

А. Т. Солдатенков, А. В. Темесген, И. А. Бекро,
С. А. Солдатова, Н. И. Головцов, Н. Д. Сергеева

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЗИНОВ

6*. ЛАКТАМИЗАЦИЯ 4-АРИЛ- И 4-ФЕНЭТЕНИЛЗАМЕЩЕННЫХ 1,2,3,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИНОВ И ДИГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ 4-АРИЛ-1,2,5,6-ТЕТРАГИДРОПИРИДИН-2-ОНОВ ДЕЙСТВИЕМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

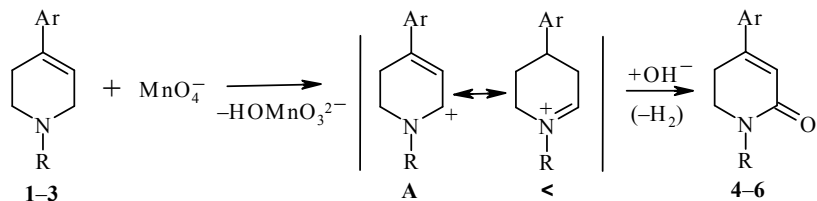
Окисление 4-фенил-, 4-(4-пиридил)- и 4-фенэтинил-1,2,3,6-тетрагидропиридинов перманганатом калия может быть остановлено на стадии введения оксогруппы в аллильное положение $C_{(2)}$ пиперидеинового фрагмента. Полученные при этом 4-арилтетрагидропиридин-2-оны, в отличие от их предшественников, могут быть превращены в 3,4-дигидрокси-2-оксопиперидины в условиях реакции Вагнера.

Ключевые слова: тетрагидропиридины, тетрагидропиридин-2-оны, дигидроксилирование, лактамизация, окисление перманганатом калия.

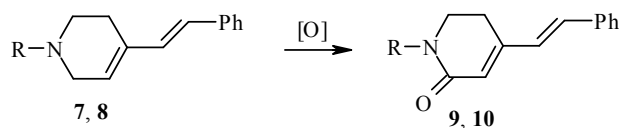
Присутствие объемного парациклофанового заместителя при $C_{(4)}$ пиперидеина-3 создает эффективное стерическое препятствие для окисления гетероцикла в соответствующий диоллактама [2]. Реакция останавливалась в условиях кетодигидроксилирования [3] на стадии ненасыщенного лактама. Этот экспериментальный факт, с одной стороны, косвенно подтверждал предложенную ранее последовательность "one-pot" полифункционализации 4-арилпиперидеинов [3, 4], а с другой – стимулировал поиск условий окисления, которые могли бы служить основой для общего метода введения оксогруппы в положение 2 пиперидеинов-3, т. е. их лактамизации.

В настоящей работе в качестве субстратов окислительной лактамизации использованы 4-фенил-, 4-(γ -пиридил)- и 4-(2-фенэтил)-1,2,3,6-тетрагидропиридины **1–3** и **7, 8** соответственно. Их окисление до ненасыщенных лактамов осуществляли перманганатом калия в ацетонитриле в течение 0.5–1 ч, т. е. за более короткий промежуток времени, чем в случае "one-pot" синтеза лактамдиолов (2 ч) [1, 3, 4]. В результате окисления указанных соединений после разделения реакционной смеси колоночной хроматографией на силикагеле с выходом 42–70% были получены тетрагидропиридин-2-оны **4–6, 9, 10** (синтез лактама **4** описан в [5]).

* Сообщение 5 см. [1].



1, 4 R = Me, Ar = Ph; 2, 5 R = Me, Ar = 4-Py; 3, 6 R = CH₂C₆H₄Cl-*p*, Ar = 4-Py



7, 9 R = Me; 8, 10 R = CH₂Ph

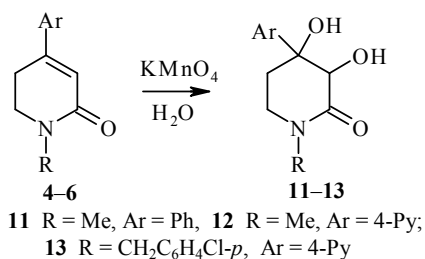
ИК спектры этих ненасыщенных лактамов содержат интенсивные полосы поглощения при 1640–1657 см⁻¹, относящиеся к амидному карбонилу, сопряженному с двойной связью. В их спектрах ЯМР ¹³C присутствуют сигналы углерода амидной группы при 164.1–165.5 м. д. Доказательством того, что из двух аллильных положений региоселективно окисляется только метиленовая группа, входящая в аллиламинный фрагмент, служат спектры ЯМР, в которых сигнал винильного протона 3-Н тетрагидропиридинового ядра наблюдается в виде синглета (в исходных соединениях он резонирует в виде уширенного триплета). Об этом же свидетельствует смещение сигналов протонов метильной (соединения 4, 5 и 9) или экзометиленовой группы (соединения 6 и 10), а также сигнала протона 3-Н в слабые поля (на Δδ 0.1–1.0 м. д.).

Ключевой стадией образования лактамов, по-видимому, является отрыв гидрид-иона от одной из аллильных метиленовых групп перманганат-анионом. Аналогичный механизм считается наиболее вероятным при окислении толуола перманганатом калия в присутствии воды [6]. Третичная аминогруппа тетрагидропиридинового цикла, как внутренний нуклеофил, стабилизирует ближайший к ней карбокатион (А) в виде иминиевой ионной формы (Б). Подобные интермедиаты диктуют региоселективность межмолекулярной атаки нуклеофилом ⁻ОН из раствора по положению 6 исходного тетрагидропиридина.

Поскольку диены 7–10 представляют собой индивидуальные соединения (на это указывает наличие в их спектрах ЯМР ¹H трех сигналов винильных протонов с интегральной интенсивностью в одну протонную единицу каждый), представлялось интересным выяснить, в виде какого изомера они образуются. Для определения конфигурации диенового фрагмента были приведены расчеты спектров ЯМР ¹H и исследования ядерного эффекта Оверхаузера для соединений 8 и 10. Сопоставление расчетных и экспериментальных химических сдвигов показало их хорошее совпадение (см. экспериментальную часть) и позволило сделать отнесение слабopольной компоненты в АВ-системе экзоциклической олефиновой группы (C_(1')=C_(2')) к сигналу протона при

1'-Н. Однако расчетные величины параметров в модельных спектрах для *s-цис*- и *s-транс*-изомеров полностью совпадают, что не позволяет сделать выбор между ними. Исследования ЯЭО позволили однозначно установить конфигурацию указанного диенового фрагмента в обоих соединениях. При насыщении сигнала протона 3-Н наблюдается отклик на протоне 1'-Н, а при облучении сигнала протонов группы 5-CH₂ ЯЭО регистрируется на протоне 2'-Н. Эти экспериментальные данные в совокупности с расчетными данными по геометрии и стерической энергии (получены методом молекулярной механики) свидетельствуют о том, что исходный диен **8** имеет *s-транс*-конфигурацию, которая сохраняется при его окислительном превращении в амид **10**. Хороший (как правило) выход лактамов указывает на то, что окисление перманганатом калия в мягких условиях является удобным путем лактамизации тетрагидропиперидинов и аналогичных азинов.

С целью прямого подтверждения гипотезы о протекании кетодигидроксилирования 4-арилпиперидеинов-3 через промежуточные 2-оксопиперидеины [3] в настоящей работе осуществлено окисление лактамов **4–6** водным KMnO₄ в ацетонитриле как на холоду (0–5 °С, условия метода Вагнера), так и при 20–35 °С.



В первом случае (0 °С) из лактама **4** синтезирован с выходом 54% диоллактам **11** (охарактеризован ранее [3]), во втором (30 °С) его выход увеличивается до 74%. Лактамы **5, 6** гидроксилировали до лактамдиолов **12, 13** при 0–30 °С с выходом 45 и 61% соответственно (соединение **12** получено ранее [4]). Лактамдиол **13** получен впервые (см. экспериментальную часть). Таким образом, полученные экспериментальные результаты подтверждают предположение о том, что пиперидеин-2-оны являются промежуточными продуктами однореакторного окисления 4-арилпиперидеинов-3 в 3,4-дигидроксипиперидин-2-оны при повышенной температуре. Поскольку 4-арилпиперидеины в условиях метода Вагнера не гидроксилируются [7], легкость гидроксилирования пиперидеинов **4–6**, по-видимому, связана с большей степенью поляризации эндоциклической винильной группы под влиянием электроноакцепторной амидной группы. Не исключена при этом возможность уменьшения стерического препятствия фенильного заместителя для атаки олефиновой связи перманганат-анионом за счет уменьшения его копланарности с пиперидеиновым циклом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^{13}C и ^1H регистрировали в импульсном режиме на спектрометрах Bruker AM-300 и AC-200 в растворах CDCl_3 . Различие между сигналами CH_3 , CH и CH_2 , $\text{C}_{\text{четв}}$ в спектрах ЯМР ^{13}C получено при использовании стандартной программы JMODXN для редактирования спектра. Расчеты спектров ЯМР проводили с использованием программы ACDLABS, ИК спектры получены на приборе UR-20 в таблетках KBr, масс-спектры – на приборе MX-1303. Контроль за ходом реакции и индивидуальностью соединений осуществляли методом ТСХ на пластинах Silufol UV-254. Разделение и очистку веществ осуществляли колоночной хроматографией на силикагеле марки L-60 (40/100).

1-(4-Хлорбензил)-4-(пиридил-4)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (3). К суспензии 0.18 г (4.73 ммоль) боргидрида натрия в 30 мл 10% раствора карбоната натрия в воде добавляют при 0 °С раствор 1 г (3.16 ммоль) 1-(4-хлорбензил)-4-(пиридил-4)пиридинийхлорида в 15 мл воды. Смесь выдерживают 15 мин при 0 °С и 2 ч при 20 °С, затем разбавляют водой (40 мл) и экстрагируют хлороформом. Экстракт сушат сульфатом магния, растворитель удаляют и получают 0.62 г (69%) тетрагидропиридина **3** в виде бежевых кристаллов, т. пл. 64–66 °С. R_f 0.7 (ацетон–гептан, 5 : 4). ИК спектр: 1653 cm^{-1} (C=C). Масс-спектр: 284 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.5 (2H, уш. с, 3-H); 2.70 (2H, т, $J = 5.3$, 2-H); 3.18 (2H уш. с, 6-H); 3.6 (2H, с, NCH_2Ar); 6.3 (1H, уш. с, 5-H); 7.3 (4H, с, Ar); 7.25 и 8.5 (4H, спектр типа AA'XX', Py). Спектр ЯМР ^{13}C : 27.2, 49.6, 53.1 и 61.8 ($4 \times \text{CH}_2$); 119.3 и 149.9 (CH-пиридил); 125.5 (3-CH); 128.5 и 130.4 (CH-фенил); 132.9, 136.7, 144.3 и 147.6. ($\text{C}_{\text{четв}}$). Найдено, %: C 71.9; H 6.01; N 9.9. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$. Вычислено, %: C 71.7; H 5.98; N 9.84.

1-Метил- (7) и 1-бензил-4-(2-фенэтил-1)-1,2,3,6-тетрагидропиридин (8). К охлажденному до 0 °С раствору 2.6 г (8 ммоль) иодметилата 4-(2-фенэтил-1)пиридиния в 50 мл этанола добавляют при перемешивании 0.34 г (8.95 ммоль) натрийборгидрида, смесь выдерживают 12 ч при комнатной температуре. Затем растворитель отгоняют в вакууме и остаток экстрагируют хлороформом. Экстракт очищают на колонке с силикагелем (элюент гексан, затем эфир). Получают 0.7 г (44%) пиперидеина **7**, желтоватые кристаллы, т. пл. 84 °С. R_f 0.7 (эфир–спирт, 1 : 1). ИК спектр: 1640 cm^{-1} . Масс-спектр: 199 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.45 (3H, с, Me); 2.5 (2H, м, 3-H); 2.7 (2H, т, $J = 5.9$, 2-H); 3.15 (2H, уш. с, 6-H); 5.8 (1H, уш. с, 5-H); 6.5 и 6.8 (2H, АВ-система, $J = 16.2$, $\text{CH}=\text{CHPh}$); 7.2–7.45 (5H, м, Ph). Найдено, %: C 85.1; H 8.6; N 7.1. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}$. Вычислено, %: C 84.82; H 8.54; N 7.03.

Аналогично из 2 г (6.5 ммоль) хлорбензилата 4-(2-фенэтил-1)пиридиния получают 1.25 г (70%) тетрагидропиридина **8** в виде желтоватого густого масла. R_f 0.4 (бензол). ИК спектр: 1640 cm^{-1} . Масс-спектр: 275 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц (в круглых скобках приведены расчетные данные, практически совпадающие для *s-цис*- и *s-транс*-изомеров): 2.43 (2.32) [2H, уш. с ($J = 5.1$), 3-H]; 2.7 (2.64) [2H, т, $J = 5.8$ ($^3J = 5.1$), 2-H]; 3.18 (3.17) [2H, уш. с ($J = 3.6$), 6-H]; 3.64 (3.59) [2H, с, NCH_2Ph]; 5.82 (5.46) [1H, уш. с ($^2J = 3.6$, $^4J_{5,1} = 0.3$, $^5J_{5,2} = 0.8$), 5-H]; 6.47 (6.67) и 6.80 (6.88) [по 1H каждый, АВ-система, $J = 16.1$ (16.1), $\text{CH}=\text{CHPh}$ и $\text{CH}=\text{CHPh}$ соответственно]; 7.2–7.45 (7.19–7.37) [10H, м, Ph]. Спектр ЯМР ^{13}C : 25.6 (30.3) [$3-\text{CH}_2$]; 49.7 (53.7) [$2-\text{CH}_2$]; 53.4 (56.8) [$6-\text{CH}_2$]; 62.8 (59.9) [NCH_2Ph]; 126.0 (121.8) [$\text{CH}=\text{CHPh}$]; 126.3 (125.7) [$5-\text{CH}=\text{}$]; 126.3, 127.1, 127.3, 128.3, 128.6 и 129.2 (127.1, 127.4, 128.5, 128.7, 128.9 и 129.1) [CH аром.]; 131.0 (130.1) [$\text{CH}=\text{CHPh}$]; 134.3, 137.8 и 138.4 (135.7, 137.4 и 139.3) [$\text{C}_{\text{четв}}$]. Найдено, %: C 87.42; H 7.80; N 5.10. $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}$. Вычислено, %: C 87.27; H 7.64; N 5.09.

1-Метил-4-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-2-он (4). К раствору 0.63 г (3.64 ммоль) 1-метил-4-фенил-1,2,3,6-тетрагидропиридина **1** в 15 мл водного ацетонитрила добавляют при комнатной температуре за 10 мин 0.57 г (3.64 ммоль) перманганата калия. Реакционную смесь перемешивают 30–50 мин (в конце реакции pH 10), образующийся осадок диоксида марганца отделяют и промывают горячим ацетонитрилом (3×20 мл). Фильтраты объединяют, растворитель упаривают и остаток хроматографируют на колонке (элюент гексан, затем эфир). Получают 0.44 г (65%) желтых кристаллов пиперидеин-2-она **4**, т. пл. 78–80 °С. R_f 0.81 (эфир). ИК спектр: 1600 (C=C), 1657 cm^{-1} (C=O). Масс-спектр: 187 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 3.03 (3H, с, Me); 2.79 и 3.53 (2H каждый, оба т, $J = 7.13$ и 7.0, $5-\text{CH}_2$ и $6-\text{CH}_2$); 6.29 (1H, с, 3-H); 7.3–7.5 (5H, м, Ph). Спектр ЯМР ^{13}C : 26.3 и 47.4 (CH₂); 34.0 (Me); 119.7 (3-CH); 125.6, 128.6 и 125.3 (CH аром.); 137.5 и 148.9 (C_{четв}); 165.5 (C=O). Найдено, %: C 77.2; H 7.52; N 7.4. $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}$. Вычислено, %: C 77.0; H 6.95; N 7.49.

1-Метил-4-(пиридил-4)-1,2,5,6-тетрагидропиридин-2-он (5). Получают аналогично **4** из 0.55 г (2.9 ммоль) пиперидина **2** и 0.69 г (4.4 ммоль) перманганата калия. Выход 0.17 г (27%), т. пл. 84–85 °С. R_f 0.18 (эфир). ИК спектр: 1600 (C=C), 1650 cm^{-1} (NC=O). Масс-спектр: 188 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.78 и 3.58 (2H каждый, оба т, $J = 7.0$, 5- CH_2 и 6- CH_2); 3.03 (3H, с, Me); 6.43 (1H, с, 3-H); 7.37 и 8.64 (2H каждый, спектр AA'BB', $^2J = 5.0$, $^3J = 1.5$, Py). Найдено, %: C 69.86; H 6.83; N 14.82. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 70.21; H 6.38; N 14.89.

1-(4-Хлорбензил)-4-(пиридил-4)-1,2,5,6-тетрагидропиридин-2-он (6). Получают аналогично **4** из 1.38 г (4.85 ммоль) тетрагидропиридина **3** и 0.76 г (4.81 ммоль) перманганата калия. Выделяют 0.74 г (54.5%) тетрагидропиридина **6** в виде желтоватых кристаллов, т. пл. 74–76 °С. ИК спектр: 1595 (C=C), 1642 cm^{-1} (NC=O). Масс-спектр: 298.5 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.66 и 3.40 (2H каждый, оба т, $J = 7.1$, 5- CH_2 и 6- CH_2); 4.54 (2H, с, N- CH_2Ar); 6.39 (1H, с, 3-H); 7.1–7.25 (4H, м, ArH); 7.28 и 8.53 (по 2H каждый, спектр типа AA'XX', $^2J = 4.6$, $^3J = 1.8$, Py). Спектр ЯМР ^{13}C : 25.6, 44.3, 48.9 ($3 \times \text{CH}_2$); 119.8 (3-C); 122.3, 128.2–130.2 и 150.1 (CH Ar и Py); 132.2, 135.5, 144.6 и 146.7 ($4 \times \text{C}_{\text{четв}}$); 164.1 (C=O). Найдено, %: N 9.11. $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}_2\text{O}$. Вычислено, %: N 9.38.

1-Метил-4-(2-фенэтил-1)-1,2,5,6-тетрагидропиридин-2-он (9). К охлажденному до 0 °С раствору 0.7 г (3.5 ммоль) тетрагидропиридина **7** в 30 мл ацетонитрила добавляют порциями при перемешивании 0.63 г (4 ммоль) перманганата калия так, чтобы температура смеси не превышала +5 °С. Затем смесь выдерживают 40 мин при комнатной температуре. После обработки реакционной смеси (аналогично описанной выше) получают 0.37 г (49%) тетрагидропиридина **9** в виде желтоватого густого масла. R_f 0.24 (ацетон–спирт, 2 : 1). ИК спектр: 1650, 1640, 1608 cm^{-1} . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 213 (M^+ , 70), 212 (10), 103 (50), 77(100). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.65 и 3.50 (2H каждый, оба т, $J = 7.1$, 5- CH_2 и 6- CH_2); 3.0 (3H, с, Me); 5.95 (1H, с, 3-H); 6.8 (2H, уш. с, $-\text{CH}=\text{CHPh}$); 7.2–7.6 (5H, м, Ph). Найдено, %: C 78.83; H 7.14; N 6.52. $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}$. Вычислено, %: C 78.87; H 7.04; N 6.57.

Аналогично из 1.0 г (3.64 ммоль) тетрагидропиридина **8** получают 0.74 г (70%) 1-бензил-4-(фенэтил-1)-1,2,5,6-тетрагидропиридин-2-он **10**, желтые кристаллы, т. пл. 101–103 °С. R_f 0.44 (бензол). ИК спектр: 1650, 1640, 1600 cm^{-1} . Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 289 (M^+ , 70), 275 (100). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2,6 и 3,4 (2H каждый, оба т, $J = 7.0$, 5- CH_2 и 6- CH_2); 4.7 (2H, с, N CH_2Ph); 6.07 (1H, с, 3-H); 6.80 и 6.88 (1H каждый, АВ система, $J = 16$, $\text{CH}=\text{CHPh}$); 7.2–7.5 (10H, м, $2 \times \text{Ph}$). Спектр ЯМР ^{13}C : 24.0, 44.4, 49.6 ($3 \times \text{CH}_2$); 122.8–133.6 (CH=CH); 136.1, 137.5, 147.5 ($3 \times \text{C}_{\text{четв}}$); 165.6 (C=O). Найдено, %: C 83.0; H 6.62; N 4.92. $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{NO}$. Вычислено, %: C 83.04; H 6.57; N 4.84.

Гидроксילирование тетрагидропиридин-2-онов (4–6). А. К охлажденному до 0 °С раствору 0.35 г (1.87 ммоль) тетрагидропиридинона **4** в смеси 10 мл воды и 15 мл ацетонитрила добавляют при перемешивании 0.42 г (2.7 ммоль) перманганата калия с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не превышала 1 °С, и перемешивают 1 ч. Осадок диоксида марганца отделяют и промывают горячим ацетонитрилом (5 \times 5 мл). Фильтраты объединяют и после удаления растворителя в вакууме остаток кристаллизуют из эфира. Получают 0.22 г (54%) бесцветных кристаллов 3,4-дигидрокси-1-метил-2-оксо-4-фенилпиперидина **11**, идентичного по т. пл. (117 °С) и спектру ЯМР заведомому образцу [3].

Б. Проводят окисление аналогично, но при +30 °С в течение 2 ч. Из 1.87 ммоль тетрагидропиридинона **4** получают 0.34 г (76%) лактамдиола **11**.

В. Дигидроксилирование 0.15 г (0.8 ммоль) тетрагидропиридинона **5** проводят, добавляя 0.19 г (1.2 ммоль) перманганата калия при 0 °С за 15 мин и затем перемешивая реакционную смесь 2 ч при комнатной температуре. После аналогичной обработки смеси получают 0.08 г (45%) 3,4-дигидрокси-1-метил-2-оксо-4-(пиридил-4)пиперидина **12**, идентичного по т. пл. (220–222 °С), R_f (0.19, ацетон) и спектру ЯМР заведомому образцу [4].

Аналогично по методу Б из 0.6 г (2 ммоль) 1-(*n*-хлорбензил)тетрагидропиридинона **6** получают 0.41 г (61 %) 3,4-дигидрокси-2-оксо-1-(*n*-хлорбензил)-4-(пиридил-4)пиперидина **13**, бесцветный порошок, т. пл. >200 °С (с разл). ИК спектр: 3410 и 3250 (ОН), 1630 cm^{-1} (C=O). Масс-спектр: 332 (M^+). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д., J , Гц: 2.95 и 4.55 (1H каждый, шир. сигналы, $2 \times \text{OH}$); 3.08 и 3.25 (1H каждый, оба м, 5- CH_2); 3.62 (2H, м, 6- CH_2); 4.5 (2H, с, N- CH_2Ar); 4.53 (1H, с, 3-H); 7.2–7.4 (4H, м, Ar); 7.55 и 8.8 (2H каждый, спектр AA'BB', Py). Найдено, %: C 61.5; H 5.32; N 8.6. $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_3$. Вычислено, %: C 61.35; H 5.11; N 8.45.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32940а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, С. А. Солдатова, Э. Гловер, А. Темесген, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, Н. Д. Сергеева, *Изв. РАН. Сер. хим.*, 2020 (1997).
2. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, А. И. Чернышев, *ХГС*, 653 (1997).
3. А. Т. Солдатенков, И. А. Бекро, Ж. А. Мамырбекова, С. А. Солдатова, А. Темесген, Н. Д. Сергеева, Л. Н. Кулешова, В. Н. Хрусталева, *ХГС*, 222 (1996).
4. И. А. Бекро, А. Т. Солдатенков, А. И. Сташ, Н. Ю. Черникова, А. И. Чернышев, *ХГС*, 1372 (1996).
5. А. Т. Soldatenkov, A. W. Temesgen, I. A. Bekro, T. P. Khristoforova, S. A. Soldatova, V. N. Anissimov, *Mendeleev Commun.*, No. 6, 243 (1997).
6. K. A. Gardner, J. M. Mayer, *Science*, **269**, 1849 (1995).
7. Т. Н. Максимова, В. Б. Мочалин, Б. В. Унковский, *ХГС*, 783 (1980).

*Российский университет дружбы народов,
Москва 117198
e-mail: NVENSKOVSKI@mx.pfu.edu.ru*

Поступило в редакцию 30.04.99