

Л. А. Каюкова*, М. А. Оразбаева, Г. И. Гаппарова, К. М. Бекетов,
А. А. Еспенбетов, М. Ф. Фасхутдинов, Б. Т. Ташходжаев^а

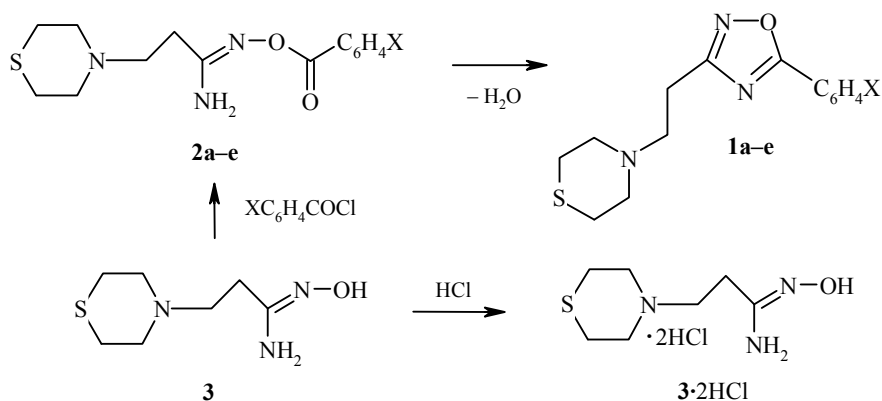
**БЫСТРЫЙ КИСЛОТНЫЙ ГИДРОЛИЗ
5-АРИЛ-3-(β-ТИОМОРФОЛИНОЭТИЛ)-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ**

При кислотном гидролизе ряда 5-арил-3-(β-тиоморфолиноэтил)-1,2,4-оксадиазолов получены замещенные бензойные кислоты и гидрат 2-амино-8-тиа-1-аза-5-азониаспиро[4.5]дец-1-енхлорида, структура которого доказана спектральными методами и РСА.

Ключевые слова: 5-арил-3-(β-тиоморфолиноэтил)-1,2,4-оксадиазолы, гидрат 2-амино-8-тиа-1-аза-5-азониаспиро[4.5]дец-1-енхлорида, замещённые бензойные кислоты, кислотный гидролиз, РСА.

Возможность существования О-ароил-β-аминопропиоамидоксимов и 5-арил-3-(β-аминоэтил)-1,2,4-оксадиазолов в виде стабильных оснований и гидрохлоридов была продемонстрирована нами в предыдущих работах, в которых описаны β-пиперидиновые, β-морфолиновые и β-бензимидазол-содержащие производные; они не претерпевали структурных изменений при выделении из реакционной смеси, перекристаллизации, получении физико-химических и спектральных данных, характеристик РСА [1–3].

Цель настоящей работы – изучение реакции хлористого водорода с 5-арил-3-(β-тиоморфолиноэтил)-1,2,4-оксадиазолами **1a–e**, полученными дегидратацией О-ароил-β-(тиоморфолино)пропиоамидоксимов **2a–e**. Последние синтезированы ацилированием β-(тиоморфолино)пропиоамидоксима (**3**) хлорангидридами замещённых бензойных кислот [4, 5] (схема 1).



1,2 a X = p-MeO, b X = p-Me, c X = H, d X = p-Br, e X = m-Cl

Эфирный раствор HCl со следами влаги добавляют по каплям при комнатной температуре к спиртовым растворам 5-арил-3-(β-тиоморфолиноэтил)-1,2,4-оксадиазолов **1a–e** до pH 2. Во всех случаях сразу после добавления раствора хлористого водорода выпадает осадок малорастворимого в этаноле гидрата 2-амино-8-тиа-1-аза-5-азониаспири[4.5]дец-1-ен-хлорида (**4**), после упаривания фильтратов выделяют соответствующие замещённые бензойные кислоты **5a–e** (табл. 1–3).

Образование соединения **4** можно представить как ряд стадий кислотного гидролиза и внутримолекулярной гетероциклизации через промежуточные продукты $1 \cdot \text{HCl} - 1 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 1 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (схема 2) в процессе взаимодействия оснований 1,2,4-оксадиазолов **1a–e** с неосушенным HCl. Мы полагаем, что решающим является образование аммониевого соединения $1 \cdot \text{HCl}$ и продукта гидролиза $1 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при атаке атома кислорода гидроксонийхлорида на атом N(2) и кислорода молекулы воды на атом C(5) 1,2,4-оксадиазольного цикла соединений **1a–e**. Стабилизация положительного

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики соединений **3**, $3 \cdot 2\text{HCl}$, **4** и бензойных кислот **5a–e**

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С*	R _f	Выход, %
		C	H	Hlg			
3	C ₇ H ₁₅ N ₃ OS	<u>44.20</u> 44.42	<u>8.10</u> 7.99	–	170	0.54	92
3 · ·2HCl	C ₇ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ OS	<u>32.50</u> 32.06	<u>6.46</u> 6.53	<u>27.30</u> 27.04	178	0.07	98
4 **	C ₇ H ₁₆ ClN ₃ OS	<u>a)37.10;</u> <u>b)37.88;</u> <u>c)37.23;</u> <u>d)37.84;</u> <u>e)37.74</u> 37.25	<u>a)7.52;</u> <u>b)7.40;</u> <u>c)6.56;</u> <u>d)6.95;</u> <u>e)6.86</u> 7.14	<u>a)15.02;</u> <u>b)15.24;</u> <u>c)15.41;</u> <u>d)15.80;</u> <u>e)16.03</u> 15.71	302	0.09	40–47
5a	C ₈ H ₈ O ₃	<u>63.00</u> 63.15	<u>5.90</u> 5.30	–	180 (181–186)	0.75	43
5b	C ₈ H ₈ O ₂	<u>70.20</u> 70.57	<u>6.33</u> 5.92	–	178 (179–182)	0.76	45
5c	C ₇ H ₆ O ₂	<u>68.93</u> 68.85	<u>5.06</u> 4.95	–	112 (121–123)	0.79	41
5d	C ₇ H ₅ BrO ₂	<u>42.20</u> 41.83	<u>3.04</u> 2.51	<u>39.55</u> 39.75	247 (251–256)	0.81	40
5e	C ₇ H ₅ ClO ₂	<u>53.90</u> 53.70	<u>3.70</u> 3.22	<u>23.03</u> 22.64	150 (154–157)	0.82	43

* В скобках приведены литературные данные [Каталог Acros Organics (2004–2005)].

** В графе "Найдено" приведены данные элементного анализа соединения **4**, соответствующие его синтезам из производных **1a–e**.

Таблица 2

ИК спектры соединений 3, 3-2НСІ, 4 и 5а-е

Соединение	$\nu, \delta, \text{см}^{-1}$ (таблетки КВг)										
	$\nu_{\text{C=O}}$ (оч. с)	$\nu_{\text{C=N}}$ (оч. с)	$\delta_{\text{N-H}},$ $\delta_{\text{N(+)H}},$ $\delta_{\text{O(=H)2}}$	$\nu_{\text{C=C}}$	$\delta_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{C-O}}$ (оч. с)	$\nu_{\text{C-S}}$ (с)	$\nu_{\text{N(+)H}}$ (ср)	$\nu_{\text{N-H}}$ (с)	$\nu_{\text{O-H}}$ (с)	
3	–	1659	1598 ср	–	1421 ср	–	779	–	3092; 3153; 3279	3459	
3-2НСІ	–	1688	1632 сл	–	1409 ср	–	719	2525; 2628; 2851; 2934; 2989	–	3268	
4	–	1657	1610 оч. с	–	–	–	668	–	3137; 3229; 3381; 3382	–	
5a	1677	–	–	1612 оч. с	1418 с	1286; 1320	–	–	–	3133–3400	
5b	1677	–	–	1602 ср	1418 ср	1286; 1320	–	–	–	3130–3422	
5c	1678	–	–	1602 ср	1424 ср	1293; 1327	–	–	–	3069–3414	
5d	1679	–	–	1610 ср	1427 ср	1296; 1323	–	–	–	3080–3431	
5e	1698	–	–	1600 ср	1419 с	1260; 1303	–	–	–	3069–3382	

Таблица 3

Спектры ЯМР ^1H соединений **3**, **3-2HCl**, **4** и **5a-e**

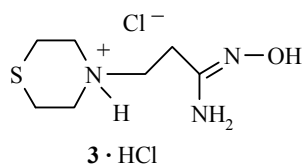
Соединение	Химические сдвиги (DMSO- d_6), δ , м. д. (J, Гц)							
	N(CH ₂) ₂ (3 и 3-2HCl) или N(+)(CH ₂) ₂ (4)	S(CH ₂) ₂	α -CH ₂ (3 и 3-2HCl); C(3)H ₂ (4)	β -CH ₂ (3 и 3-2HCl); C(4)H ₂ (4)	NH ₂ , (2H, уш. с)	NOH (3); N(+)(H (3-2HCl); H ₂ O (4))	C ₆ H ₄ X	COOH, уш. с
3	2.64 (4H, м)	2.55 (6H, м)*	2.08 (2H, т, J = 7.0)	—*	5.40	8.74 (уш. с)	—	—
3-2HCl	3.45 (6H, м)**	3.04 (6H, м)**	—**	—**	—	8.94 (уш. с) и 11.10 (уш. с)	—	—
4	3.62 (2H, м); 3.74 (2H, м)	2.88 (2H, м); 3.14 (4H, м)*	—*	3.88 (2H, т, J = 7.0)	7.48	3.37 (2H, уш. с)	—	—
5a	—	—	—	—	—	—	3.82 (3H, с); 7.01 (2H, м); 7.88 (2H, м)	12.62
5b	—	—	—	—	—	—	2.85 (3H, с); 7.29 (2H, м); 7.83 (2H, м)	12.79
5c	—	—	—	—	—	—	7.47–7.96 (5H, м)	12..96
5d	—	—	—	—	—	—	7.74 (2H, м); 7.85 (2H, м)	13.19
5e	—	—	—	—	—	—	7.52–7.90 (4H, м)	13.35

* В соединении **3** сигналы протонов групп β -CH₂ совпадают с сигналами протонов группы S(CH₂)₂, а в соединении **4** сигналы протонов группы C(3)H₂ совпадают с сигналами протонов группы S(CH₂)₂, при δ 3.14 м. д.

** Сигналы протонов групп α -CH₂ и β -CH₂ совпадают с сигналами протонов групп S(CH₂)₂ и N(+)(CH₂)₂.

заряда на аммонийном атоме азота тиоморфолинового цикла неподелённой электронной парой оксимного атома азота и отщепление молекулы воды в $1 \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ завершает гетероциклизацию с образованием спиро-соединения **4**.

Соединение **4** плохо растворимо в реакционной среде – растворе HCl в смеси EtOH с H_2O – при комнатной температуре и представляет собой высокоплавкий белый осадок. При упаривании фильтрата выделены соответствующие замещенные бензойные кислоты **5a–e**, идентифицированные по спектральным характеристикам и температурам плавления (табл. 1–3). Спироазонийхлорид **4** – изомер гидрохлорида амидоксима **3**· HCl , причём структуре последнего не противоречат данные ИК и ЯМР ^1H спектров соединения **4**.



Температуры плавления соединений **3**, **3**· 2HCl и **4** равны 170, 178 и 303 °С соответственно. Характеристичные полосы валентных и деформационных колебаний приведены в табл. 2. При переходе от соединения **3** к **3**· 2HCl и **4** в спектрах ЯМР ^1H наблюдаются смещения сигналов протонов групп $\alpha\text{-CH}_2$ и $\beta\text{-CH}_2$ от δ 2.08 и 2.55 (**3**) к 3.04 и 3.45 (**3**· 2HCl) и к 3.14 ($\text{C}(3)\text{H}_2$) и 3.88 м. д. ($\text{C}(4)\text{H}_2$) соединения **4**. Кроме того, сигналы протонов метиленовых групп $\text{N}(+)\text{(CH}_2)_2$ и $\text{S}(\text{CH}_2)_2$, тиоморфолинового цикла соединения **4** находятся в более низких полях по сравнению с одноименными сигналами соединений **3** и **3**· 2HCl и распадаются на две группы мультиплетных сигналов при δ 3.74, 3.62 и 2.88, 3.14 м. д. интенсивностью в два протона (табл. 3).

Резкое отличие физико-химических и спектральных характеристик соединения **4** от соответствующих данных β -(тиоморфолино)пропиоамидоксима (**3**) и его дигидрохлорида **3**· 2HCl привело к необходимости получения РСА для этого образца.

РСА установлено, что исследованное соединение **4** представляет собой гидрат 2-амино-8-тиа-1-аза-5-азониаспиро[4.5]дец-1-енхлорида. На рис. 1 представлено строение двух кристаллографически независимых катионов (**A** и **B**), связанных между собой межмолекулярными водородными связями с хлорид-анионами и молекулами воды.

Тиоморфолиновые циклы в гидратах хлорида аммония **A** и **B** в пределах погрешностей фактически изоструктурны и имеют конформации *кресла*, а имидазолидиновые циклы – конформации *конверта* и являются зеркальными отображениями друг друга (табл. 4).

Посредством системы водородных связей в кристаллах соединения **4** образуются слои, параллельные плоскости *ab* (рис. 2). Геометрия межмолекулярных взаимодействий представлена в табл. 5.

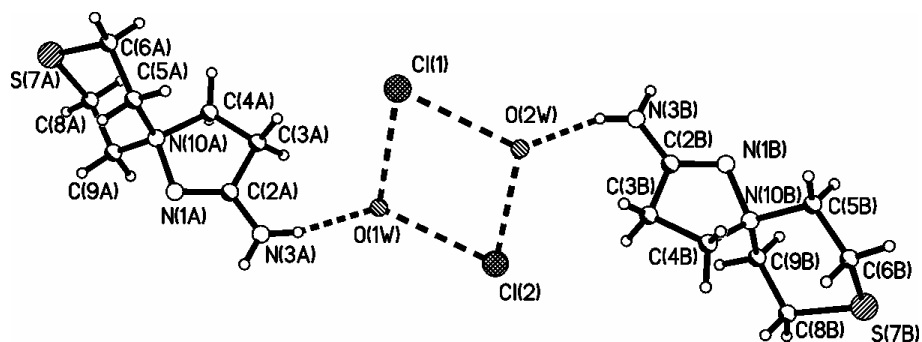


Рис. 1. Ассоциация соединения 4 (независимая часть), приведена нумерация неводородных атомов

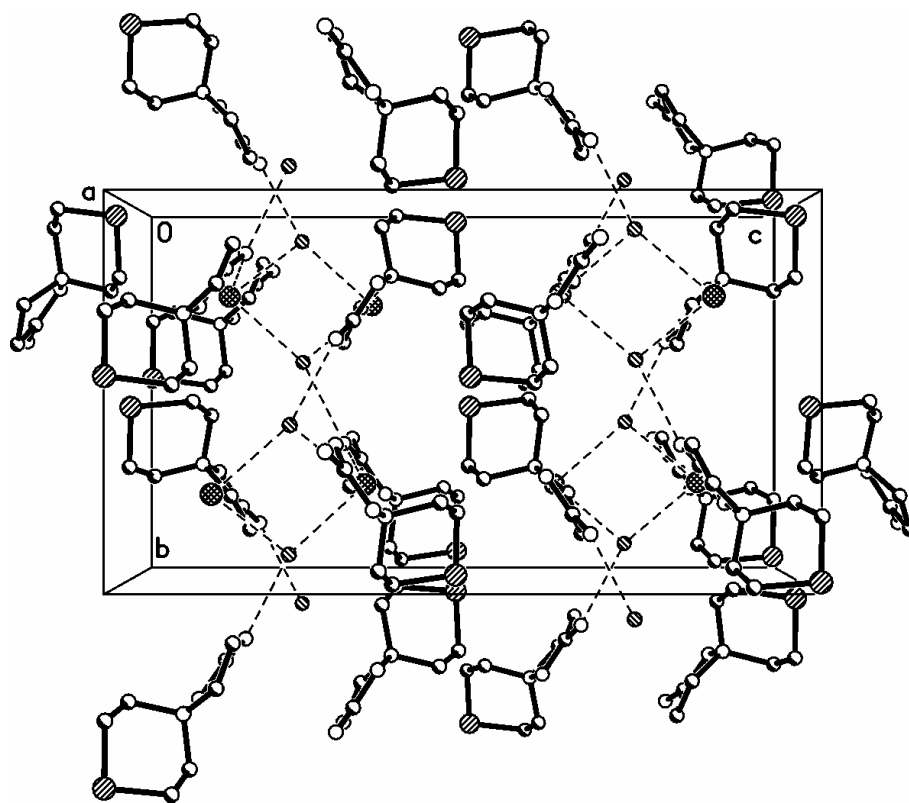


Рис. 2. Кристаллическая структура соединения 4

Т а б л и ц а 4

Некоторые торсионные (ϕ) углы в структуре 4

Угол	ϕ , град.	Угол	ϕ , град.
Имидазолидиновый цикл		Тиоморфолиновый цикл	
N(10A)–N(1A)–C(2A)–C(3A)	–5(2)	N(10A)–C(5A)–C(6A)–S(7A)	60.7(17)
N(1A)–C(2A)–C(3A)–C(4A)	–8(2)	C(5A)–C(6A)–S(7A)–C(8A)	–55.8(13)
C(2A)–C(3A)–C(4A)–N(10A)	15.2(17)	C(6A)–S(7A)–C(8A)–C(9A)	58.1(14)
C(3A)–C(4A)–N(10A)–N(1A)	–18.4(17)	S(7A)–C(8A)–C(9A)–N(10A)	–63.9(16)
C(2A)–N(1A)–N(10A)–C(4A)	14.7(17)	C(8A)–C(9A)–N(10A)–C(5A)	58.7(18)
N(10B)–N(1B)–C(2B)–C(3B)	–0.4(18)	C(6A)–C(5A)–N(10A)–C(9A)	–57.9(19)
N(1B)–C(2B)–C(3B)–C(4B)	16(2)	N(10B)–C(5B)–C(6B)–S(7B)	64.6(16)
C(2B)–C(3B)–C(4B)–N(10B)	–24.3(17)	C(5B)–C(6B)–S(7B)–C(8B)	–55.3(14)
C(8B)–C(9B)–N(10B)–N(1B)	174.0(13)	C(6B)–S(7B)–C(8B)–C(9B)	56.9(15)
C(2B)–N(1B)–N(10B)–C(4B)	–16.4(16)	S(7B)–C(8B)–C(9B)–N(10B)	–65.1(17)
		C(8B)–C(9B)–N(10B)–C(4B)	–67.2(18)
		C(6B)–C(5B)–N(10B)–C(9B)	–63.9(18)

Т а б л и ц а 5

Межмолекулярные взаимодействия в структуре соединения 4

Связь*	Расстояние, Å			Угол D–H...A, град.
	D–H	H...A	D...A	
O(1W)···Cl(1)i			3.12 (1)	
O(1W)···Cl(2)i			3.08(1)	
O(2W)···Cl(1)i			3.12(1)	
O(2W)···Cl(2)i			3.12(1)	
C(3A)–H(3AD)···O(1W)i	0.97	1.99	3.37(2)	94.9
C(3B)–H(3BD)···O(2W)i	0.97	2.01	3.31(2)	90.5
N(3B)–H(3BC)···Cl(1)ii	0.86	2.41	3.26(1)	170.6
N(3A)–H(3AC)···Cl(2)iii	0.86	2.44	3.30(1)	174.3

* Коды симметрии: (i) x, y, x ; (ii) $1-x, 0.5+y, 0.5-z$; (iii) $-x, -0.5+y, 0.5-z$.

Т а б л и ц а 6

Кристаллографические параметры и экспериментальные данные для соединения 4

Брутто-формула	C ₇ H ₁₄ ClN ₃ OS
Параметры ячейки	
<i>a</i> , Å	10.166(2)
<i>b</i> , Å	11.060(2)
<i>c</i> , Å	19.610(4)
Пространственная группа	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Объём элементарной ячейки, <i>V</i> , Å ³	2204.9(8)
<i>Z</i> (две независимые формульные единицы в ячейке)	8
Плотность кристаллов, ρ _{выч} , г/см ³	1.348
Коэффициент поглощения, μ, мм ⁻¹	4.598
<i>F</i> (000)	944
Число отснятых отражений	1885
Число отражений для расчёта	1221
Goof	1.008
Окончательный <i>R</i> -фактор [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0666, <i>wR</i> ₂ = 0.1992
Остаточная электронная плотность, эл. Å ³	0.658 и -0.325

Т а б л и ц а 7

Длины связей (*d*) соединения 4

Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å	Связь	<i>d</i> , Å
N(1A)–C(2A)	1.272(19)	C(6A)–S(7A)	1.790(16)	C(3B)–C(4B)	1.51(2)
N(1A)–N(10A)	1.463(18)	S(7A)–C(8A)	1.79(2)	C(4B)–N(10B)	1.48(2)
C(2A)–N(3A)	1.312(19)	C(8A)–C(9A)	1.56(2)	C(5B)–C(6B)	1.50(2)
C(2A)–C(3A)	1.50(2)	C(9A)–N(10A)	1.49(2)	C(5B)–N(10B)	1.525(16)
C(3A)–C(4A)	1.50(2)	N(1B)–C(2B)	1.320(19)	C(6B)–S(7B)	1.813(15)
C(4A)–N(10A)	1.559(18)	N(1B)–N(10B)	1.490(18)	S(7B)–C(8B)	1.800(17)
C(5A)–N(10A)	1.457(17)	C(2B)–N(3B)	1.345(18)	C(8B)–C(9B)	1.50(3)
C(5A)–C(6A)	1.53(2)	C(2B)–C(3B)	1.46(2)	C(9B)–N(10B)	1.541(18)

Т а б л и ц а 8

Валентные углы (ω) соединения 4

Угол	ω , град.	Угол	ω , град.
C(2A)–N(1A)–N(10A)	108.7(12)	C(2B)–N(1B)–N(10B)	104.1(12)
N(1A)–C(2A)–N(3A)	124.1(15)	N(1B)–C(2B)–N(3B)	119.9(15)
N(1A)–C(2A)–C(3A)	115.4(15)	N(1B)–C(2B)–C(3B)	117.2(14)
N(3A)–C(2A)–C(3A)	120.5(13)	N(3B)–C(2B)–C(3B)	122.9(13)
C(2A)–C(3A)–C(4A)	103.5(14)	C(2B)–C(3B)–C(4B)	100.5(13)
C(3A)–C(4A)–N(10A)	102.5(12)	N(10B)–C(4B)–C(3B)	103.8(12)
N(10A)–C(5A)–C(6A)	115.3(12)	C(6B)–C(5B)–N(10B)	112.4(14)
C(5A)–C(6A)–S(7A)	111.9(11)	C(5B)–C(6B)–S(7B)	112.0(11)
C(6A)–S(7A)–C(8A)	95.9(8)	C(8B)–S(7B)–C(6B)	95.8(9)
C(9A)–C(8A)–S(7A)	111.2(13)	C(9B)–C(8B)–S(7B)	113.7(13)
N(10A)–C(9A)–C(8A)	111.8(16)	C(8B)–C(9B)–N(10B)	110.2(14)
C(5A)–N(10A)–N(1A)	108.5(11)	C(4B)–N(10B)–N(1B)	107.4(12)
C(5A)–N(10A)–C(9A)	112.9(12)	C(4B)–N(10B)–C(5B)	112.8(14)
N(1A)–N(10A)–C(9A)	106.9(13)	N(1B)–N(10B)–C(5B)	103.9(12)
C(5A)–N(10A)–C(4A)	110.6(13)	C(4B)–N(10B)–C(9B)	116.7(12)
N(1A)–N(10A)–C(4A)	106.5(10)	N(1B)–N(10B)–C(9B)	105.1(12)
C(9A)–N(10A)–C(4A)	111.0(13)	C(5B)–N(10B)–C(9B)	109.9(13)

Таким образом, 1,2,4-оксадиазолы с 3-(β -тиоморфолино)этильным заместителем **1a–e** являются химически нестойкими соединениями, подверженными кислотному гидролизу с образованием гидрата 2-амино-8-тиа-1-аза-5-азониаспиро[4.5]дец-1-енхлорида (**4**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры сняты на приборе UR-20 в таблетках КВг. Спектры ЯМР ^1H получены на приборе Mercury-300 (300 МГц) с внутренним стандартом ГМДС (δ 0.05 м. д.). Контроль за ходом реакции осуществляют с помощью ТСХ на пластинках Silicagel (Fluka) в элюенте этанол–бензол, 3:1. Растворители, используемые в эксперименте, готовят в соответствии с методиками, описанными в [6]. Выходы, результаты элементного анализа и спектральные характеристики продуктов представлены в табл. 1–3, данные PCA соединения **4** – в табл. 4–8.

Синтез β -(тиоморфолино)пропиоамидоксима (3**)** приведен в [4].

Получение раствора хлористого водорода в диэтиловом эфире, содержащего следы воды и использованного для кислотного гидролиза 1,2,4-оксадиазолов 1a–e. Абсолютированный диэтиловый эфир насыщают газообразным HCl, который образуется при добавлении конц. H₂SO₄ к продажной сухой соли хлористого натрия. Высушивание газообразного HCl в ловушке с конц. H₂SO₄ не проводят.

Дигидрохлорид β -(тиоморфолино)пропиоамидоксима (3·2HCl). В 20 мл осушенного хлороформа растворяют 0.2 г (1.0 ммоль) β -(тиоморфолино)пропиоамидоксима (**3**), затем добавляют до pH 2 эфирный раствор HCl

(хлористый водород, использованный для насыщения абсолютированного раствора диэтилового эфира, предварительно пропускают через ловушку с конц. H_2SO_4). Образующийся белый осадок дигидрохлорида $3\cdot 2\text{HCl}$ отфильтровывают. В фильтрате по мере его дальнейшего упаривания в вакууме образуется осадок дигидрохлорида $3\cdot 2\text{HCl}$, все порции которого собирают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта.

Кислотный гидролиз 5-(*m*-хлорфенил)-3-(тиоморфолиноэтил)-1,2,4-оксадиазола (1e). В 5 мл абсолютированного этанола растворяют 0.25 г (0.81 ммоль) 1,2,4-оксадиазола **1e**, затем добавляют эфирный раствор хлористого водорода, содержащий следы влаги, до pH 2. Выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Получают 0.073 г (0.32 ммоль, 40 %) гидрата 2-амино-8-тия-1-аза-5-азониаспиро[4.5]дец-1-енхлорида (**4**) с т. пл. 302 °С. Фильтрат упаривают досуха; образуется белый осадок, после перекристаллизации которого из этанола получают 0.051 г (43 %) *m*-хлорбензойной кислоты (**5e**) с т. пл. 150 °С.

Гидролиз остальных 1,2,4-оксадиазолов **1a–d** выполняют аналогично.

Исследование РСА соединения **4** выполнено на дифрактометре STOE STADI-4 при комнатной температуре ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, $\theta/2\theta$ -сканирование). Кристаллы **4**, выращенные из изопропилового спирта, ромбические. $\rho_{\text{выч}} = 1.357 \text{ г/см}^3$. Структура расшифрована прямым методом. Атомы водорода при атомах азота и атомах углерода помещены в геометрически вычисленные позиции. Атомы водорода в молекулах воды не выявлены. Структура уточнена в анизотропном приближении для неводородных атомов (атомы водорода уточнялись с фиксированными позиционными и температурными параметрами) МНК с помощью комплексов программ SHELX-97 [7]. Окончательный *R*-фактор составил 0.0666 по 1221 отражению с $I > 2\sigma(I)$.

Данные РСА депонированы в Кембриджском банке данных (CCDC 711438).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. М. Бекетов, J. T. Welch, P. Toskano, Л. А. Каюкова, А. Л. Ахелова, К. Д. Пралиев, *Журн. структур. химии*, **45**, 540 (2004).
2. Л. А. Каюкова, К. Д. Пралиев, И. С. Жумадиляева, *ХТС*, 253 (2003). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **39**, 223 (2003)].
3. Л. А. Каюкова, К. М. Бекетов, А. Л. Ахелова, К. Д. Пралиев, *ХТС*, 1057 (2006). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **42**, 914 (2006)].
4. Л. А. Каюкова, М. А. Оразбаева, *Изв. МОН РК, НАН РК. Сер. хим.*, № 5, 37 (2007).
5. Л. А. Каюкова, М. А. Оразбаева, *Хим. журн. Казахстана*, № 1, 99 (2008).
6. А. Гордон, Р. Форд, *Спутник химика*, Мир, Москва, 1976, с. 437. [A. J. Gordon, R. A. Ford, *The Chemist's Companion*, Wiley, New York, London, Sidney, Toronto, 1972].
7. G. M. Sheldrick, *SHELXS97 and SHELXL97*, Univ. of Göttingen, Göttingen, 1997.

АО "Институт химических наук им. А. Б. Бектурова",
Алматы 050010, Республика Казахстан
e-mail: lkaucukova@mail.ru

Поступило 01.02.2009
После доработки 20.01.2010

^aИнститут химии растительных веществ
им. С. Ю. Юнусова АН Республики Узбекистан,
Ташкент 100170, Республика Узбекистан
e-mail: cnc@icps.org.uz