

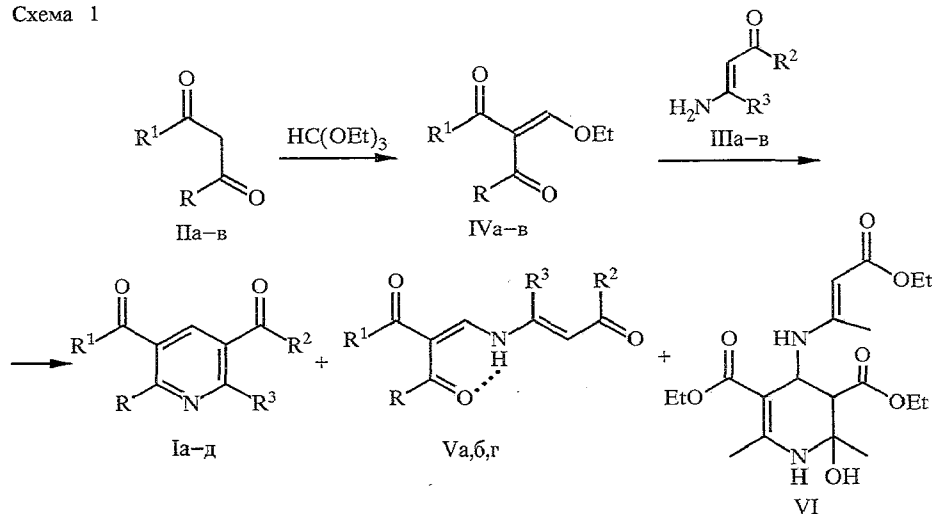
А. Н. Пырко

СИНТЕЗ
ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫМ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ β -ДИКАРБОНИЛЬНОГО,
 β -ЕНАМИНОКАРБОНИЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЙ
И ОРТОМУРАВЬИНОГО ЭФИРА

Показано, что основным продуктом трехкомпонентной конденсации β -дикарбонильного, β -енаминокрбонильного соединений и ортомуравьиного эфира является производное пиридина. Из 1,3-циклогександиона или димедона, полученных из них енаминокетонов и ортомуравьиного эфира синтезированы соответствующие октагидроакридиндионы, а из димедона, эфира β -аминокротоновой кислоты и ортомуравьиного эфира — производное тетрагидрохинолина. Установлено строение образующихся в ряде случаев минорных продуктов. Показано, что восстановление 3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-1,8-диона с помощью LiAlH_4 протекает с сохранением пиридинового цикла и приводит к соответствующему октагидроакридиндиолу.

3,5-Диацилзамещенные производные пиридина типа I получают окислением соответствующих 1,4-дигидропиридинов — продуктов синтеза Ганча [1]. Таким путем были получены замещенные пиридин Ia [2, 3] и октагидроакридин Ib [4]. Соединения Ia,б были также синтезированы в две стадии конденсацией с ортомуравьиным эфиром ацетоуксусного эфира (IIa) и димедона (IIб) и последующим взаимодействием образовавшихся продуктов с аммиаком [5, 6]. Авторы работы [7] получили октагидроакридин Ib,в конденсацией енаминокетонов IIIб,в из димедона и 1,3-циклогександиона (IIIв) с ортомуравьиным эфиром в уксусной кислоте. Максимальный выход соединений Ia—в в описанных случаях 44, 53 и 21% соответственно (табл. 1). Анализ перечисленных способов получения симметричных пиридиновых производных Ia—в побудил нас изучить взаимодействие

Схема 1



I-V, VI a $R = R^3 = \text{Me}$, $R^1 = R^2 = \text{OEt}$; б $R + R^1 = R^2 + R^3 = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2-$;
в $R + R^1 = R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_3-$; г $R + R^1 = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2-$; $R^2 = \text{OEt}$, $R^3 = \text{Me}$;
д $R + R^1 = -\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2-$; $R^2 + R^3 = -(\text{CH}_2)_3-$

трехкомпонентной системы, состоящей из β -дикарбонильного (II), β -энаминокарбонильного (III) соединений и ортомуравьиного эфира с целью возможного увеличения выхода указанных выше продуктов Ia—в и получения новых (в том числе несимметричных) производных типа I.

Предполагалось, что взаимодействие этилортоформиата с β -дикарбонильными соединениями IIa—в будет приводить к образованию непредельных дикетоэфиров IVa—в, которые, как показано в работе [5] на примере этоксиметиленациетоуксусного эфира (IVa), будут вступать в реакцию с енаминами IIIa—в (полученными из соединений IIa—в соответственно), образуя продукты I.

Реакцию проводили в присутствии уксусной кислоты в соответствии с методикой, описанной в работе [8] и использованной для синтеза β -энаминодикетонов из β -дикетонов, первичных аминов и ортомуравьиного эфира. Действительно, при этом в качестве основных продуктов были получены производные пиридина Ia—д. В случае взаимодействия с этилортоформиатом ацетоуксусного эфира, димедона и полученных из них енаминов (соединений IIa и IIIa, IIб и IIIб, IIв и IIIa) из реакционной смеси удалось выделить минорные продукты — трикарбонильные соединения Va,б,г, а также производное тетрагидропиридина VI (при исходных IIa и IIIa) (схема 1).

Структура полученных соединений подтверждена спектральными данными и результатами элементного анализа (табл. 1, 2). Так, в спектрах ПМР соединений Ia—д в области 8,68...8,82 м. д. имеется характерный синглетный сигнал протона 4-H, а также присутствуют сигналы, положение, форма и интенсивность которых соответствуют протонам заместителей. Для спектров ПМР иминов Va,б,г характерно наличие дублетных сигналов протона группы NH (12,42...14,14 м. д.) и взаимодействующего с ним (КССВ 12,5...13,0 Гц) олефинового протона (8,14...8,28 м. д.). Структура октагидроакридиндионов Ib,д подтверждена данными спектров ЯМР ^{13}C . При отнесении сигналов использованы данные соответствующего спектра гидроакридина Ib [6]. Спектр ПМР тетрагидропиридина VI содержит дублетный сигнал протона, связанного с нециклическим атомом азота (4,97 м.д.), и триплетный сигнал взаимодействующего с ним протона 4-H гетероцикла (4,58 м. д.). Для этого спектра характерен также трехпротонный синглет метильной группы в положении 2 гетероцикла (1,70 м. д.).

В УФ спектрах соединений Ia—д самой интенсивной является полоса поглощения в области 210...227 нм. В УФ спектрах иминов Va,б,г, как и в спектрах близких им по структуре π -электронной системы 3,5-диацил-1,4-дигидропиридинов [9], имеется длинноволновая полоса поглощения в области 364...367 нм, причем ее интенсивность заметно выше, чем в случае указанных 1,4-дигидропиридинов. Подобно последним соединениям Va,б,г флуоресцируют в спиртовых растворах под действием ультрафиолетового облучения. Так, при их возбуждении излучением длиной волны, соответствующей максимальному поглощению в УФ спектре (364...367 нм), максимум излучения наблюдался при 434, 441 и 425 нм соответственно. В УФ спектре тетрагидропиридина VI отмечен интенсивный максимум поглощения (270 нм) двух энаминокарбонильных фрагментов.

В ИК спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения, соответствующие колебаниям двойных углерод-углеродных, азот-углеродных связей ($1580\text{...}1630\text{ см}^{-1}$) и карбонильных функций ($1640\text{...}1742\text{ см}^{-1}$).

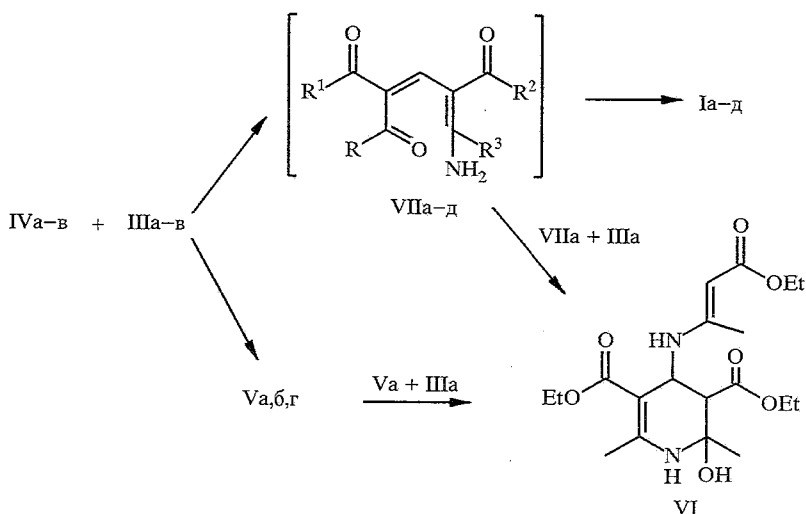
Сравнение спектров ПМР минорных продуктов Va,б,г со спектрами соединений, в структуре которых имеются такие же энаминокарбонильные и энаминодикарбонильные фрагменты, позволяет сделать определенные выводы относительно их пространственного строения. Так, величина КССВ (12,5...13,0 Гц) вицинальных протонов фрагмента СН—NH свидетельствует о том, что предпочтительной для указанных соединений является конформация, при которой эти протоны находятся в *анти*-положении [10,

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			T _{пл.} , °C (Лит. T _{пл.})	[M ⁺]	Выход, %	Выход, % [Лит.]
		C	H	N				
Ia					72...73 73...74[3]	251	73	44[2] 41[3] 42[5]
Iб					147...148 144...146[6]	271	71	49[4] 53[6] 41[7]
Iв					142...144 144[7]	215	25	21[7]
Iг	C ₁₅ H ₁₉ O ₃ N	<u>68,87</u> 68,94	<u>7,41</u> 7,33	<u>5,47</u> 5,36	58...59	261	37	—
Id	C ₁₅ H ₁₇ O ₂ N	<u>73,92</u> 74,05	<u>7,16</u> 7,04	<u>5,84</u> 5,76	101...103	243	52	—
Va					102...103 101...102[5]	269	10	8[5]
Vб	C ₁₇ H ₂₃ O ₃ N	<u>70,48</u> 70,56	<u>8,14</u> 8,01	<u>4,92</u> 4,84	180...182	289	12	
Vг	C ₁₅ H ₂₁ O ₄ N	<u>64,34</u> 64,49	<u>7,62</u> 7,58	<u>5,14</u> 5,01	172...174	279	12	
VI	C ₁₉ H ₃₀ O ₇ N ₂	<u>57,18</u> 57,27	<u>7,69</u> 7,59	<u>7,16</u> 7,03	115...116	398	5	
X					270...272 270...272[7]	275	73	74[7]

11, 12]. Взаимное расположение заместителей при двойных связях соединения Vб однозначно определяется наличием двух циклов в молекуле. Величина химического сдвига (13,94; 14,14 м. д.) протонов группы NH соединений Va,г свидетельствует о том, что внутримолекулярная водородная связь в них осуществляется с атомом кислорода кетогруппы [10, 13]. Предпочтительное образование такой связи с кетонным карбонилем в других структурах, содержащих енаминодикарбонильный фрагмент как у соединения Va, установлено авторами работы [14]. Для енаминоэфирного фрагмента $-N-C(CH_3)=CHCOOEt$ соединений Va,г возможна как (Z)-, так и (E)-конфигурация, причем в (Z)-изомере в данном случае водородная связь протона группы NH осуществляется одновременно с двумя атомами кислорода [12, 13, 15]. Энергетический барьер вращения вокруг одинарных и двойных связей енаминокарбонильных систем относительно невысок [16], поэтому можно говорить о наиболее заселенной конформации с определенной конфигурацией двойных связей в определенных условиях (раствор в CDCl₃).

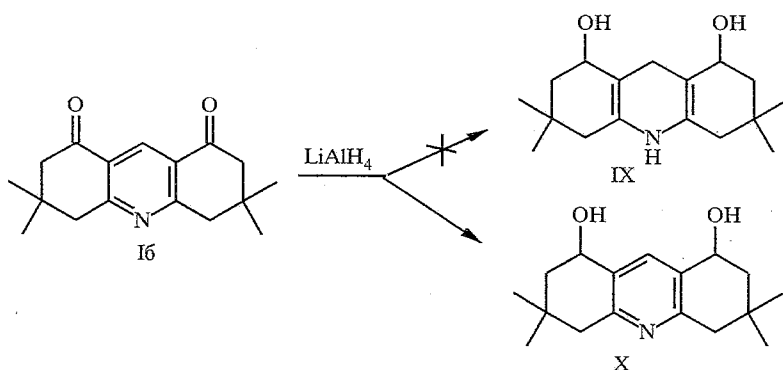
Образование соединений Ia—д, Va,б,г и VI, очевидно, протекает следующим образом. Взаимодействие β-дикарбонильных соединений IIa—в с ортомуравьиным эфиром приводит к их этоксиметилновым производным IVa—в, которые реагируют с енаминами IIIa—в, с участием как углеродного нуклеофильного центра последних, что приводит к диенаминам VIIa—д, так и азотного с образованием диенаминов Va,б,г (схема 2). Циклизация с последующей дегидратацией промежуточных соединений VIIa—д приводит к пиридиновым структурам Ia—д. В результате присоединения аминозфира IIIa к непредельным диэфирам VIIa или Va и последующей циклизации образуется тетрагидропиридин VI.



Таким образом, описанный метод синтеза позволил получить симметричные структуры Ia–в, причем в ряде случаев с большими выходами по сравнению с известными методами (см. табл. 1, [2–7]), а также не описанные ранее несимметричный октагидроакридиндион Id и тетрагидрохинолон Ig, который не удалось получить авторам работы [17] традиционным окислением 2,7,7-триметил-3-карбэтокси-1,4,5,6,7,8-гексагидрохинолона-5.

В работе [7] описана реакция литийалюмогидридного восстановления октагидроакридиндиона Ib, причем продукту реакции приписана структура декагидроакридиндиола IX, что вызвало у нас сомнения, так как известно [18], что соединения, включающие 1,4-дигидропиридиновый цикл, не стабилизированный в положениях 3,5 электроноакцепторными заместителями, являются неустойчивыми и подвергаются гидролизу в 1,5-дикетоны в присутствии воды. В связи с этим мы повторили восстановление гидроакридиндиона Ib алюмогидридом лития в условиях, описанных в упомянутой работе, и исследовали структуру полученного продукта (схема 3).

Схема 3



Температура плавления и ИК спектр последнего совпали с аналогичными характеристиками описанного образца. Однако данные спектров ПМР и ЯМР ^{13}C соответствуют структуре октагидроакридиндиола X. Так, в спектре ПМР имеется однопротонный синглет протона 9-Н в слабом поле (8,94 м.д.). В спектре ЯМР ^{13}C три сигнала в области слабого поля (137,97; 146,00; 152,99 м.д.) соответствуют сигналам атомов углерода пиридинового цикла. Величина констант спин-спиновой взаимодействия (12,0 и 5,0 Гц) протонов,

Спектральные данные синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	УФ спектр, λ_{max} , нм ($\lg \epsilon$)	Спектр ЯМР*	
			вид спектра	химические сдвиги, δ , м. д., КССВ (J), Гц
1	2	3	4	5
Ia	1595, 1628, 1722	206(4,47) 235(4,01) 274(3,53)	^1H	1,24 (6H, т, $J = 7,0$, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 2,84 (6H, с, 2CH_3); 4,42 (4H, к, $J = 7,0$, $2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 8,68 (1H, с, 4-H)
Iб	1590, 1630, 1695	224(4,36) 250(4,00) 293(3,86) 299(3,83)	^1H	1,14 (12H, с, 4CH_3); 2,58 (4H, с, 2,2- и 7,7- H_2); 3,07 (4H, с, 4,4- и 5,5- H_2); 8,81 (1H, с, 9-H)
Iв	1425, 1590, 1700	224(4,42) 246(4,01) 290(3,79) 298(3,77)	^{13}C	2,21 (4H, к, $J = 7,0$, 3,3- и 6,6- H_2); 2,71 (4H, т, $J = 7,0$, 2,2- и 7,7- H_2); 3,16 (4H, т, $J = 7,0$, 4,4- и 5,5- H_2); 8,82 (1H, с, 9-H) 21,45 ($\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(6)}$); 32,98 ($\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(7)}$); 38,43 ($\text{C}_{(4)}$, $\text{C}_{(5)}$); 127,26 ($\text{C}_{(8a)}$, $\text{C}_{(9a)}$); 134,54($\text{C}_{(9)}$); 167,30($\text{C}_{(4a)}$, $\text{C}_{(10a)}$); 196,71($\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(8)}$)
Iг	1557, 1592, 1688, 1730	216(4,27) 244(3,91) 283(3,57) 290(3,52)	^1H	1,10 (6H, с, 7- и 7- CH_3); 1,44 (3H, т, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 2,56 (2H, с, 6,6- H_2); 2,88 (3H, с, 2- CH_3); 3,02 (2H, с, 8,8- H_2); 4,40 (2H, к, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 8,72 (1H, с, 4-H)
Iд	1560, 1590, 1700	224(4,30) 246(3,92) 295(3,59) 299(3,56)	^{13}C	1,13 (6H, с, 3- и 3- CH_3); 2,22 (2H, к, $J = 6,5$, 6,6- H_2); 2,56 (2H, с, 2,2- H_2); 2,71 (2H, т, $J = 6,5$, 7,7- H_2); 3,04 (2H, с, 4,4- H_2); 3,17 (2H, т, $J = 6,5$, 5,5- H_2); 8,82 (1H, с, 9-H); 21,45 ($\text{C}_{(6)}$); 28,28 (3- и 3- CH_3); 32,77 ($\text{C}_{(7)}$); 33,00 ($\text{C}_{(3)}$); 38,43 ($\text{C}_{(5)}$); 46,63 ($\text{C}_{(2)}$); 51,90 ($\text{C}_{(4)}$); 126,32 ($\text{C}_{(9a)}$); 127,23 ($\text{C}_{(8a)}$); 134,07 ($\text{C}_{(9)}$); 165,98 ($\text{C}_{(4a)}$); 167,67 ($\text{C}_{(10a)}$); 196,75 ($\text{C}_{(1)}$, $\text{C}_{(8)}$)
Va	1580, 1640, 1690, 1710	235(4,10) 265(3,89) 342(4,37) 358(4,30)	^1H	1,28 (3H, т, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 1,39 (3H, т, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 2,16 (3H, с, CH_3); 2,53 (3H, с, CH_3); 4,24 (2H, к, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 4,26 (2H, к, $J = 7,0$, CH_2CH_3); 5,21 (1H, с, $\text{CO}=\text{CH}$); 8,14 (1H, д, $J = 13,0$, $\text{N}=\text{CH}$); 13,94 (1H, д, $J = 13,0$, NH)

V6	1585, 1600, 1620, 1670	237(4,02) 285(4,10) 359(4,29) 380(4,20)	¹ H	1,10 (6H, c, 2CH ₃); 1,16 (6H, c, 2CH ₃); 2,32 (2H, c, CH ₂); 2,45 (2H, c, CH ₂); 2,48 (4H, c, 2CH ₂); 5,88 (1H, c, CO=CH); 8,28 (1H, д, J = 12,5, N=CH); 12,42 (1H, д, J = 12,5, NH)
Vr	1580, 1630, 1650, 1690	233(4,16) 256(3,98) 352(4,46) 374(4,39)	¹ H	1,05 (6H, c, 2CH ₃); 1,29 (3H, т, J = 7,0, CH ₂ CH ₃); 2,19 (3H, c, CH ₃); 2,40 (2H, c, CH ₂); 2,46 (2H, c, CH ₂); 4,27 (2H, к, J = 7,0, CH ₂ CH ₃); 5,34 (1H, c, CO=CH); 8,19 (1H, д, J = 13,0, N=CH); 14,14 (1H, д, J = 13,0, NH)
VI	1580, 1630, 1650, 1722, 1742	270(4,49)	¹ H	1,28 (9H, м, 3CH ₂ CH ₃); 1,70 (3H, c, 2-CH ₃); 2,12 (3H, c, CH ₃); 2,20 (3H, c, CH ₃); 2,66 (1H, д, J = 3,0, 3-H); 4,17 (6H, м, 3CH ₂ CH ₃); 4,58 (1H, т, J = 3,0, 4-H); 4,97 (1H, д, J = 3,0, 4-H); 5,34 (1H, c, =CHCO)
X	1450, 1574, 1596, 2980, 3100	220(3,94) 278(3,73)	¹³ C	1,08 (6H, c, 2CH ₃); 1,26 (6H, c, 2CH ₃); 1,78 (2H, т, J = 12,0, 2 и 7-H ^в); 2,26 (2H, д, д, J ₁ = 5,0, J ₂ = 12,0, 2 и 7-H ^б); 2,94 (4H, c, 4,4 и 5,5-H ₂); 5,12 (2H, д, д, J ₁ = 5,0, J ₂ = 12,0, 1 и 8-H); 8,94 (1H, c, 9-H); 25,78 (CH ₃); 31,06 (CH ₃); 32,10 (C ₍₃₎ , C ₍₆₎); 41,73 (C ₍₂₎ , C ₍₇₎); 44,80 (C ₍₄₎ , C ₍₅₎); 67,14 (C ₍₁₎ , C ₍₈₎); 137,97 (C _(8a) , C _(9a)); 146,00 (C ₍₉₎); 152,99 (C _(4a) , C _(10a))

* Спектры соединения X сняты в CF₃CO₂D, остальных соединений — в CDCl₃.

связанных атомами С(1) и С(8), свидетельствует об их псевдоаксиальной ориентации, а значит, о псевдоэкваториальной ориентации связанных с теми же атомами углерода гидроксильных групп в конформации «полукресло» циклогексеновых циклов. Такое преимущественное расположение гидроксильных групп обусловлено значительным 1,3-диаксиальным взаимодействием последних с аксиальными метильными группами в положениях 3, 6 [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за синтезом и индивидуальностью получаемых соединений осуществляли с помощью ТСХ на пластинках Silufol 254, элюент эфир—гексан, 1 : 2, проявление в УФ свете или пары иода. Температуры плавления определены на нагревательном блоке Воегюс. ИК спектры записаны на приборе UR-20 в таблетках KBr. УФ спектры сняты на спектрометре Specord M-400 для растворов в этаноле. Масс-спектры получены на спектрометре Variap MAT-311, с прямым вводом образца, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Спектры ПМР и ЯМР ¹³C записаны на приборе Bruker AC-200 с рабочей частотой 200 и 50 МГц соответственно. Спектры ЯМР ¹³C получены с развязкой от протонов. Спектры флуоресценции зарегистрированы на приборе Solar СФЛ 1211А для растворов в этаноле.

2,6-Диметил-3,5-диэтоксикарбонилпиридин (Ia), этил- α -[(1-метил-2-этоксикарбонилвиниламино)метиле]ацетоацетат (Va) и 4-(1-метил-2-этоксикарбонилвиниламино)-2,6-диметил-2-окси-3,5-диэтоксикарбонил-1,2,3,4-тетрагидропиридин (VI). Смесь 1,56 г (12 ммоль) ацетоуксусного эфира IIa, 1,55 г (12 ммоль) этилового эфира 3-аминокротоновой кислоты IIIa, 5 мл (32 ммоль) ортомуравьиного эфира и 2 мл (35 ммоль) уксусной кислоты кипятят 1 ч в атмосфере азота. Реакционную массу упаривают в вакууме, остаток обрабатывают эфиром (200 мл) и насыщенным водным раствором Na₂CO₃ (50 мл). Эфирный экстракт сушат Na₂SO₄ и упаривают. Из остатка колоночной хроматографией (силикагель 100/160, элюент эфир—гексан, 1 : 5) выделяют 2,20, 0,32 и 0,12 г продуктов Ia, Va, VI соответственно.

Аналогично осуществляют другие приводимые ниже трехкомпонентные конденсации. Так, из 1,96 г (14 ммоль) димедона IIб, 1,95 г (14 ммоль) 3-амино-5,5-диметил-2,3-циклогексенона IIIб, 7 мл (44 ммоль) ортомуравьиного эфира и 2,5 мл уксусной кислоты получают 2,69 г 3,3,6,6-тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-1,8-диона (Iб) и 0,49 г 1-[(5,5-диметил-3-оксо-1-циклогексиламино)метиле]-4,4-диметилциклогексан-2,6-диона (Vб).

Из 0,67 г (6 ммоль) 1,3-циклогександиона IIв, 0,66 г (6 ммоль) 3-амино-2,3-циклогексенона IIIв, 3 мл (19 ммоль) ортомуравьиного эфира и 1 мл уксусной кислоты получают 0,32 г 1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-1,8-диона (Iв).

Из 2,24 г (16 ммоль) димедона, 2,06 г (16 ммоль) енаминоэфира IIIa, 10 мл (53 ммоль) ортомуравьиного эфира и 2,5 мл уксусной кислоты получают 1,54 г 2,7,7-триметил-3-этоксикарбонил-5,6,7,8-тетрагидрохиолин-5-она (Iг) и 0,54 г этил-3-[(4,4-диметил-2,6-диоксоциклогексалиден)метиламино]-2-бутеноата (Vг).

Из 0,97 г (7 ммоль) енаминокетона IIIб, 0,78 г (7 ммоль) циклогександиона IIв, 3,5 мл (22 ммоль) ортомуравьиного эфира и 1 мл уксусной кислоты получают 0,88 г 3,3-диметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-1,8-диона (Iд).

3,3,6,6-Тетраметил-1,2,3,4,5,6,7,8-октагидроакридин-1,8-диол (X) получают из октагидроакридиндиона Iб действием LiAlH₄ по методике, описанной в работе [7].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pyridine and its Derivatives /E. Klingsberg, Ed. — N. Y.: Intersci., 1960. — Pt 1. — P. 613.
2. Loev B., Goodman M., Snader K. M., Tedeschi R., Macko E. // J. Med. Chem. — 1974. — Vol. 17. — P. 956.
3. Пожарский А. Ф., Анисимова В. А., Цупак Е. Б. // Практические работы по химии гетероциклов. — Ростов-на-Дону: Из-во Рост. ун-та, 1988. — С. 158.
4. Ванг Г. Я., Станкевич Э. И. // ЖОХ. — 1960. — Т. 30. — С. 3287.
5. Bottorf E. M., Jones R. G., Kornfeld E. C., Mann M. J. // J. Amer. Chem. Soc. — 1951. — Vol. 73. — P. 4380.
6. Hegde V., Hung C. Y., Madhukar P., Cunningham R. // J. Amer. Chem. Soc. — 1993. — Vol. 115. — P. 872.
7. Wolfbeis O. S., Junek H. // Z. Naturforsch. — 1975. — Bd 30B. — S. 249.

8. *Wolfbeis O. S.* // *Synthesis*. — 1977. — N 10. — P. 723.
9. *Озол Я. Я., Пырко А. Н., Виганте Б. А., Дубуре Р. Р., Дубур Г. Я.* // *ХГС*. — 1992. — № 5. — С. 631.
10. *Фрейманис Я. Ф.* // *Химия енаминокетонов, енаминоиминов, енаминотионов*. — Рига: Зинатне, 1974. — С. 274.
11. *Страков А. Я., Петрова М. В., Стракова И. А.* // *Латв. хим. журн.* — 1997. — № 4. — С. 55.
12. *Dabrowski J., Swistun Z.* // *Tetrahedron*. — 1973. — Vol. 29. — P. 2261.
13. *Dabrowski J., Swistun Z.* // *J. Chem. Soc. Ser. B*. — 1971. — N 5. — P. 818.
14. *Selic L., Grdadolnik S. G., Stanovnic B.* // *Helv. chim. acta*. — 1997. — Vol. 80. — P. 2418.
15. *Якимович С. И., Зерова И. В.* // *Вопросы физ. орг. химии*. — 1980. — № 1. — С. 45.
16. *Потапов В. М.* // *Стереохимия*. — М.: Химия, 1988. — С. 464.
17. *Станкевич Э. И., Гринштейн Э. Э., Ванаг Г. Я.* // *ХГС*. — 1966. — № 4. — С. 583.
18. *Енамины в органическом синтезе: Сб. науч. трудов*. — Свердловск, 1990. — С. 39.
19. *Arumugam N., Shembagamurthi C.* // *Indian J. Chem.* — 1976. — Vol. 14B. — P. 831.

*Институт биоорганической химии
НАН Беларуси, Минск 220141
e-mail: steroids@ns.iboch.ac.by*

*Поступило в редакцию 10.04.98
После переработки 19.11.98*