). Найдено, %: C 46.01; H 6.88; Cl 10.45; N 8.25; S 18.89. $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 46.07; H 6.84; Cl 10.46; N 8.27; S 18.92.

Гидрохлорид 2,2'-{[(1-бензил-3,5-диметил-1*H*-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2d). Выход 0.373 г (96%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3351 (ОН), 2826–2507 (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.52 (6H, с, 2CH_3); 2.70 (2H, д. т, $^2J = 13.8$, $^3J = 6.3$) и 2.83 (2H, д. т, $^2J = 13.8$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.71 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.3$) и 3.76 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 5.45 (1H, с, SCHS); 5.54 (2H, с, NCH_2); 7.23 (2H, м, H-2',6'); 7.38 (1H, м, H-4'); 7.42 (2H, м, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.6 (CH_3); 11.0 (CH_3); 36.2 (CH_2S); 43.7 (SCHS); 53.1 (NCH_2); 62.7 (OCH_2); 120.1 (C-4); 128.1 (C-2',6'); 129.9 (C-4'); 130.4 (C-3',5'); 134.9 (C-1'); 145.0 (C-5); 145.7 (C-3). Найдено, %: C 52.45; H 6.46; Cl 9.10; N 7.19; S 16.50. $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 52.49; H 6.48; Cl 9.11; N 7.20; S 16.49.

Гидрохлорид 2,2'-{[(3,5-диметил-1-(4-нитрофенил)-1*H*-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2e). Выход 0.378 г (90%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3346 (ОН), 2750–2300 (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 2.41 (3H, с, CH_3); 2.47 (3H, с, CH_3); 2.69 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.4$) и 2.82 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.4$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.69 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.4$) и 3.74 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.4$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 5.35 (1H, с, SCHS); 7.75 (2H, д, $^3J = 9.0$, H-2',6'); 8.39 (2H, д, $J = 9.0$, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.8 (CH_3); 12.7 (CH_3); 36.1 (CH_2S); 44.8 (SCHS); 62.7 (CH_2O); 119.8 (C-4); 125.8; 126.6 (C-2',3',5',6'); 143.0 (C-1' Ar); 144.6 (C-5); 144.7 (C-3); 150.5 (C-4'). Найдено, %: C 45.62; H 5.31; Cl 8.48; N 9.98; S 15.34. $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_2\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 45.76; H 5.28; Cl 8.44; N 10.01; S 15.27.

Гидрохлорид 2,2'-{[(3,5-диметил-1-(1-метилэтил)-1*H*-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2f). Выход 0.315 г (93%). ИК спектр (тонкий слой), ν , см^{-1} : 3339 (ОН), 2715–2450 (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (*J*, Гц): 1.57 (6H, д, $^3J = 6.7$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 2.55 (3H, с, CH_3); 2.56 (2H, с, CH_3); 2.69 (2H, д. т, $^2J = 14.1$, $^3J = 6.3$) и 2.82 (2H, д. т, $^2J = 14.1$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.70 (2H, д. т, $^2J = 11.3$, $^3J = 6.3$) и 3.76 (2H, д. т, $^2J = 11.3$, $^3J = 6.3$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.91 (1H, м, NCH); 5.44 (1H, с, SCHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.4 (CH_3); 10.6 (CH_3); 21.5 $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$; 36.2 (CH_2S); 43.5 (SCHS); 53.7 (NCH); 62.8 (CH_2O); 120.0 (C-4); 144.7 (C-3); 145.6 (C-5). Найдено, %: C 45.76; H 7.38; Cl 10.38; N 8.21; S 18.85. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\cdot\text{HCl}$. Вычислено, %: C 45.80; H 7.39; Cl 10.40; N 8.22; S 18.81.

Гидрохлорид 3,5-диметил-1-(1-метилэтил)-4-(1,3-оксатиолан-2-ил)-1H-пиразола (3f). В раствор 0.332 г (2 ммоль) альдегида **1f** в 2 мл CH_2Cl_2 при нагревании до 35–40 °С и перемешивании вводят с помощью шприца 0.156 г (2 ммоль) 2-меркаптоэтанола, затем 1.54 мл (12 ммоль) Me_3SiCl . Через 0.5 ч перемешивания при 40 °С реакционную смесь вакуумируют без нагревания, остаток сушат в вакууме над P_2O_5 . Выход 0.505 г (96%), белые кристаллы, т. пл. 94–96 °С (гексан). ИК спектр (масло), ν , cm^{-1} : 2719–1871 ш (NH^+). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J , Гц): 1.75 (3H, д, $^3J = 6.4$) и 1.76 (3H, д, $^3J = 6.4$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 2.44 (3H, с, 3- CH_3); 2.59 (3H, с, 5- CH_3); 3.27 (2H, м, SCH_2); 3.82 (1H, д. д. д, $^2J = 9.4$, $^3J = 9.0$, $^3J = 6.8$) и 4.57 (1H, д. д. д, $^2J = 9.4$, $^3J = 5.7$, $^3J = 3.0$, CH_2O); 4.73 (1H, септет, $^3J = 6.4$, CHN); 5.95 (1H, с, SCHO). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.0 (5- CH_3); 10.1 (3- CH_3); 21.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 34.1 (CH_2S); 52.8 (Me_2CHN); 71.9 (CH_2O); 77.8 (OCHS); 115.3 (C-4); 141.2 (C-5); 144.9 (C-3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 227 [$\text{M} + 1$] $^+$ (6), 226 [M] $^+$ (36), 167 (19), 166 (61), 165 (14), 151 (53), 137 (11), 125 (11), 124 (58), 123 (100). Найдено, %: С 50.08; Н 7.31; Cl 13.44; N 10.61; S 12.25. $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{HCl}$. Вычислено, %: С 50.27; Н 7.29; Cl 13.49; N 10.66; S 12.20.

Получение смеси гидрохлоридов 2,2'-{[(1-бензил-3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанола (2d) и 1-бензил-3,5-диметил-4-(1,3-оксатиолан-2-ил)-1H-пиразола (3d) реакцией альдегида (1d) с эквивалентным количеством меркаптоэтанола. В смесь 0.643 г (3 ммоль) альдегида **1d** и 3.08 мл (24 ммоль) Me_3SiCl при перемешивании прибавляют по каплям 0.234 г (3 ммоль) 2-меркаптоэтанола. Реакция сопровождается саморазогревом и выпадением белого вязкого осадка. Через 15 мин перемешивания при комнатной температуре верхний слой отделяют, вязкий остаток промывают трижды эфиром, сушат в вакууме. Получают 0.53 г смеси, состоящей из продуктов **2d** и **3d** в соотношении 5:1.

Гидрохлорид 1-бензил-3,5-диметил-4-(1,3-оксатиолан-2-ил)-1H-пиразола (3d). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.46 (3H, с, CH_3); 2.47 (3H, с, CH_3); 3.32 (2H, м, SCH_2); 3.86 (1H, д. д. д, $^2J = 9.2$, $^3J = 8.9$, $^3J = 6.7$) и 4.59 (1H, д. д. д, $^2J = 9.2$, $^3J = 5.6$, $^3J = 2.9$, CH_2O); 5.55 (2H, с, NCH_2); 6.14 (1H, с, SCHO); 7.23 (2H, м, Н-3',5'); 7.42 (3H, м, Н-2',4',6'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.1 (5- CH_3); 10.3 (3- CH_3); 34.9 (CH_2S); 53.0 (NCH_2); 73.2 (CH_2O); 79.1 (OCHS); 117.8 (C-4); 120.2, 128.1, 129.8 и 131.3 (C Ph); 141.2 (C-5); 144.9 (C-3).

Дегидрохлорирование солей дитиоацеталей ряда пиразола (общая методика). Гидрохлориды **2a–f**, за исключением гидрохлорида **2e**, растворяют в небольшом количестве воды и по каплям прибавляют разбавленный водный раствор аммиака (5–7%) до слабощелочной среды (лакмус). Выпавшее в нижний слой масло отделяют, растворяют в метаноле. Водный раствор дополнительно промывают эфиром, объединяют эфирный экстракт с метанольным раствором, удаляют растворители при пониженном давлении, сушат в вакууме над P_2O_5 . Плохо растворимый в воде гидрохлорид **2e** обрабатывают следующим образом: растворяют в метаноле, добавляют сильно разбавленный раствор NH_4OH до слабощелочной среды, затем экстрагируют CH_2Cl_2 , отделяют органический слой, вакуумируют, сушат над P_2O_5 . Свежеполученные 4-[бис(2-гидроксиэтилсульфанил)метил]пиразолы **4a–f** представляют собой масла, в случае соединений **4b–e** кристаллизующиеся при хранении.

2,2'-{[(1,3,5-Триметил-1H-пиразол-4-ил)метандиил]дисульфандиил}диэтанол (4a). Выход 0.255 г (92%). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3308 (OH). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.25 (3H, с, CH_3); 2.32 (3H, с, CH_3); 2.61 (2H, д. т, $^2J = 13.6$, $^3J = 6.6$) и 2.73 (2H, д. т, $^2J = 13.6$, $^3J = 6.6$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.64 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.6$) и 3.69 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.6$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3.68 (3H, с, NCH_3); 5.19 (1H, с, SCHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.2 (CH_3); 12.3 (CH_3); 35.8 (NCH_3); 35.9 (CH_2S); 44.9 (SCHS); 62.6 (CH_2O); 114.9 (C-4); 138.5 (C-3); 145.7 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 277 [$\text{M} + 1$] $^+$ (<1), 276 [M] $^+$ (<1), 78 (12), 66 (14), 60 (32),

59 (18), 56 (33) 48 (15), 48 (15), 47 (24), 46 (12), 45 (34). Найдено, %: С 47.75; Н 7.27; N 10.11; S 23.25. $C_{11}H_{20}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 47.80; Н 7.29; N 10.13; S 23.20.

2,2'-{(3,5-Диметил-1-пропил-1H-пиразол-4-ил)метандиил}дисульфандиил}диэтанол (4b). Выход 0.259 г (85%). Т. пл. 71–74 °С. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3305 (ОН). Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 0.87 (3H, т, $^3J = 7.3$, CH_2CH_3); 1.75 (2H, м, CH_2CH_3); 2.28 (3H, с, CH_3); 2.34 (3H, с, CH_3); 2.62 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.6$) и 2.74 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.6$, $2CH_2S$); 3.64 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.6$) и 3.68 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.6$, $2CH_2O$); 3.97 (2H, т, $^3J = 7.1$, NCH_2); 5.22 (1H, с, $SCHS$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.3 (CH_3); 12.3 (CH_3); 11.2 (CH_2CH_3); 24.4 (CH_2CH_3); 36.0 (CH_2S); 44.9 ($SCHS$); 51.0 (NCH_2); 62.6 (CH_2O); 116.4 (C-4); 139.9 (C-5); 146.8 (C-3). Спектр ЯМР ^{15}N , δ , м. д.: -177.5 (N-1); -110.7 (N-2). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 305 [$M + 1$] $^+$ (6), 304 [M] $^+$ (<1), 228 (15), 227 (100), 226 (38), 167 (19), 166 (19), 165 (14), 151 (22), 138 (17), 137 (37), 124 (52), 123 (38), 61 (13), 60 (21), 59 (12), 48 (10), 47 (16), 45 (19). Найдено, %: С 51.25; Н 7.92; N 9.18; S 21.14. $C_{13}H_{24}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 51.28; Н 7.95; N 9.20; S 21.06.

2,2'-{(3,5-Диметил-1-проп-2-ен-1-ил)-1H-пиразол-4-ил)метандиил}дисульфандиил}диэтанол (4c). Выход 0.278 г (92%). Т. пл. 76–78 °С. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3338 (ОН). Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.28 (3H, с, CH_3); 2.31 (3H, с, CH_3); 2.62 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.7$) и 2.75 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.7$, $2CH_2S$); 3.64 (2H, д. т, $^2J = 10.9$, $^3J = 6.5$) и 3.69 (2H, д. т, $^2J = 10.9$, $^3J = 6.5$, $2CH_2O$); 4.65 (2H, д. т, $^3J = 4.8$, $^4J = 1.5$, NCH_2); 4.87 (1H, д. т, $J_{транс} = 17.2$, $^4J = ^2J = 1.5$) и 5.17 (1H, д. т, $J_{вин} = 10.5$, $^4J = ^2J = 1.5$, $CH_2=$); 5.22 (1H, с, $SCHS$); 5.92 (1H, м, $CH=$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.2 (CH_3); 12.4 (CH_3); 36.0 (CH_2S); 44.9 ($SCHS$); 52.0 (NCH_2); 62.6 (CH_2O); 116.8 (C-4); 117.4 ($CH_2=$); 134.0 ($CH=$); 140.2 (C-3); 147.3 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 303 [$M + 1$] $^+$ (1), 302 [M] $^+$ (<1), 226 (12), 225 (72), 224 (63), 223 (11), 165 (32), 164 (71), 163 (100), 149 (27), 137 (15), 135 (16), 123 (18), 121 (10), 94 (11), 78 (12), 61 (16), 60 (37), 59 (22), 48 (16), 47 (26), 45 (34).. Найдено, %: С 51.60; Н 7.29; N 9.22; S 21.25. $C_{13}H_{22}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 51.62; Н 7.33; N 9.26; S 21.20.

2,2'-{(1-Бензил-3,5-диметил-1H-пиразол-4-ил)метандиил}дисульфандиил}диэтанол (4d). Выход 0.268 г (76%). Т. пл. 84–86 °С. ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3393 (ОН). Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.28 (3H, с, CH_3); 2.33 (3H, с, CH_3); 2.64 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.7$) и 2.77 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.7$, $2CH_2S$); 3.66 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.7$) и 3.71 (2H, д. т, $^2J = 11.0$, $^3J = 6.7$, $2CH_2O$); 5.26 (1H, с, $SCHS$); 5.26 (2H, с, NCH_2); 7.06 (2H, м, H-2',6'); 7.27 (1H, м, H-4'); 7.32 (2H, м, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.4 (CH_3); 12.4 (CH_3); 36.0 (CH_2S); 44.9 ($SCHS$); 53.2 (NCH_2); 62.6 (CH_2O); 117.2 (C-4); 127.5 (C-2',6'); 128.8 (C-4'); 129.8 (C-3',5'); 137.9 (C-1'); 140.3 (C-3); 147.3 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{отн.}$, %): 352 [M] $^+$ (<1), 275 (84), 274 (100), 215 (11), 214 (56), 213 (75), 199 (29), 185 (10), 91 (100), 78 (13), 65 (28), 61 (14), 60 (14), 59 (11), 45 (18). Найдено, %: С 57.85; Н 6.76; N 7.93; S 18.23. $C_{17}H_{24}N_2O_2S_2$. Вычислено, %: С 57.92; Н 6.86; N 7.95; S 18.19.

2,2'-{(3,5-Диметил-1-(4-нитрофенил)-1H-пиразол-4-ил)метандиил}дисульфандиил}диэтанол (4e). Т. пл. 58–60 °С. Выход 0.368 г (96%). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3341 (ОН). Спектр ЯМР 1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 2.39 (3H, с, CH_3); 2.46 (3H, с, CH_3); 2.69 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.9$) и 2.82 (2H, д. т, $^2J = 13.7$, $^3J = 6.9$, $2CH_2S$); 3.70 (2H, д. т, $^2J = 11.1$, $^3J = 6.9$) и 3.75 (2H, д. т, $^2J = 11.1$, $^3J = 6.9$, $2CH_2O$); 5.32 (1H, с, $SCHS$); 7.73 (2H, д, $^3J = 9.1$, H-2',6'); 8.39 (2H, д, $J = 9.1$, H-3',5'). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 11.9 (CH_3); 12.9 (CH_3); 36.1 (CH_2S); 45.0 ($SCHS$); 62.7 (CH_2O); 119.6 (C-4); 125.8; 126.2 (C-2',3',5',6'); 139.9 (C-1'); 145.5 (C-3); 147.8 (C-5); 150.9 (C-4'). Найдено, %: С 50.08; Н 5.47; N 10.94; S 16.75. $C_{16}H_{21}N_3O_4S_2$. Вычислено, %: С 50.11; Н 5.52; N 10.96; S 16.72.

2,2'-({[3,5-Диметил-1-(1-метилэтил)-1H-пиразол-4-ил]метандиил}дисульфандиил)диэтанол (4f). Выход 0.240 г (79%). ИК спектр (тонкий слой), ν , cm^{-1} : 3350 (ОН). Спектр ЯМР ^1H (CD_3OD), δ , м. д. (J , Гц): 1.40 (6H, д, $^3J = 6.7$ CH($\underline{\text{CH}_3}$)₂); 2.28 (3H, с, CH_3); 2.33 (3H, с, CH_3); 2.63 (2H, д. т, $^2J = 13.8$, $^3J = 6.7$) и 2.75 (2H, д. т, $^2J = 13.8$, $^3J = 6.7$, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.62 (2H, д. т, $^2J = 10.6$, $^3J = 6.7$) и 3.64 (2H, д. т, $^2J = 10.6$, $^3J = 6.7$, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.48 (1H, м, NCH); 5.21 (1H, с, SCHS). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 10.1 (CH_3); 12.6 (CH_3); 22.5 CH($\underline{\text{CH}_3}$)₂; 36.0 (CH_2S); 45.1 (SCHS); 50.6 (NCH); 62.6 (CH_2O); 115.7 (C-4); 138.3 (C-3); 147.1 (C-5). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 305 [$\text{M} + 1$]⁺ (9), 304 [M]⁺ (<1), 228 (14), 227 (100), 226 (18), 185 (10), 166 (11), 151 (18), 124 (21), 123 (28), 61 (10), 45 (22). Найдено, %: C 51.26; H 7.92; N 9.18; S 21.10. $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$. Вычислено, %: C 51.28; H 7.95, N 9.20; S 21.06.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00256а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. T. W. Greene, P. G. M. Wuts, *Protective Groups in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley, New York, 1991.
2. S. Oh, I. H. Jeong, C. M. Ahn, V. S. Shin, S. Lee, *Bioorg. Med. Chem.*, **12**, 3783 (2004).
3. K. Benda, W. Regenhardt, E. Shaumann, G. Adiwidjaja, *Eur. J. Org. Chem.*, 1016 (2009).
4. K. C. Golden, B. T. Gregg, J. F. Quinn, *Tetrahedron Lett.*, **51**, 4010 (2010).
5. T. Mori, Y. Sawada, A. Oku, *J. Org. Chem.*, **65**, 3620 (2000).
6. M. Ioannou, M. J. Porter, F. Saez, *Chem. Commun.*, 346 (2002).
7. K. Krohn, S. Cludius-Brandt, *Synthesis*, 1344 (2010).
8. K. Utimoto, A. Nakamura, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8189 (1990).
9. J. E. Lynch, E. L. Eliel, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2943 (1984).
10. E. L. Eliel, S. Morris-Natschke, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 2937 (1984).
11. S. Dei, P. Angeli, C. Bellucci, M. Buccioni, F. Gualtieri, G. Marrucci, D. Manetti, R. Matucci, M. N. Romanelli, S. Scapecchi, E. Teodori, *Biochem. Pharmacol.*, **69**, 1637 (2005).
12. P. C. Bulman Page, M. B. van Niel, J. C. Prodger, *Tetrahedron*, **45**, 7643 (1989).
13. A. T. Khan, E. Mondal, S. Ghosh, S. Islam, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002 (2004).
14. С. Тер-Саркисян, *Изв. АН СССР, Сер. хим.*, 1988 (1960).
15. C. Macleod, G. J. McKiernan, E. J. Guthrie, L. J. Farrugia, D. W. Hamprecht, J. Macritchie, R. C. Hartley, *J. Org. Chem.*, **68**, 387 (2003).
16. B. Karimi, H. Seradj, J. Maleki, *Tetrahedron*, **58**, 4513 (2002).
17. K. Krohn, S. Cludius-Brandt, *Synthesis*, 2369 (2008).
18. Y. Wang, G. Inguaggiato, M. Jasamai, M. Shah, D. Hughes, M. Slater, C. Simons, *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 481 (1999).
19. A. Martinez, A. I. Esteban, A. Herrero, C. Ochoa, G. Andrei, R. Snoeck, J. Balzarini, E. De Clercq, *Bioorg. Med. Chem.*, **7**, 1617 (1999).
20. M. Camplo, A. S. Charvet-Faury, C. Borel, F. Turin, O. Hantz, V. Trabaud, C. Niddam, N. Mourier, J. C. Graciet, J. C. Chermann, J. L. Kraus, *Eur. J. Med. Chem.*, **31**, 539 (1996).
21. J. W. Ralls, R. M. Dodson, B. Riegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3320 (1949).
22. C. Djerassi, M. Gorman, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3704 (1953).
23. G. E. Wilson Jr., M. G. Huang, W. W. Schloman Jr., *J. Org. Chem.*, **33**, 2133 (1968).
24. V. Kumar, S. Dev, *Tetrahedron Lett.*, **24**, 1289 (1983).
25. J. S. Yadav, B. V. S. Reddy, S. K. Pandey, *Synth. Commun.*, **32**, 715 (2002).

26. V. K. Yadav, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.*, **29**, 897 (1988).
27. E. Mondal, P. R. Sahu, G. Bose, A. Khan, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 2843 (2002).
28. B. Bogdan, Z. Kortylewicz, *Synthesis*, 831 (1982).
29. K. Manabe, S. Iimura, X.-M. Sun, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 11971 (2002).
30. A. Kumar, M. S. Rao, V. K. Rao, *Aust. J. Chem.*, **63**, 135 (2010).
31. D. Azarifar, A. Forghaniha, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei, Taiwan)*, **53**, 1189 (2006).
32. P. Elguero, N. Goya, A. M. S. Silva Jagerovic, in *Targets in Heterocyclic Systems. Chemistry and Properties*, A. Attanasi, D. Spinelli (Eds.), Italian Soc. Chem., Roma, 2002, vol. 6, p. 53.
33. A. F. Графов, *Russ. Chem. Rev.*, **68**, 697 (1999).
34. Е. С. Домнина, Л. А. Еськова, Е. В. Петрова, Н. Н. Чипанина, В. К. Воронов, А. В. Афонин, Г. Г. Скворцова, *ЖНХ*, **32**, 1523 (1987).
35. Л. К. Паперная, А. А. Шатрова, А. И. Албанов, Е. В. Рудякова, Г. Г. Левковская, *ЖОрХ*, **47**, 467 (2011).
36. Л. К. Паперная, А. А. Шатрова, А. И. Албанов, Г. Г. Левковская, *ЖОрХ*, **47**, 305 (2011).
37. Z.-Y. Peng, F.-F. Ma, L.-F. Zhu, X.-M. Xie, Z. Zhang, *J. Org. Chem.*, **74**, 6855 (2009).
38. Л. П. Турчанинова, Н. А. Корчевин, А. Т. Шипов, Э. Н. Дерягина, Ю. И. Бауков, М. Г. Воронков, *ЖОХ*, **59**, 722 (1989).
39. M. Kamiya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 3344 (1970).
40. И. А. Зырянова, Л. В. Байкалова, О. А. Тарасова, А. В. Афонин, В. А. Кухарева, М. А. Максимова, Б. А. Трофимов, *ЖОХ*, **75**, 1353 (2005).
41. R. J. Pugmire, D. M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4232 (1968).
42. I. I. Schuster, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.*, **44**, 3864 (1979).
43. A. Pawar, A. A. Patil, *Indian J. Chem., Sect. B*, **33**, 156 (1994).
44. А. Ф. Пожарский, В. А. Анисимова, Е. Б. Цупак, *Практические работы по химии гетероциклов*, Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д, 1988, с. 22.
45. Е. В. Рудякова, В. А. Савосик, Л. К. Паперная, А. И. Албанов, И. Т. Евстафьева, Г. Г. Левковская, *ЖОрХ*, **45**, 1053 (2009).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
ул. Фаворского, 1, Иркутск 664033, Россия
e-mail: irk_inst_chem@irioch.irk.ru
e-mail: papern@irioch.irk.ru

Поступило 28.06.2011