

С. С. Айоцян^{1*}, А. Г. Асратян¹, С. Г. Конькова¹, А. Х. Хачатрян¹,
А. Э. Бадасян¹, А. Г. Айвазян², Г. А. Паносян², М. С. Саргсян¹

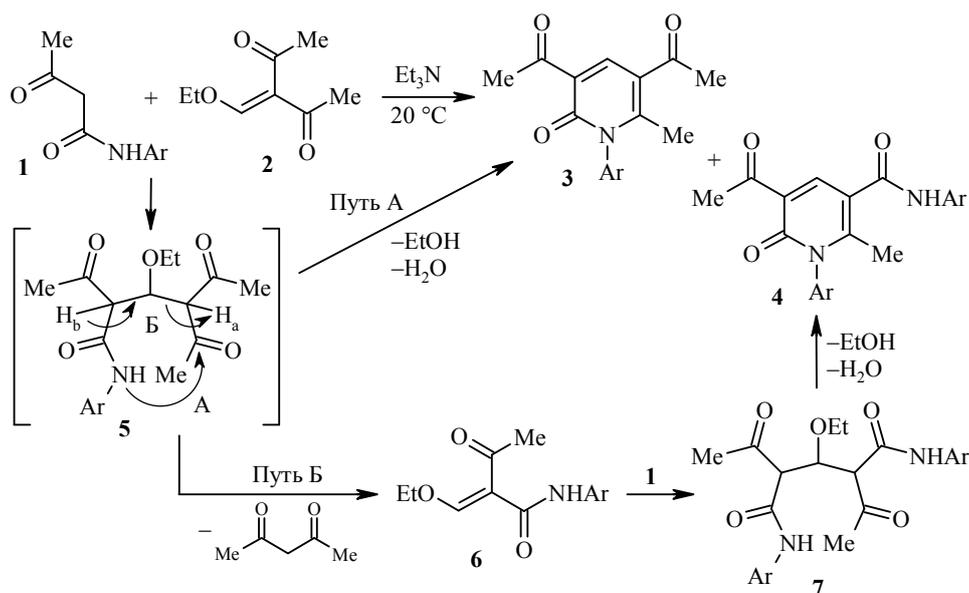
СИНТЕЗ ЗАМЕЩЁННЫХ 2-ПИРИДОНОВ НА ОСНОВЕ АРИЛАМИДОЭФИРОВ МАЛОНОВОЙ КИСЛОТЫ

С целью создания нового метода синтеза замещённых 2-пиридонов изучено взаимодействие ариламидоэфиров малоновой кислоты с этоксиметилиденацетилацетоном в присутствии триэтиламина в растворе этанола. Методами спектроскопии ЯМР и РСА продукта реакции было установлено, что указанный эндион вступает в реакцию Михаэля, в результате чего образуются замещённые 2-пиридоны.

Ключевые слова: амидоэфир малоновой кислоты, 2-пиридон, этоксиметилиденацетилацетон, присоединение по Михаэлю.

Синтез производных 2-пиридона продолжает оставаться в центре внимания исследователей [1]. Это обусловлено тем, что некоторые представители этих соединений проявляют антибактериальные [2], фунгицидные [3] и кардиотонические [4] свойства. Для синтеза соединений, содержащих 2-пиридоновый фрагмент, в качестве исходных соединений часто применяются α,β -непредельные дикарбонильные соединения (эндионы), в частности замещённые диметиламиноэтилены [5] и алкоксиэтилены [6], способные вступать в реакции нуклеофильного присоединения по Михаэлю. В качестве нуклеофила в таких реакциях недавно нами были применены ариламиды ацетоуксусной кислоты **1** и было показано, что их взаимодействие с этоксиметилиденацетилацетоном (**2**) в присутствии триэтиламина приводит к образованию 1-арил-3,5-диацетил-6-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридинов (**3**) и 1,*N*-диарил-5-ацил-2-метил-6-оксо-1,6-дигидропиридин-3-карбоксамидов (**4**) [7] (схема 1).

Схема 1

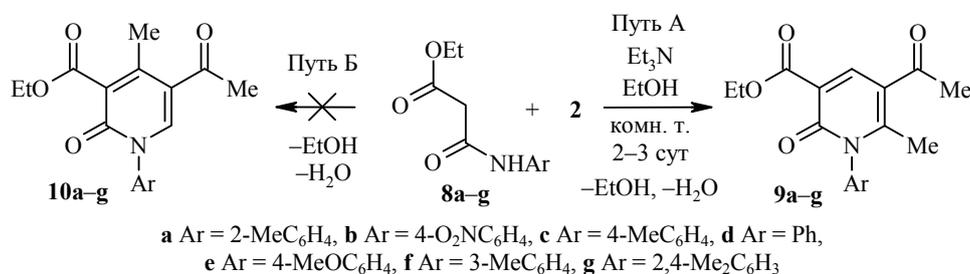


Согласно этой схеме, образование соединения **4** (путь Б) обусловлено тем, что во время взаимодействия происходит необычный "перенос" этокси-метилового группы от реагента **2** к реагенту **1** (**2**→**5**→**6**).

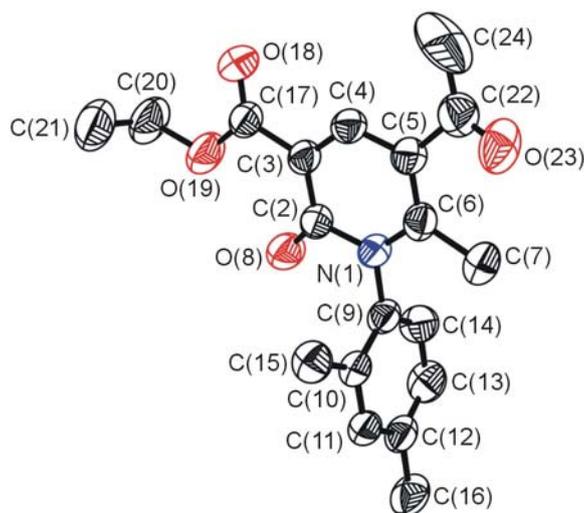
С целью выяснения причины такого "переноса" (если, конечно, он на самом деле осуществляется), а также для создания нового доступного метода синтеза функционально замещённых 2-пиридонов в настоящей работе изучено взаимодействие ариламидоэфиров малоновой кислоты **8** с этокси-метилиденацетилацетоном (**2**).

Следует отметить, что данное исследование поможет также понять поведение ендина **2** в условиях нуклеофильного присоединения, то есть являются ли ожидаемые пиридоны продуктами реакции Михаэля (пиридоны **9**, путь А) или же Кнёвенагеля (пиридоны **10**, путь Б). Проведённые опыты показали, что, во-первых, указанное взаимодействие протекает в присутствии триэтиламина при 20 °С и, по данным спектроскопии ЯМР и РСА, приводит к образованию этиловых эфиров 1-арил-5-ацетил-6-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновых кислот **9a-g** с выходами 33–55%.

С х е м а 2



Структура соединения **9g** представлена на рисунке. В ходе расшифровки структуры основные анизотропные среднеквадратические смещения атомов и анализ карты разности фурье-синтеза показали, что атомы O(23) и C(24) локализируются в двух позициях, что указывает на существование двух разных ориентаций ацетильной группы O(23)–C(22)–C(24) (повёрнута вокруг

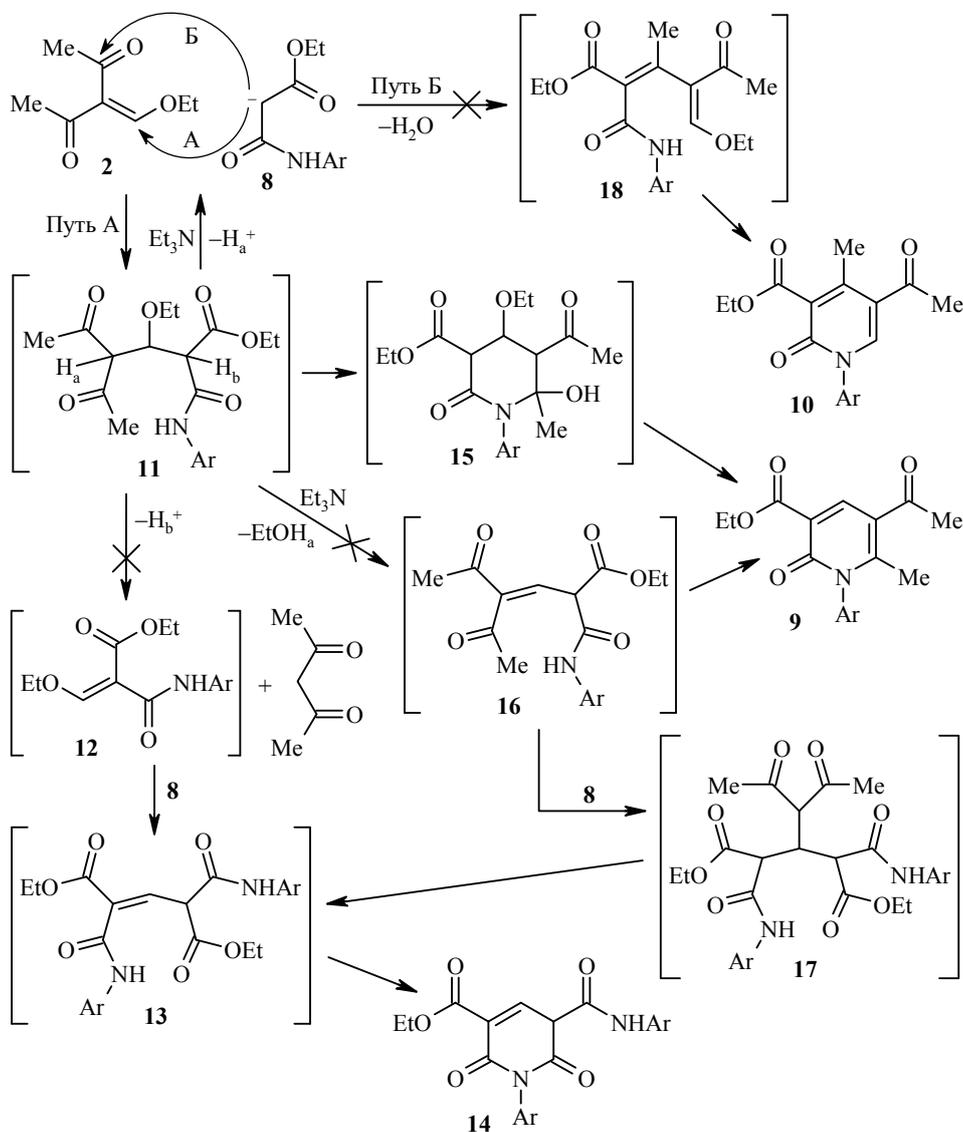


Молекулярная структура соединения **9g** в представлении атомов эллипсоидами тепловых колебаний с 50% вероятностью. Для наглядности указана только одна ориентация ацетильной группы и неводородные атомы

связи С(5)–С(22)). Окончательный расчёт был проведён с учётом неупорядоченности с расщеплением позиций вышеуказанных атомов с 75 и 25% вероятностью ориентаций.

Во-вторых, в случае моноамида **8**, в отличие от амидов **1**, образования конечных продуктов **14**, которые могли бы образоваться "переносом" этоксиметиленовой группы (путь **11**→**12**→**13**→**14**), не наблюдается (схема 3).

Схема 3

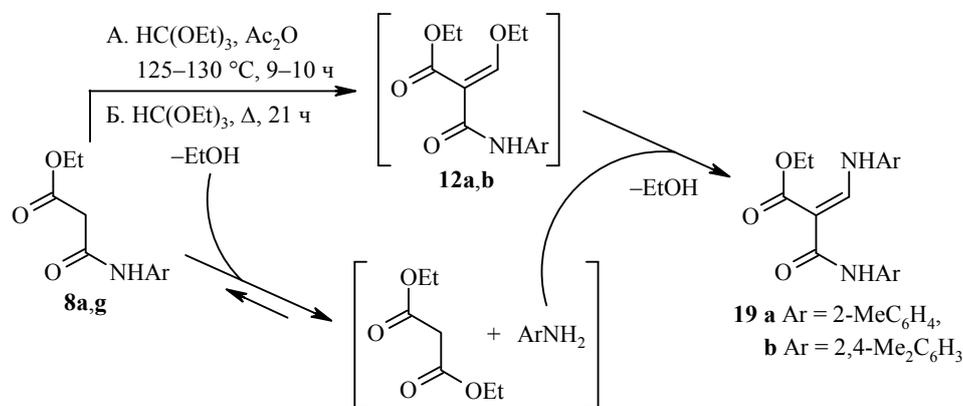


Как видно из схем 1 и 3, возможность переноса этоксиметиленовой группы зависит от кислотности атома водорода H_b в промежуточных аддуктах **5** и **11**, и поскольку в аддукте **11** кислотность указанного атома водорода (H_b) сравнительно низкая, видимо, поэтому переноса этоксиметиленовой группы не наблюдается.

Что касается образования 1-арил-5-ацетил-3-карбэтокси-6-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридинов **9**, то, скорее всего, это реализуется по пути **11**→**15**→**9** (схема 3), поскольку в случае альтернативного варианта (**11**→**16**→**9**) могло получиться и соединение **14** (путь **16**→**17**→**13**→**14**), чего не наблюдается.

Надо отметить, что отсутствие соединения **14** в продуктах реакции однозначно не свидетельствует о том, что переноса этоксиметиленовой группы не происходит, поскольку дальнейшие стадии, например замещение (**12**→**13**) или циклизация (**13**→**14**), также могут не произойти. Исходя из этого соображения, была сделана попытка отдельно получить соединение **12** взаимодействием амидоэфиров **8a,g** с триэтилортоформиатом с целью изучить его взаимодействие с амидами **8**. Однако выяснилось, что указанное взаимодействие как в присутствии, так и в отсутствие уксусного ангидрида при нагревании приводит к образованию вместо ожидаемого соединения **12** этил-3-ариламино-2-(*N*-арилкарбамоил)акрилатов **19a,b**. Образование последних, видимо, происходит согласно схеме 4. То есть выделяющийся в первой стадии при образовании соединения **12** этанол взаимодействует с исходным моноамидом, и образующийся при этом амин реагирует с соединением **12**, превращая его в енамины **19a,b**. Об этом свидетельствует тот факт, что, если из реакционной смеси не удаляется этанол, то выходы соединений **19a,b** почти втрое увеличиваются.

Схема 4



Следует добавить, что аналогичные процессы ранее были обнаружены для амида ацетоуксусной кислоты [8, 9] и для амидоэфира малоновой кислоты [10].

Обобщая полученные данные, можно заключить, что, во-первых, продукты обусловленные переносом этоксиметиленовой группы в реакциях этоксиметилиденацетилацетона с ариламидоэфирами малоновой кислоты не наблюдаются, в отличие от аналогичного взаимодействия с ариламидами ацетоуксусной кислоты, и это, видимо, связано с тем, что теоретически ариламидоэфир малоновой кислоты – более слабая СН-кислота, чем соответствующий амид ацетоуксусной кислоты. Во-вторых, впервые описывается вышеуказанное взаимодействие, которое является доступным способом получения функционально замещённых 2-пиридонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры зарегистрированы на приборе Spесord 75 IR в вазелиновом масле в тонком слое. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C получены на приборе Varian Mercury 300 VX (300 и 75 МГц соответственно) в растворе ДМСО-d₆-CCl₄, 1:3, внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ выполнен на приборе Коршуна–Климовой для С и Н, и методом Дюма–Прегля для N. Температуры плавления определены на столике Voetius.

Взаимодействие ариламидоэфиров малоновой кислоты 8a–g с этокси-метилденацетилацетоном (2) (общая методика). Этанольный раствор соединений **2**, **8a–g** и Et₃N в эквимолярном соотношении оставляют при комнатной температуре. Через 2–3 сут выделившиеся кристаллы соединения **9a–g** отфильтровывают. Соединения **9a,b** перекристаллизовывают из EtOH. В остальных случаях удаляют EtOH, к остатку добавляют абс. Et₂O, выделившиеся кристаллы отфильтровывают и промывают абс. Et₂O. После выделения из реакционной смеси соединений **9a–g** остаётся вязкая масса, из которой выделить какое-либо соединение не удаётся.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-1-(2-метилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9a) получают из 1.02 г (5.3 ммоль) соединения **8a**, 0.83 г (5.3 ммоль) соединения **2** и 0.53 г (5.3 ммоль) Et₃N в 8 мл абс. EtOH. Выход 0.86 г (52%). Бледно-розовые сыпучие кристаллы. Т. пл. 118–120 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (COOEt), 1650 (CO), 1570 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.36 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.04 (3H, с, ArCH₃); 2.27 (3H, с, 6-CH₃); 2.56 (3H, с, COCH₃); 4.29 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 7.07–7.12 (1H, м, H Ar); 7.33–7.43 (3H, м, H Ar); 8.56 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 68.89; H 6.09; N 4.48. C₁₈H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 69.00; H 6.11; N 4.47.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-1-(4-нитрофенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9b) получают из 0.50 г (2 ммоль) соединения **8b**, 0.31 г (2 ммоль) соединения **2** и 0.20 г (2 ммоль) Et₃N в 5 мл абс. EtOH. Выход 0.37 г (54%). Светло-коричневые кристаллы. Т. пл. 193–195 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1675 (COOEt), 1655, 1645 (CO), 1570 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.30 (3H, с, 6-CH₃); 2.56 (3H, с, COCH₃); 4.29 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 7.57–7.63 (2H, м, H Ar); 8.39–8.46 (2H, м, H Ar); 8.54 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 59.42; H 4.66; N 8.19. C₁₇H₁₆N₂O₆. Вычислено, %: C 59.30; H 4.68; N 8.14.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-1-(4-метилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9c) получают из 0.55 г (2.5 ммоль) соединения **8c**, 0.39 г (2.5 ммоль) соединения **2** и 0.25 г (2.5 ммоль) Et₃N в 6 мл абс. EtOH. Выход 0.29 г (37%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 150–151 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (COOEt), 1650 (CO), 1575 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.31 (3H, с, 6-CH₃); 2.46 (3H, с, ArCH₃); 2.54 (3H, с, COCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 7.03–7.09 (2H, м, H Ar); 7.32–7.37 (2H, м, H Ar); 8.50 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 69.21; H 6.05; N 4.46. C₁₈H₁₉NO₄. Вычислено, %: C 69.00; H 6.11; N 4.47.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-2-оксо-1-фенил-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9d) получают из 0.41 г (2 ммоль) соединения **8d**, 0.31 г (2 ммоль) соединения **2** и 0.20 г (2 ммоль) Et₃N в 5 мл абс. EtOH. Выход 0.20 г (33%). Светло-жёлтые кристаллы. Т. пл. 119–120 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (COOEt), 1640 (CO), 1555 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.31 (3H, с, 6-CH₃); 2.55 (3H, с, COCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 7.17–7.23 (2H, м, H Ph); 7.46–7.60 (3H, м, H Ph); 8.52 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 68.25; H 5.77; N 4.71. C₁₇H₁₇NO₄. Вычислено, %: C 68.22; H 5.72; N 4.68.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-1-(4-метоксифенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9e) получают из 0.59 г (2.5 ммоль) соединения **8e**, 0.39 г (2.5 ммоль) соединения **2** и 0.25 г (2.5 ммоль) Et₃N в 5 мл абс. EtOH. Выход 0.45 г (55%). Бледно-розовые кристаллы. Т. пл. 187–188 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1680 (COOEt), 1640 (CO), 1570 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.32 (3H, с, 6-CH₃); 2.54 (3H, с, COCH₃); 3.87 (3H, с, ArOCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 7.00–7.15 (4H, м, H Ar); 8.50 (1H, с, H-4). Найдено, %: C 65.88; H 5.75; N 4.23. C₁₈H₁₉NO₅. Вычислено, %: C 65.64; H 5.81; N 4.25.

Этиловый эфир 5-ацетил-6-метил-1-(3-метилфенил)-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9f) получают из 0.55 г (2.5 ммоль) соединения **8f**, 0.39 г (2.5 ммоль) соединения **2** и 0.25 г (2.5 ммоль) Et₃N в 5 мл абс. EtOH. Выход 0.30 г (38%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 96–97 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1700 (COOEt), 1650 (CO), 1575 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ , м. д. (*J*, Гц): 1.35 (3H, т, *J* = 7.1, OCH₂CH₃); 2.31 (3H, с, 6-CH₃); 2.44 (3H, с, ArCH₃); 2.54 (3H, с, COCH₃); 4.28 (2H, к, *J* = 7.1,

OCH₂CH₃); 6.94–7.00 (2H, м, H Ar); 7.26–7.31 (1H, м, H Ar); 7.39–7.46 (1H, м, H Ar); 8.51 (1H, с, Н-4). Найдено, %: С 69.11; Н 6.06; N 4.48. С₁₈Н₁₉NO₄. Вычислено, %: С 69.00; Н 6.11; N 4.47.

Этиловый эфир 5-ацетил-1-(2,4-диметилфенил)-6-метил-2-оксо-1,2-дигидропиридин-3-карбоновой кислоты (9g) получают из 0.59 г (2.5 ммоль) соединения **8g**, 0.39 г (2.5 ммоль) соединения **2** и 0.25 г (2.5 ммоль) Et₃N в 4 мл абс. EtOH. Выход 0.40 г (50%). Белые сыпучие кристаллы. Т. пл. 115–116 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1690 (COOEt), 1660, 1640 (CO), 1570 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.36 (3H, т, J = 7.1, OCH₂CH₃); 1.99 (3H, с, 2'-CH₃); 2.27 (3H, с, 6-CH₃); 2.42 (3H, с, 4'-CH₃); 2.55 (3H, с, COCH₃); 4.29 (2H, к, J = 7.1, OCH₂CH₃); 6.94 (1H, д, J = 7.9, Н-6 Ar); 7.16 (1H, д, д, J = 7.9, J = 2.2, Н-5 Ar); 7.20 (1H, д, J = 2.0, Н-3 Ar); 8.54 (1H, с, Н-4). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 13.8, 16.6, 19.2, 20.5, 28.7 (5CH₃); 60.0 (OCH₂CH₃); 115.1 (C-3(5)); 116.1 (C-5(3)); 126.8 (CH Ar); 127.6 (CH Ar); 131.4 (CH Ar); 133.7 (C Ar); 134.4 (C Ar); 138.3 (C Ar); 144.0 (C-4); 157.0 (C-6); 157.5 (C-2); 163.4 (COO); 194.4 (COCH₃). Найдено, %: С 69.58; Н 6.44; N 4.29. С₁₉Н₂₁NO₄. Вычислено, %: С 69.71; Н 6.47; N 4.28.

Взаимодействие амида 8a с триэтилортоформатом. А. Смесь 1.32 г (6 ммоль) амида **8a**, 0.90 г (6 ммоль) HC(OEt)₃ и 0.05 мл Ac₂O нагревают при 125–130 °С с отгонкой образующегося этанола. После окончания выделения EtOH реакционную смесь охлаждают, образовавшуюся твёрдую массу перекристаллизовывают из EtOH. Выход 0.25 г (25%).

Б. Смесь 1.66 г (7.5 ммоль) амида **8a** и 1.10 г (7.5 ммоль) HC(OEt)₃ кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 21 ч. После охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровывают. Выход соединения **19a** 0.97 г (76%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 148–150 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1675 (COOEt), 1625 (CON), 1575 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.39 (3H, т, J = 7.1, OCH₂CH₃); 2.36 (3H, с, ArCH₃); 2.42 (3H, с, ArCH₃); 4.29 (2H, к, J = 7.1, OCH₂CH₃); 6.89–7.32 (7H, м, H Ar); 8.14–8.19 (1H, м, H Ar); 8.59 (1H, д, J = 12.6, =CH–NH); 10.87 (1H, с, CONH); 12.10 (1H, д, J = 12.5, =CH–NH). Найдено, %: С 71.23; Н 6.53; N 8.25. С₂₀Н₂₂Н₂O₃. Вычислено, %: С 70.99; Н 6.55; N 8.28.

Этиловый эфир 3-(2,4-диметилфенил)амино-2-(2,4-диметилфенил)карбамоил-акриловой кислоты (19b). Получают аналогично по методу А из 1.40 г (6 ммоль) амида **8g**, 0.45 г (3 ммоль) HC(OEt)₃ и 0.05 мл Ac₂O. Выход 0.40 г (36%). Жёлтые кристаллы. Т. пл. 139–140 °С. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1670 (COOEt), 1630 (CON), 1580 (C=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (J, Гц): 1.38 (3H, т, J = 7.1, OCH₂CH₃); 2.29 (3H, с, ArCH₃); 2.30 (3H, с, ArCH₃); 2.31 (3H, с, ArCH₃); 2.36 (3H, с, ArCH₃); 4.27 (2H, к, J = 7.1, OCH₂CH₃); 6.88–6.95 (2H, м, Н-3,5 Ar); 7.00–7.05 (2H, м, Н-3',5' Ar); 7.12–7.16 (1H, м, Н-6 Ar); 7.95–8.00 (1H, м, Н-6' Ar); 8.52 (1H, д, J = 12.7, =CH–NH); 10.75 (1H, с, CONH); 12.55 (1H, д, J = 12.7, =CH–NH). Найдено, %: С 71.89; Н 7.17; N 7.66. С₂₂Н₂₆Н₂O₃. Вычислено, %: С 72.11; Н 7.15; N 7.64.

Рентгеноструктурное исследование соединения 9g. Дифракционный эксперимент монокристалла соединения **9g** проведён на автоматическом дифрактометре CAD-4 фирмы Epraf-Nonius (MoKα-излучение, графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Параметры триклинной элементарной ячейки измерены и уточнены по 25 рефлексам с 12° < θ < 13.5°. Структура расшифрована прямым методом по комплексу программного пакета SHELXTL [11]. Координаты атомов водорода частично определены из разностных синтезов Фурье. Атомы водорода метильных и этильных групп определены по геометрическим расчётам и уточнены по модели "наездник" со следующими условиями: для группы CH₃ длина связей С–Н 0.96 Å, U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(C), для группы CH₂ длина связей С–Н 0.97 Å, U_{iso}(H) = 1.2U_{eq}(C). Структура уточнена полноматричным МНК в анизотропном приближении для неводородных атомов и в изотропном – для атомов водорода. Основные кристаллографические и экспериментальные данные приведены в таблице, межатомные расстояния и валентные углы депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 989079).

Основные кристаллографические данные и параметры уточнения соединения 9g

Параметр	Соединение 9g	Параметр	Соединение 9g
Брутто-формула	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄	F(000)	348
Молекулярная масса	327.37	Размер кристалла, мм	0.36 × 0.30 × 0.26
Сингония	Триклинная	Температура, К	293
Пространственная группа	P1	Излучение, Å	MoKα 0.71073
a, Å	8.8471(18)	θ _{min} / θ _{max} , град.	2.0, 27.0
b, Å	10.083(2)	Область сканирования	-11 ≤ h ≤ 11
c, Å	11.343(2)		-12 ≤ k ≤ 12
α, град.	111.01(3)		0 ≤ l ≤ 14
β, град.	96.31(3)	Число измеренных отражений	4011
γ, град.	107.42(3)	Число наблюдаемых отражений	2590 [I > 2.0 σ(I)]
V, Å ³	874.1(4)	N _{ref} , N _{par}	3814, 255
Z	2	R, wR2, S	0.0545, 0.1684, 1.04
d _{выч.} , г/см ³	1.244	Весовая схема	w = 1 / [σ ² (F _o ²) × × (0.0745P) ² + 0.2178P], где P = (F _o ² + 2F _c ²) / 3
μ(MoKα), мм ⁻¹	0.087		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. Torres, S. Gil, M. Parra, *Curr. Org. Chem.*, **9**, 1757 (2005).
2. U. Holzgrabe, *Pharm. Unserer Zeit*, **30**, 446 (2001).
3. A. K. Gupta, T. Plott, *Int. J. Dermatol.*, **43**, 3 (2004).
4. N. Robert, C. Vergier, C. Hoarau, S. M. Célanire, F. Marsais, *ARKIVOC*, vii, 92 (2008).
5. С. Г. Джавахишвили, Н. Ю. Горобец, В. Н. Черненко, В. И. Мусатов, С. М. Десенко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 412 (2008). [*Russ. Chem. Bull.*, **57**, 422 (2008).]
6. В. Д. Дяченко, Р. П. Ткачев, *Журн. орган. химии*, **42**, 167 (2006). [*Russ. J. Org. Chem.*, **42**, 149 (2006).]
7. М. С. Саргсян, С. С. Айоцян, А. Г. Асратян, А. Х. Хачатрян, А. Э. Бадасян, С. Г. Конькова, *Хим. журн. Армении*, **66**, 605 (2013).
8. M. C. Seidel, G. C. Van Tuyle, W. D. Weir, *J. Org. Chem.*, **35**, 1475 (1970).
9. М. С. Саргсян, С. С. Айоцян, А. Г. Асратян, А. Х. Хачатрян, А. Э. Бадасян, С. Г. Конькова, *Хим. журн. Армении*, **67**, 262 (2014).
10. O. S. Wolfbeis, *Chem. Ber.*, **114**, 3471 (1981).
11. G. M. Sheldrick, *SHELXS 97 and SHELXL 97*, University of Gottingen, Germany, (1997).

¹ *Институт органической химии
Научно-технологического центра органической
и фармацевтической химии НАН РА,
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Армения
e-mail: sargis@hayotsyan.com*

Поступило 1.05.2014

² *Центр исследования строения молекул
Научно-технологического центра органической
и фармацевтической химии НАН РА,
пр. Азатутян, 26, Ереван 0014, Армения
e-mail: henry@msrc.am*