

Посвящается академику РАН Б. А. Трофимову
в связи с его 70-летием

Н. А. Кейко, Н. В. Вчисло, Л. Г. Степанова, Л. И. Ларина,
Ю. А. Чувашев, Е. А. Фунтикова

**КОНДЕНСАЦИЯ 2-АЛКОКСИПРОПЕНАЛЕЙ
С N, N- И N, O-1,2-БИНУКЛЕОФИЛАМИ – ПУТЬ К 2-(1'-АЛКОКСИ-
ВИНИЛ)ИМИДАЗОЛИДИНАМ И -ОКСАЗОЛИДИНАМ**

При конденсации 2-этоксипропеналя с диаминоэтиленом в различных растворителях (CHCl_3 , MeCN , H_2O , DMCO) при комнатной температуре образуется равновесная смесь (1:1–1.5) таутомерных 2-(1'-этоксивинил)-1,3-имидазолидина и 2-аминоэтилимина 2-этоксипропеналя, а также 1,2-бис(2'-этоксипропенилиден-амино)этилен. Последний легко получается с количественным выходом в случае двукратного избытка альдегида. Методом ЯМР ^1H показано влияние нагревания на динамику цикло-цепного таутомерного равновесия. Взаимодействие 2-алкокси-пропеналей с N-метил-, N,N'-дифенил-1,2-диаминоэтиленами и N-фениламино-этанолом приводит только к соответствующим замещенным имидазолидинам (выходы 43–95%).

Ключевые слова: 2-алкоксипропенали, 1,2-диаминоэтилены, имидазолидины, оксазолидины, конденсация, таутомерия.

Реакции α, β -непредельных альдегидов с аминами протекают различными путями. Известно, что для ряда 2-галоген-2-алкеналялей взаимодействие с вторичными аминами происходит как *imco*-замещение атома галогена [1]. Одновременно с этим направлением возможны реакции 1,4-присоединения и последующей конденсации с образованием 1,2-диаминоэтанов и 1,3-бис(амино)-2-галогенолефинов [2]. Пиперидин и морфолин присоединяются к 2-этоксипропеналю по положениям 1,2 или 1,4 с последующей конденсацией продукта с другой молекулой амина. При этом образуется смесь изомеров 3,3- или 1,3-диамино-2-этокси-1-пропенов в соотношении 1:6 в первом случае и 3:2 – во втором [3]. По-видимому, направление реакции существенно зависит от природы амина.

В результате взаимодействия N-ацетил-2-аминопропеналя с N,N'-дизамещенными диаминоэтиленами и последующего гидрирования NaBH_4 образующихся продуктов получены 1,4-гексагидродиазепины [4].

Первичные амины образуют с 2-этоксипропеналем шиффовы основания [5, 6], хотя имеется упоминание о том, что при взаимодействии акролеина с нуклеозидами аминогруппы цитозина и тимина могут присоединяться в положения 1, 4 [7]. β -Аминотиолы и β -аминоспирты образуют с 2-алкоксипропеналями смеси таутомерных тиазолидинов и

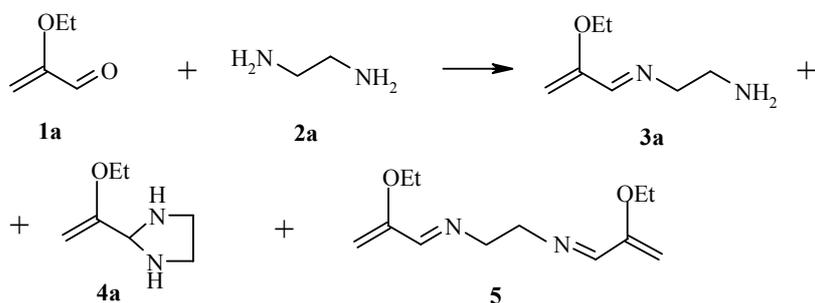
имиотиолов [8] или оксазолидинов и иминоспиртов [9].

Таким образом, направление атаки на связь C=C или группу CHO α,β -непредельного альдегида сильно зависит от электронного влияния заместителей в субстрате и в нуклеофильном реагенте, а также от условий реакции.

В продолжение изучения химии α -функциональнозамещенных α,β -непредельных альдегидов и, в частности, взаимного электронного и стерического влияния каптодативных заместителей в *гем*-положении у двойной связи, в настоящей работе изучена регионаправленность присоединения к 2-алкоксипропенальям **1** бифункциональных азотистых нуклеофилов **2** – этилендиамина, его N- и N,N'-замещенных, а также 2-(N-фениламино)-этанола.

Выяснение возможности синтеза на основе указанной реакции новых 1,3-имидазолидинов связано со значительным интересом в настоящее время к химии и биохимическим превращениям соединений этого класса [10–17].

Нами показано, что реакция 2-этоксипропенала (**1a**) с эквимольным количеством 1,2-этилендиамина (**2a**) в отсутствие растворителя протекает экзотермично. Через несколько минут наблюдается полная конверсия альдегида **1** и одновременное образование трех соединений: 3-(2'-аминоэтилимино)-2-этоксипропена (**3a**), 2-(1'-этоксивинил)имидазолидина (**4a**) и 1,2-бис(2'-этоксипропилиденамино)этана (**5**) в соотношении 1:2:1.



Процесс протекает медленнее в растворителях (CHCl_3 , CH_2Cl_2 , MeCN, H_2O). Конверсия альдегида **1a** при 24 °C достигает 100% в течение 1 ч. Следует отметить, что во всех случаях изомерные соединения **3a** и **4a** находятся в равновесном соотношении 1 : (1–1.5), а исходный диамин **2a** всегда частично остается неиспользованным. Содержание диимина **5** в реакционной смеси составляет 7–17%. При хранении смеси (20 °C) его количество несколько возрастает. Это, по-видимому, объясняется тем, что конденсация альдегидов с первичными аминами легкообратимая реакция. Достаточно следов влаги в реакционной смеси (или в воздухе), чтобы происходил гидролиз соединения **4a**. Возникающий при этом пропеналь **1a** атакует далее свободную аминогруппу имина **3a**, в результате чего образуется термодинамически устойчивый диимин **5**. Выделившаяся при последней конденсации вода снова гидролизует соединение **4a** и т. д. Действительно, нами показано, что взаимодействие диамина **2a** с

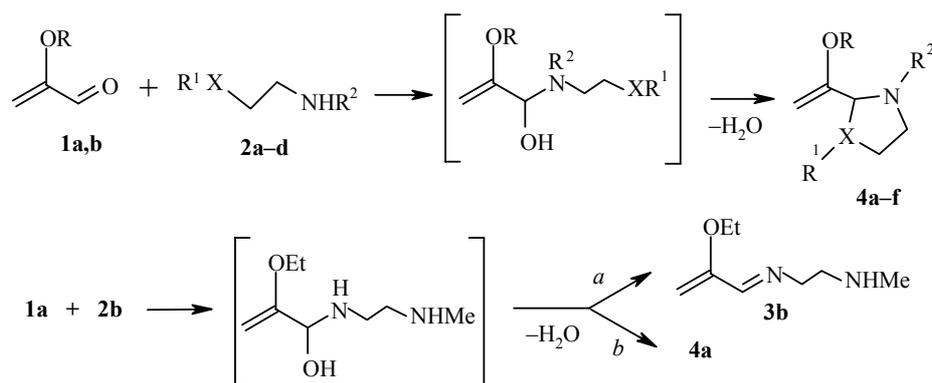
двукратным избытком альдегида **1a** приводит только к диимину **5** с выходом 100% (ЯМР ^1H).

Обнаружить преимущественное образование одного из первичных продуктов конденсации (**3a** или **4a**) не удалось при проведении реакции в CHCl_3 даже с 2–3-кратным избытком диамина **2a**. Однако при использовании более полярного растворителя (ДМСО) соотношение **3a:4a** = 1:1.7 (без связывания конденсационной воды).

Поскольку цикло-цепная таутомерия 5–6-членных 1,3-гетероциклов влияет на их реакционную способность (и, следовательно, определяет их синтетическое использование), а также важна для понимания и предсказания биохимических процессов [10, 16, 17], мы постарались показать, что соединения **3a** и **4a** являются не изомерами (один из которых лабильный интермедиат), а истинными таутомерами. С этой целью изучено изменение их соотношения при нагревании реакционной смеси в растворе CDCl_3 в ампуле ЯМР-спектрометра. После смешения эквимольных количеств реагентов в течение 1.5 ч при комнатной температуре наблюдалось постоянное (равновесное) соотношение **3a:4a** = 0.9:1 (три контрольных измерения). После нагрева ампулы за 1 мин до $60\text{ }^\circ\text{C}$ это соотношение стало равным 1.38:1, а через 5 мин ($60\text{ }^\circ\text{C}$) равным 1.5:1. При последующем охлаждении ампулы до $27\text{ }^\circ\text{C}$ (за 10 мин) соотношение **3a:4a** вернулось к исходному равновесному состоянию (0.9:1). Таким образом, скорость взаимного термического превращения соединений **3a**, **4a** составляет минуты и легко контролируется методом ЯМР. Между тем известны примеры выравнивания соотношения таутомеров оксазолидин–иминоспирт в течение 3.7 ч [18] или тиазолидин–иминотиол в течение 7.5 ч [19].

Доля диимина **5** за время нагревания при $60\text{ }^\circ\text{C}$ (6 мин) в ампуле ЯМР-спектрометра не изменилась. Взаимодействие реагентов **1a** и **2a** даже при более высокой температуре ($80\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч, ацетонитрил) и последующее охлаждение приводят к обычному соотношению **3a:4a** = 0.7:1 при содержании диимина **5** в смеси 8%. Однако выделить индивидуальные соединения **3a** и **4a** не удалось. При перегонке (температура куба $136\text{ }^\circ\text{C}$) главным продуктом реакции (на 60–80%) во фракциях становится диимин **5**, выделяемый с выходом до 52%. Соединение **5** является единственным продуктом реакции при анализе реакционной смеси методом ГЖХ–МС.

N-Метилированные диамины почти всегда проявляют большую склонность к циклизации, нежели их незамещенные по атому азота аналоги [20]. Именно такая закономерность проявилась при взаимодействии 2-этоксипропеналя **1a** с N-метилдиаминоэтиленом (**2b**) ($20\text{ }^\circ\text{C}$, 1 ч), что привело к 1-метил-2-(1'-этоксивинил)имидазолидину (**4b**) с выходом 100% (ЯМР ^1H). Поскольку исходный диамин **2b** имеет высокоосновную вторичную аминогруппу, можно было бы ожидать первичную атаку протекания реакции в двух направлениях (*a* и *b*).



1 a R = Et, **b** R = Me; **2 a** X = NH, R¹ = R² = H, **b** X = NH, R¹ = H, R² = Me,
c X = NH, R¹ = R² = Ph, **d** X = O, R¹ = H, R² = Ph; **4 a** X = N, R = Et, R¹ = R² = H,
b X = N, R = Et, R¹ = H, R² = Me, **c** X = N, R = Et, R¹ = R² = Ph, **d** X = N, R = Me,
R¹ = R² = Ph, **e** X = O, R = Et, R¹ = -, R² = Ph, **f** X = O, R = Me, R¹ = -, R² = Ph

Однако линейный изомер **3b** мы ни разу не наблюдали при достаточной концентрации: его легко можно было бы обнаружить по сигналу протона группы CH=N (7.5 м. д. для алифатических систем) [21].

Вследствие снижения основности атомов азота за счет акцепторных эффектов фенильных групп N,N¹-дифенил-1,2-диаминоэтан (**2c**) взаимодействует с 2-этокси- и 2-метоксипропеналями **1a** и **1b** много медленнее, чем диаминоэтилены **2a** и **2b**. При 24 °С в течение 1 ч реакция в СНCl₃ протекает только на 30%, за 24 ч – на 80%. Образующиеся 1,3-дифенил-2-(1'-алкоксивинил)-1,3-имидазолидины **4c** и **4d**, соответственно, представляют собой устойчивые кристаллические соединения.

Так же медленно и в том же направлении происходит реакция N-фениламиноэтанола (**2d**) с 2-алкоксипропеналями **1a** и **1b**. По данным ЯМР ¹H, при 24 °С через 1 ч выход 3-фенил-2-(1'-этоксивинил)оксазолидина (**4e**) составляет 40%, через 24 ч – 92%. Микроволновое излучение значительно ускоряет эту реакцию. Так, выход целевого продукта **4e** достигает 80% за 4 мин, т. е. скорость реакции повышается в 30 раз; скорость образования соединения **4f** возрастает в 24 раза.

Значительное снижение основности атомов азота за счет электроотрицательных эффектов заместителей в N,N¹-диэтил-N,N¹-диаминоэтилене приводит к тому, что этот диамин не вступает в реакцию с 2-этоксипропеналем **1a** в сравнимых условиях (20 °С, 1–25 ч).

Итак, рассмотрено влияние электронных эффектов некоторых заместителей у реагирующих центров азотистых бинуклеофилов на регионарность и скорость реакции их с 2-алкоксипропеналями. В выбранных условиях показано существование цикло-цепной таутомерии для нового 1,3-имидазолидина **4a**, содержащего в положении 2 винилоксигруппу. Этот факт подтверждает и развивает недавно опубликованную закономерность, заключающуюся в том, что в цикло-цепном равновесии участвуют только те 1,3-N-незамещенные имидазолидины, у которых в положении 2 имеются 2-изопропильная группа или две алкильные, тогда как имидазолидины с неразветвленными алкильными заместителями

в положении 2 (Me, Et, Pr) в CDCl_3 существуют исключительно как циклические таутомеры. Для 2-фенилзамещенного имидазолидина таутомерное равновесие полностью сдвинуто в сторону открытого изомера [10]. Введение алкоксивинильной группы в положение 2 имидазолидинов открывает возможности их дальнейшей функционализации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker DPX-400 (400 и 100 МГц соответственно), растворитель CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. ИК спектры получены на ИК спектрометре Specord IR-75. Хромато-масс-спектрометрический анализ проводился на хромато-масс-спектрометре Hewlett-Packard HP 5971A (ЭУ, 70 эВ, масс-селективный детектор), хроматограф HP-5890, колонка Ultra-2 (5% фенилметилсиликона), температура испарителя 250 °С, температура термостата колонки 70–280 °С, скорость подъема температуры 20 град·мин⁻¹. Для микроволнового воздействия была использована микроволновая печь (LG MS-1904H, 700 Вт), для измерения температуры во время микроволнового излучения – пирометр С-20.1 (техноас, от –18 °С до +500 °С).

1,2-Бис(2'-этоксипропилиденамино)этан (5). К раствору 1.87 г (18.87 ммоль) пропеналя **1a** прибавляют 1.12 г (18.7 ммоль) диамина **2a**. Через несколько минут в реакционной смеси методом ЯМР ^1H регистрируют 3-(2'-аминоэтилимино)-2-этоксипропен (**3a**) и 2-(1'-этоксивинил)имидазолидин (**4a**). Соотношение **3a:4a** = = 1:1.3. Спектр ЯМР ^1H соединения **3a**, δ , м. д. (J , Гц): 1.21 (3H, т, $J = 6.9$, CH_3); 3.00 (2H, м, CH_2); 3.56 (2H, м, CH_2); 3.88 (2H, к, $J = 6.9$, OCH_2); 4.54 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 4.57 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 7.58 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^1H соединения **4a**, δ , м. д. (J , Гц): 1.32 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 2.87 (2H, д. д, $J = 10.2$, $J = 11.5$, CH_2 цикл.); 3.04 (2H, д. д, $J = 10.2$, $J = 11.5$, CH_2 цикл.); 3.77 (2H, к, $J = 7.0$, OCH_2); 3.99 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 4.25 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 4.18 (1H, с, CH). Реакционную смесь сушат MgSO_4 , растворитель упаривают при пониженном давлении. Перегонкой в вакууме остатка получают 2.19 г (52.3%) продукта **5**, т. кип. 127 °С (1 мм рт. ст.). Спектр ЯМР ^1H соединения **5**, δ , м. д. (J , Гц): 1.39 (6H, т, $J = 7.0$, CH_3); 3.80 (4H, с, CH_2); 3.87 (4H, к, $J = 7.0$, 2OCH_2); 4.50 (2H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 4.56 (2H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 7.61 (1H, с, $\text{N}=\text{CH}$). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14.46 (CH_3); 61.17 (NCH_2); 63.59 (OCH_2); 93.99 ($=\text{CH}_2$); 157.76 ($=\text{C}-$); 159.78 ($-\text{CH}=\text{N}$). ГЖХ–МС, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 223 [$\text{M}-1$]⁺ (1), 195 (15), 181 (13), 127 (32), 98 (100), 84 (56), 68 (14), 55 (38), 41 (22), 29 (20). Найдено, %: С 63.92; Н 8.92; N 12.39. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$. Вычислено, %: С 64.28; Н 8.93; N 12.5.

1-Метил-2-(1'-этоксивинил)-1,3-имидазолидин (4b). К раствору 0.714 г (9.5 ммоль) N-метилдиаминоэтилена (**2b**) в 2 мл CHCl_3 прибавляют 0.95 г (9.5 ммоль) пропеналя **1a**. Реакционную смесь выдерживают 1 ч при 24 °С, далее растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Получают 0.604 г (43%) соединения **4b**, т. кип. 45 °С (1 мм рт. ст.). ИК спектр (тонкий слой), ν , см⁻¹: 1610 и 1650 ($\text{C}=\text{C}$), 3100 узк., 3320 уш. (NH). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 1.33 (3H, т, $J = 7.0$, CH_3); 2.25 (1H, м, CH_2 цикл.); 2.30 (3H, с, NCH_3); 2.98 (1H, м, CH_2); 3.19 (2H, м, CH_2); 3.30 (1H, с, NH); 3.79 (2H, два к, $J = 7.0$, OCH_2); 4.07 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$); 4.18 (1H, д, $J = 2.0$, $=\text{CH}_2$). ГЖХ–МС, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 156 [M]⁺ (10), 127 (6), 113 (5), 98 (3), 85 [$\text{M}-\text{CH}_2=\text{COEt}$]⁺ (100), 84 [$\text{M}-\text{CH}_2=\text{COEt}-\text{H}$]⁺ (24), 68 (2), 56 (5), 44 (31), 28 (5). Найдено, %: С 61.31; Н 10.22; N 17.88. $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: С 61.54; Н 10.26; N 17.95.

1,3-Дифенил-2-(1'-этоксивинил)-1,3-имидазолидин (4c). К раствору 2.3 г (10.8 ммоль) диамина **2c** в 3 мл EtOH прибавляют 1.08 г (10.8 ммоль) пропеналя **1a**. Реакционную смесь выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, дважды перекристаллизовывают из этанола. Получают 2.74 г (86.32%) соединения **4c**, т. пл. 68.2 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.11 (3H, т, *J* = 7.0, CH₃); 3.53 (2H, к, *J* = 7.0, OCH₂); 3.67 (2H, м, CH₂); 3.73 (2H, м, CH₂); 4.13 (1H, д, *J* = 2.0, =CH₂); 4.3 (1H, д, *J* = 2.0, =CH₂); 5.45 (1H, с, CH); 6.72 (6H, м, *o*-, *p*-H Ph); 7.18 (4H, м, *m*-H Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.41 (CH₃); 45.79 ((CH₂)₂); 62.83 (OCH₂); 75.83 (CH); 86.11 (=CH₂); 113.39 (C_м); 117.46 (C_р); 128.77 (C_о); 144.81 (C_{ипсо}); 159.95 (=C–O). Найдено, %: С 77.73; Н 7.62; N 9.47. C₁₉H₂₂N₂O. Вычислено, %: С 77.51; Н 7.53; N 9.52.

1,3-Дифенил-2-(1'-метоксивинил)-1,3-имидазолидин (4d). К раствору 0.5 г (6 ммоль) диамина **2c** в 2 мл CHCl₃ и прибавляют 1.25 г (6 ммоль) пропеналя **1b**. Реакционную смесь выдерживают ~16 ч при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отфильтровывают, дважды перекристаллизовывают из CHCl₃. Получают 1.61 г (95.8%) соединения **4d**, т. пл. 94.8 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.37 (3H, с, OCH₃); 3.66 (2H, м, CH₂); 3.74 (2H, м, CH₂); 4.16 (1H, д, *J* = 2.6, =CH₂); 4.33 (1H, д, *J* = 2.6, =CH₂); 5.45 (1H, с, CH); 6.71 (6H, м, *o*-, *p*-H Ph); 7.18 (4H, м, *m*-H Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 45.26 (CH₂); 4.25 (CH₃); 75.32 (CH); 85.33 ((CH₂)₂); 112.81 (C_м); 117.01 (C_р); 128.32 (C_о); 144.81 (аром C_{ипсо}); 159.95 (=C–O). Найдено, %: С 77.34; Н 7.22; N 10.02. C₁₈H₂₀N₂O. Вычислено, %: С 77.14; Н 7.14; N 10.0.

3-Фенил-2-(1'-этоксивинил)-1,3-оксазолидин (4e). К раствору 2.05 г (15 ммоль) N-фенил-2-аминоэтанола (**2d**) в 2 мл CHCl₃ прибавляют 1.5 г (15 ммоль) пропеналя **1a**. Реакционную смесь выдерживают 24 ч при 24 °С. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1.65 г (66.1%) соединения **4e**, т. кип. 120–125 °С (1 мм рт. ст.). При воздействии микроволнового излучения в течение 1 мин × 4 (420 Вт, 48.6 °С) выход продукта **4e** составляет 80%. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 1.32 (3H, т, *J* = 7.0, CH₃); 3.42 и 3.54 (2H, два м, OCH₂); 3.76 (2H, м, CH₂N); 4.09 и 4.29 (2H, два д, *J* = 2.0, =CH₂); 4.18 (2H, м, CH₂O цикл.); 5.21 (1H, с, CH); 6.55 (2H, д, *J* = 8.0, *o*-H Ph); 6.72 (1H, т, *J* = 7.6, *p*-H Ph); 7.15 (2H, д, д, *J* = 8.0, *J* = 7.6, *m*-H Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 14.11 (CH₃); 46.64 (NCH₂); 63.02 (OCH₂); 65.10 (OCH₂ цикл.); 83.93 (=CH₂); 89.74 (CH); 112.48 (C_м); 117.30 (C_р); 128.64 (C_о); 145.11 (C_{ипсо}); 159.04 (=C–O). Найдено, %: С 71.42; Н 7.90; N 6.41. C₁₃H₁₇N₁O₂. Вычислено, %: С 71.23; Н 7.76; N 6.39.

3-Фенил-2-(1'-метоксивинил)-1,3-оксазолидин (4f). К раствору 1.937 г (14 ммоль) аминоэтанола **2c** в 2 мл CHCl₃ прибавляют 1.217 г (14 ммоль) пропеналя **1b**. Реакционную смесь выдерживают 24 ч при комнатной температуре. Растворитель упаривают при пониженном давлении, остаток перегоняют в вакууме. Получают 1.794 г (62.5%) соединения **4f** с т. кип. 137 °С (1 мм рт. ст.). Проведение реакции в микроволновой печи в течение 1 мин × 5 (420 Вт, 47.6 °С) повышает скорость реакции в 24 раза. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д. (*J*, Гц): 3.57 (2H, м, CH₂N); 3.61 (3H, с, OCH₃); 4.18 (3H, м, CH₂O и 1H от =CH₂); 4.34 (1H, д, *J* = 2.3, =CH₂); 5.26 (1H, с, CH); 6.59 (2H, д, *J* = 7.9, *o*-H Ph); 6.70 (1H, т, *J* = 7.3, *p*-H Ph); 7.16 (2H, д, д, *J* = 7.3, *J* = 7.9, *m*-H Ph). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м. д.: 47.29 (NCH₂); 55.65 (OCH₃); 65.78 (OCH₂); 84.40 (=CH₂); 90.22 (CH); 113.07 (C_м); 117.92 (C_р); 129.30 (C_о); 145.76 (C_{ипсо}); 160.46 (=C–O). Найдено, %: С 69.96; Н 7.42; N 7.05. C₁₂H₁₅NO₂. Вычислено, %: С 70.24; Н 7.32; N 6.83.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-03-00396).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. N. A. Keiko, A. Y. Rulev, I. D. Kalikhman, M. G. Voronkov, *Synthesis*, 446 (1998).
2. А. Ю. Рулев, Н. А. Кейко, М. Г. Воронков, *Изв. АН, Сер. хим.*, 135 (1996).
3. Н. А. Кейко, А. Ю. Рулев, И. Д. Калихман, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2610 (1985).
4. H. Nagada, T. Morie, Y. Hirokawa, S. Kato, *Chem. Pharm. Bull.*, **44**, 2205 (1996).
5. Н. А. Кейко, А. П. Чичкарев, М. Г. Воронков, *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 579 (1973).
6. J. Barluenga, M. Tomas, L. A. Lopez, A. Suarez-Sobrinio, *Synthesis*, 697 (1997).
7. R. Shapiro, R. S. Sodum, D. W. Everett, S. K. Kundu, *IARC. Sci. Pubb.*, **70**, 165 (1986); *Chem. Abstr.*, **106**, 190370y (1987).
8. Н. А. Кейко, Е. А. Фунтикова, Л. Г. Степанова, Л. И. Ларина, *ЖОрХ*, **41**, 529 (2005).
9. Н. А. Кейко, Е. А. Фунтикова, Л. Г. Степанова, Ю. А. Чувашев, Л. И. Ларина, *ЖОрХ*, **39**, 1546 (2003).
10. L. Lázár, F. Fülöp, *Eur. J. Org. Chem.*, 3025 (2003).
11. К. Н. Зеленин, В. В. Алексеев, К. Пихлайя, В. В. Овчаренко, *Изв. АН, Сер. хим.*, 197 (2002).
12. K. Tanaka, R. Shiraishi, *Green Chem.*, **2**, 272 (2000).
13. M. Ishihara, H. Togo, *Synlett*, 227 (2006).
14. A. P. Blum, T. Ritter, R. H. Grubbs, *Organometallics*, **26**, 2122 (2007).
15. S. Kagabu, R. Ishihara, J. Hieda, K. Nishimura, Y. Naruse, *Agricult. Food Chem.*, **55**, 812 (2007).
16. J. B. Lambert, G. Wang, D. E. Husel, L. C. Takiff, *J. Org. Chem.*, **52**, 68 (1987).
17. J. B. Lambert, M. W. Majchrzak, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3588 (1980).
18. S. L. Spassov, L. Markova, O. Argirov, Tz. Obretenov, *J. Mol. Struct.*, **147**, 105 (1986).
19. N. A. Keiko, E. A. Funtikova, L. G. Stepanova, Yu. A. Chuvashhev, L. I. Larina, M. G. Voronkov, *J. Sulfur Chem.*, **25**, 351 (2004).
20. P. Э. Вальтер, *Успехи химии*, **51**, 1374 (1982).
21. J. J. Pesek, J. H. Frost, *Tetrahedron*, **31**, 907 (1975).

Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,
Иркутск 664033
e-mail: keiko@irioch.irk.ru

Поступило 29.05.2008