ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. — 2006. — № 11. — С.1697—1704

Посвящается нашему Учителю академику РАН М. Г. Воронкову в связи с его 85-летием

## М. М. Демина, П. С. Новопашин, Т. В. Конькова, Г. И. Сарапулова, А. В. Афонин, А. С. Медведева

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ ПРОПИНАЛЕЙ С S-, N-БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Реакции α-кремний-, германийсодержащих ацетиленовых альдегидов с 2-аминоэтантиолом, этилендиамином и 2-амино-1,2,4-триазолом протекают хемоселективно по альдегидной группе. Соотношение таутомеров – азометина и 1,3-тиазолидина – при взаимодействии с 2-аминоэтантиолом существенно зависит от природы гетероатома при тройной связи альдегида, наличия катализатора и применения микроволновой активации.

Ключевые слова: бисгетеронуклеофилы, N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-бис(3-триорганил-2-пропинилиден)-1,2-этандиамины, α-кремний(германий)содержащие пропинали, 5-(3-триорганил-2-пропинилиден)амино-1H-1,2,4-триазолы, 2-[3-триорганосилил(гермил)-2-пропинил]-1,3-тиазолидины, элементсодержащие 1,3-азаенины, микроволновая активация.

Ранее нами было показано, что реакции пропиналей R<sub>3</sub>MC=CCHO (M = Si, Ge, C) с первичными аминами в отсутствие катализаторов протекают хемоселективно по альдегидной группе с образованием соответствующих азометинов [1]. Направление взаимодействия с тиолами зависит от природы гетероатома. При взаимодействии триметилсилилпропиналя и тиолов в отсутствие растворителя и катализатора при комнатной температуре в зависимости от соотношения реагентов выделены относительно стабильные ацетиленовые гемитиали или тиоацетали с количественным выходом. В случае триэтилгермилпропиналя в сравнимых условиях (20 °C, альдегид-тиол, 1:2) образуются предпочтительно аддукты по тройной связи – соответствующие β-тиопропенали [2]. Недавно нами было неожиданно обнаружено, что при взаимодействии триметилсилилпропиналя с нуклеофилами в присутствии катализаторов могут протекать каскадные реакции гетероциклизации. Так, под действием *п*-толуолсульфокислоты триметилсилилпропиналь реагирует с 2-аминопиридином при микроволновой (MB) активации с образованием N-(2'-пиридил)-2-(триметилсилилэтинил)-1,2-дигидропиридин-3,5-дикарбальдегида [3], а в условиях основного катализа (DABCO) претерпевает тримеризацию в 4-(триметилсилилэтинил)-4Н-пиран-3,5дикарбальдегид [4].

Взаимодействие элементсодержащих пропиналей с бисгетеро-

1697

нуклеофилами до сих пор не исследовалось. Целью данной работы являются изучение реакции триметилсилил- и триэтилгермилпропиналей **1а,b** с некоторыми N,N- и N,S-бинуклеофилами, а именно – 2-аминоэтантиолом, этилендиамином, 3-амино-1,2,4-триазолом, и поиск условий селективного протекания реакций. Наличие в молекуле 2-аминоэтантиола двух нуклеофильных центров *а priori* позволяет предполагать возможность образования азометинов и/или соответствующих 1,3-тиазолидинов, а также аддуктов по тройной связи с участием SH-кислотного центра в случае пропиналя **1b**. Наличие кремний- или германийсодержащих групп стабилизирует аддукты по карбонильному центру, а последующий гетеролиз связи  $M-C_{sp}$  позволяет получать аналоги с терминальной тройной связью. Введение тройной связи и гетероатома кремния или германия позволяет также обогатить синтетический и биологический потенциал аддуктов.

Химия 1,3-тиазолидинов вызывает в последние годы возрастающий интерес в основном благодаря наличию этого структурного фрагмента в природных антибиотиках [5–8]. 2-Алкилзамещенные тиазолидины обладают радиопротекторной, антимутагенной и гепатопротекторной активностью [9–12]. Большинство известных 2-замещенных тиазолидинов получены конденсацией 2-аминоэтантиолов с ароматическими альдегидами или альдозами [13, 14]. Изучение кольчато-цепного равновесия показало, что соотношение таутомеров существенно зависит от природы растворителя, соотношения реагентов и pH среды [15, 16].

На примере реакции пропиналей **1а,b** с 2-аминоэтантиолом **2** показана хемоселективность процесса с участием альдегидного центра с образованием соответствующих азометинов **3а,b** или продуктов их циклизации – 2-[3-триметилсилил(гермил)-2-пропинил]-1,3-тиазолидинов **4а,b**.



**1, 3, 4 a**  $R_3M = Me_3Si$ , **b**  $R_3M = Et_3Ge$ 

Отмечено значительное влияние условий реакции на селективность взаимодействия и соотношение открыто-цепной и циклической форм. Установлено, что в растворе дихлорметана при комнатной температуре в течение 16 ч реакция пропиналей **1а,b** с эквимолярным количеством 2-аминоэтантиола протекает селективно с образованием 2-[3-триоргано-силил(гермил)-2-пропинил]-1,3-тиазолидинов **4а,b** с выходом 85–87%. 1698

Выделенные 1,3-тиазолидины **4а,b** представляют собой масла, разлагающиеся при перегонке в вакууме. ИК спектры характеризуются полосами поглощения валентных колебаний тройной связи при 2170–2180, связи N–H в области 3240–3250 и связи Si–CH<sub>3</sub> при 1250 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) соединений **4а,b** присутствуют сигналы метинового протона в положении 2 тиазолидинового кольца при 4.51 (**4a**) и 5.02 (**4b**), метиленовых протонов в области 3.05–3.50, N–H протона при 1.95–1.97 и протонов триметилсилильной с  $\delta$  0.15, триэтилгермильной с  $\delta$  0.8–1.1 м. д. групп. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) азометина **3а** характеризуется наличием сигналов триметилсилильной группы с  $\delta$  0.62, S–H протона с  $\delta$  2.06, метиленовых протонов в области 2.85–3.70 и протона CH=N с  $\delta$  7.5 м. д.

Известно, что молекулярные сита используются в качестве дегидратирующих агентов в реакциях карбонильных соединений с первичными аминами [17]. Нами показано, что применение молекулярных сит 4 Å приводит к неселективному протеканию процесса с образованием смеси изомеров **3a,b** и **4a,b** (табл. 1).

Недавно нами разработаны высокоэффективные методы твердофазного прямого превращения кремний(германий)ацетиленовых спиртов в соответствующие азометины окислением активированным диоксидом марганца в присутствии первичных аминов при MB облучении [18, 19]. Известно, что MB облучение может приводить к значительному сокращению времени реакции, увеличению конверсии, а иногда и селективности процесса [20–23]. Нами изучено влияние MB облучения на эффективность и селективность реакции пропиналей **1а,b** с 2-аминоэтантиолом в присутствии молекулярных сит 4 Å и в их отсутствие без растворителя (ампула, немодифицированная MB печь). Согласно данным табл. 1, использование MB облучения позволяет значительно ускорить образование 1,3-тиазолидинов **4а,b**.

Если в случае пропиналя **1a** содержание тиазолидина **4a** составляет 80% (без растворителя, 25 °C, 16 ч, ЯМР <sup>1</sup>Н), то при MB облучении в течение 12 мин (мощность 420 Вт) наблюдается селективное образование 1,3-тиазолидина. Аналогичный результат получен и для гермильного аналога **1b**. Контроль за ходом реакции осуществлялся методами TCX и спектроскопии ЯМР <sup>1</sup>Н.

Отметим, что во всех условиях реакции, по данным ЯМР <sup>1</sup>H, наблюдается 100% конверсия пропиналей **1a**,b. Изучение динамики реакции альдегида **1a** при MB облучении методом ЯМР <sup>1</sup>H отчетливо показывает наличие кольчато-цепной таутомерии между **3a** и **4a**. Преобладание азометина **3a** в реакционной смеси в присутствии молекулярных сит можно объяснить действием цеолитов как кислот Льюиса, стабилизирующих иммониевый катион азометина Me<sub>3</sub>SiC=CCH=N<sup>+</sup>(H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>SH [24].

Опыт	Условия реакции*	Время	Соотношение	
			3a–4a	3b-4b
1**	Т. комн.	16 ч	1:4	0:1
2	Т. комн.	16 ч	2:1	
3	МВ (140 Вт)	3 мин	1:1.3	
4	МВ (140 Вт)	6 мин	1:1.8	
5	МВ (140 Вт)	10 мин	1.5 : 1	
6	МВ (280 Вт)	3 мин	1:1	
7	МВ (280 Вт)	6 мин	1.5 : 1	
8	МВ (280 Вт)	10 мин	1.5 : 1	
9	МВ (420 Вт)	12 мин	0:1	0:1

Влияние условий реакции на соотношение таутомеров азометин 3a,b/тиазолидин 4a,b

\* Дегидратирующий агент – молекулярные сита 4 Å (опыты 2–8).

\*\* В CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; опыты 2–9 проводили без растворителя.

Реакция пропиналей **1а,b** с этилендиамином (**5**) в среде хлористого метилена в течение 1 ч при температуре от -15 до -20 °C и затем 1 ч при комнатной температуре протекает хемоселективно по альдегидному центру пропиналей с участием обеих аминогрупп бинуклеофила. Несмотря на эквимолярное соотношение реагентов с выходом 80 и 43%, соответственно, выделены бис(азометины) **6а,b**, которые могут представлять интерес как полидентатные лиганды в направленном синтезе моно-, ди- и полиядерных комплексов [25, 26].



ИК спектры соединений **6а,b** характеризуются наличием полос поглощения валентных колебаний тройной связи (2170–2180), связей C=N (1595–1610) и Si–CH<sub>3</sub> в области 1240 см<sup>-1</sup>. В спектрах ЯМР <sup>1</sup>Н (CDCl<sub>3</sub>) соединений **6а,b** в области сигналов метиленовых групп наблюдаются два синглета с  $\delta$  3.79 и 3.95 м. д., принадлежащие *цис,цис-* и *транс,транс*изомерам. Кроме того, имеются два мультиплета при 3.81 и 3.91 м. д., отвечающие двум неэквивалентным метиленовым группам в *цис,транс*изомере. В области резонанса азометиновых групп проявляются три сигнала



Рис. 1. Изомеры бис(азометинов) 6а, b

при 7.52, 7.56 и 7.59 м. д., причем первый из них имеет удвоенную интенсивность. В спектре ЯМР <sup>13</sup>С обнаружены четыре сигнала как в области метиленовых (55.85–62.22), так и в области азометиновых групп (144.47–147.09 м. д.), отвечающие указанным трем изомерам (рис. 1). Элементный анализ подтверждает состав азометинов **6а**,**b**.

Взаимодействие соединений **1а,b** и 3-амино-1,2,4-триазола 7 осуществлялось в среде  $T\Gamma\Phi$  или ацетонитрила при комнатной температуре в течение 3 ч с образованием неизвестных ранее альдиминов **8a** (выход 88%) и **8b** (выход 62%). Выделенные соединения представляют собой бесцветные кристаллы, трудно растворимые в большинстве органических растворителей.



Строение альдиминов **8а,b** доказано методами ИК и ЯМР спектроскопии (**8b**), состав подтвержден элементным анализом. ИК спектр содержит полосы поглощения валентных колебаний тройной связи (2170–2180), связи C=N азометиновой группы и кольца (1595, 1550 сл., 1470), N–H (3240–3250), Si–CH<sub>3</sub> (1240 см<sup>-1</sup>). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) соединения **8b** характеризуется сигналами группы Et<sub>3</sub>Ge с  $\delta$  0.92–1.09, азометиновых протонов CH=N при 6.07 и 6.48, CH=N кольца при 7.78 и 8.34, протонов группы N–H с  $\delta$  14.12 м. д. Для азометина **8a** качественные спектры ЯМР не были получены из-за плохой растворимости в большинстве органических растворителей и D<sub>2</sub>O.

В спектре ЯМР  $^{13}$ С соединения **8b** резонансы всех углеродов утроены, что, по-видимому, обусловлено существованием в растворе данного соединения в виде трех таутомеров (рис. 2).



Puc. 2. Возможные таутомеры альдимина 8b

Таким образом, реакции элементсодержащих пропиналей с изученными бис(гетеронуклеофилами), имеющими первичную аминогруппу, протекают хемоселективно по альдегидной группе, в случае этилендиамина – с участием обеих аминогрупп с образованием бис(азометинов) независимо от соотношения реагентов. В случае 2-аминоэтантиола в отсутствие катализатора образуются селективно или предпочтительно 2-[3-триорганосилил(гермил)-2-пропинил]-1,3-тиазолидины с высоким выходом. Использование MB активации приводит к существенному сокращению времени реакции и селективному образованию циклического аддукта. В присутствии молекулярных сит 4 Å образуется смесь азометина и тиазолидина независимо от условий реакции.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на спектрометре Specord IR-75 в таблетках КВг и в микрослое. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>29</sup>Si регистрировали на приборе Bruker DPX-400 (400, 100 и 80 МГц соответственно) в CDCl<sub>3</sub>, внутренний стандарт ГМДС (δ 0.05 м. д.). Для МВ активации использовали немодифицированную микроволновую печь марки LG, мощность 700 Вт, частота 2450 МГц. Контроль за ходом реакции осуществляли с помощью метода TCX на пластинах Silufol UV-254, элюент хлороформ–ацетонитрил, проявление парами иода в камере. 3-Триметилсилил-2-пропин-1-аль (1а) получали окислением 3-триметилсилил-2-пропин-1-ола нейтральным диоксидом марганца γ-модификации по методу [27], 3-три-этилгермил-2-пропин-1-аль – по методу [28].

**2-(3-Триметилсилил-2-пропинил)-1,3-тиазолидин (4а)**. А. К раствору 1.26 г (10 ммоль) пропиналя **1а** в 10 мл абсолютного хлористого метилена прибавляют по каплям раствор 0.77 г (10 ммоль) 2-аминоэтантиола **2** в 20 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивают при температуре от -15 до -20 °C в течение 1 ч и оставляют на ночь при комнатной температуре, сушат над MgSO<sub>4</sub>. Остаток после удаления растворителя в вакууме хроматографируют на колонке с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (элюент хлороформ-гексан, 3:1). Получают 1.6 г (87%) тиазолидина **4a** в виде розового масла. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3350 (N–H), 2170 (C≡C), 1250, 850 (Me<sub>3</sub>Si). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м. д.: 0.15 (9H, с, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 1.95 (1H, уш. с, N–H); 3.05 (2H, м, CH<sub>2</sub>–S); 3.05–3.50 (2H, м, CH<sub>2</sub>–N); 4.51 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: -0.60 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 36.14 (CH<sub>2</sub>–S); 52.58 (CH<sub>2</sub>–N); 58.31 (CH); 90.40 (≡CSi); 102.94 (C≡). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si,  $\delta$ , м. д.: -17.29. Найдено, %: C 51.52; H 8.25; N 7.70; S 17.33; Si 14.80. C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NSSi. Вычислено, %: C 51.84; H 8.16; N 7.55; S 17.20; Si 15.15.

Б. Смесь 0.13 г (1 ммоль) альдегида **1a** и 0.08 г (1 ммоль) 2-аминоэтантиола запаивают в ампулу объемом 10 мл, помещают в тефлоновый контейнер с завинчивающейся крышкой (объем раствора не должен превышать 10% объема ампулы!). Реакционную смесь облучают в микроволновой печи в течение 12 мин при мощности 420 Вт (60% мощности печи), экспозициями по 2 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры. После охлаждения ампулу вскрывают, остаток вакуумируют. Получают 0.18 г (95%) соединения **4a** в виде розоватого масла. Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н выделенного соединения идентичен описанному выше.

В. К смеси 0.083 г (1.1 ммоль) 2-аминоэтантиола, тщательно растертого с 0.8 г 1702

свежепрокаленных молекулярных сит 4 Å, прибавляют при перемешивании 0.14 г (1.1 ммоль) альдегида **1a** в 2 мл хлористого метилена. Реакционную смесь перемешивают в течение 30 мин, растворитель отдувают током воздуха, остаток делят на четыре части и помещают в стеклянные пробирки емкостью 10 мл. Одну из них выдерживают при комнатной температуре в течение 16 ч, а три облучают при мощности 140 Вт в течение 3, 6 и 10 мин. Облучение проводят экспозициями по 3 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры, в последнем случае 3+3+4 мин. Реакционные смеси экстрагируют дихлорметаном, остаток анализируют методом ЯМР <sup>1</sup>Н. Выделяют 0.039 г (80%) (при комнатной температуре); 0.036 г (74%) (МВ облучение, 3 мин); 0.043 г (87%) (МВ облучение, 10 мин). По данным спектров ЯМР <sup>1</sup>Н получают смеси таутомеров **4a** и **3a** в соотношении, указанном в таблице.

**2-(3-Триэтилгермил-2-пропинил)-1,3-тиазолидин** (4b) получают аналогично соедине- нию 4а по методу A из 2.13 г (10 ммоль) пропин-1-аля 1b и 0.77 г (10 ммоль) 2-амино- этантиола с выходом 2.3 г (85%) в виде оранжевого масла. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3300 (N–H), 2170 (С≡С). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н,  $\delta$ , м. д.: 0.83–1.10 (15H, м, Et<sub>3</sub>Ge); 1.97 (1H, уш. с, N–H); 3.08 (2H, м, CH<sub>2</sub>–S); 3.49 (2H, м, CH<sub>2</sub>–N); 5.02 (1H, с, CH). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С,  $\delta$ , м. д.: 5.82, 8.93 (Et<sub>3</sub>Ge); 36.26 (CH<sub>2</sub>–S); 52.68 (CH<sub>2</sub>–N); 58.73 (CH); 88.73 (≡CGe); 103.61 (С≡). Найдено, %: С 48.51; H 7.89; Ge 6.69; N 5.30; S 12.10. С<sub>11</sub>H<sub>21</sub>GeNS. Вычислено, %: С 48.58; H 7.79; Ge 26.69; N 5.15; S 11.79.

N<sup>1</sup>,N<sup>2</sup>-Бис(3-триметилсилил-2-пропинилиден)-1,2-этандиамин (6а). К раствору 1.26 г (10 ммоль) альдегида 1а в 10 мл абсолютного хлористого метилена добавляют по каплям раствор 0.3 г (5 ммоль) этилендиамина в 10 мл растворителя. Реакционную смесь перемешивают при температуре от −15 до −20 °С в течение 1 ч и далее при комнатной температуре еще 1 ч. Высушивают над MgSO<sub>4</sub>, растворитель удаляют при пониженном давлении, получают 1.1 г (80%) соединения ба в виде порошка желтого цвета, т. пл. 65 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2170 (C≡C), 1600 (C=N), 1240, 850 (Me<sub>3</sub>Si). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 0.21 (18H, c, ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si); 3.87 (4H, м, CH<sub>2</sub>); 7.51 (2H, c, CH=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 0.20 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si; 62.30 (CH<sub>2</sub>); 96.46 (≡CSi); 101.42 (C≡). Спектр ЯМР <sup>29</sup>Si, δ, м. д.: −16.45. Найдено, %: C 58.73; H 8.15; N 10.23; Si 18.85. C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 60.81; H 8.75; N 10.13; Si 20.31.

**N**<sup>1</sup>,**N**<sup>2</sup>-Бис(3-триэтилгермил-2-пропинилиден)-1,2-этандиамин (6b) получают аналогично соединению 6а из 2.13 г (10 ммоль) пропиналя 1b и 0.3 г (5 ммоль) этилендиамина с выходом 0.9 г (43%) в виде оранжевого масла. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 2170 (С≡С), 1595 (С=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д.: 0.88–1.25 (30H, м, Et<sub>3</sub>Ge); 3.79, 3.95 (4H, с, СН<sub>2</sub>, *цис,цис-* и *транс,транс-изомеры*); 3.81, 3.91 (4H, м, СН<sub>2</sub> – неэквиалентные метиленовые группы в *цис-, транс-изомере*); 7.52, 7.56, 7.59 (2H, с, СН=N). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 5.68, 9.17 (Еt<sub>3</sub>Ge); 55.85, 56.32, 61.72, 62.22 (СН<sub>2</sub>); 97.99 (≡СGе); 102.58 (С≡); 144.47, 144.75, 146.53, 147.09 (СН=N). Найдено, %: С 51.00; H 7.53; Ge 34.21; N 6.32.  $C_{18}H_{32}Ge_2N_2$ . Вычислено, %: С 51.25; H 7.69; Ge 34.42; N 6.64.

**5-(3-Триметилсилил-2-пропинилиден)амино-1Н-1,2,4-триазол (8а)**. Раствор 0.88 г (7 ммоль) альдегида **1а** и 0.59 г (7 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола (7) в 10 мл абсолютного ГГФ перемешивают 3 ч при комнатной температуре. Выпавший белый кристаллический осадок отфильтровывают, промывают эфиром, высушивают в вакууме. Получают 1.19 г (88%) триазола **8a** с т. пл. 188–190 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3250 (N–H), 2180 (С≡С), 1595 (С=N), 1240, 850 (Me<sub>3</sub>Si). Найдено, %: С 49.96; Н 6.76; N 28.82; Si 14.44. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>Si. Вычислено, %: С 49.98; Н 6.28; N 29.13; Si 14.61.

**5-(3-Триэтилгермил-2-пропилиден)амино-1,2,4-триазол** (**8b**) получают аналогично соединению **8a** из 1.49 г (7 ммоль) альдегида **1b** и 0.59 г (7 ммоль) соединения **7** в 20 мл абсолютного ацетонитрила с выходом 1.2 г (62%). Т. пл. 161°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 3240 (N–H), 2180 (С≡С), 1595 (С=N). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н, δ, м. д.: 0.92–1.09 (15H, м, (Et<sub>3</sub>Ge); 6.07, 6.48 (1H, с, CH=N, *µuc, mpanc*); 7.78, 8.34 (1H, с, N–CH=, триазол); 14.12 (1H, уш. с, N–H). Спектр ЯМР <sup>13</sup>С, δ, м. д.: 5.92, 9.83 (Et<sub>3</sub>Ge); 103.22 (≡СGе); 109.52 (С≡); 142.06–143.13 (CH=N,); 150.11 (С<sub>(5)</sub> триазол); 161.18–161.59 (С<sub>(3)</sub> триазол). Найдено, %: С 47.16; Н 6.06; Ge 26.03; N 20.08. С<sub>11</sub>Н<sub>18</sub>GeN<sub>4</sub>. Вычислено, %: С 47.38; Н 6.51; Ge 26.03; N 20.08.

- 1. А. С. Медведева, ЖОрХ, 32, 289 (1996).
- 2. А. С. Медведева, А. И. Борисова, Н. Г. Воронков, Металлоорган. химия, 2, 1229 (1989).
- 3. А. С. Медведева, А. В. Мареев, А. В. Афонин, И. А. Ушаков, *ЖОрХ*, **41**, 478 (2005).
- А. С. Медведева, А. В. Хаташкеев, А. В. Мареев, А. В. Афонин, И. А. Ушаков, ЖОрХ, 41, 1740 (2005).
- 5. A. Ino, Y. Hasegawa, A. Murabayashi, Tetrahedron, 55, 10283 (1999).
- 6. A. Ino, A. Murabayashi, Tetrahedron, 55, 10271 (1999).
- 7. A. Ino, A. Murabayashi, Tetrahedron, 57, 1897 (2001).
- 8. A. Zamri, M. A. Abdallah, Tetrahedron, 56, 249 (2000).
- 9. B. H. Wilmore, P. B. Cassidy, R. L. Warters, J. C. Roberts, J. Med. Chem., 44, 2661 (2001).
- 10. J. C. Roberts, H. T. Nagasawa, R. T. Zera, R. F. Fricke, D. J. W. Goon, J. Med. Chem., 30, 1891 (1987).
- 11. H. T. Nagasawa, D. J. W. Goon, W. P. Muldoon, R. T. Zera, J. Med. Chem., 27, 591 (1984).
- 12. H. T. Nagasawa, D. J. W. Goon, R. T. Zera, D. L. Yuzon, J. Med. Chem., 25, 489 (1982).
- 13. L. Szilágyi, Z. Gyorgydeák, J. Am. Chem. Soc., 101, 427 (1979).
- 14. В. В. Алексеев, К. Н. Зеленин, *ХГС*, 1068 (1998). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **34**, 919 (1999)].
- 15. R. G. Kallen, J. Am. Chem. Soc., 93, 6236 (1971).
- N. A. Keiko, E. A. Funtikova, L. G. Stepanova., Yu. A. Chuvashev, L. I. Larina, M. G. Voronkov, J. Sulfur Chem., 25, 351 (2004).
- 17. И. Иовель, Л. Голомба, Ю. Попелис, С. Гринберга, С. Беляков, Э. Лукевиц, *XTC*, 1375 (2002). [*Chem. Heterocycl. Comp.*, **38**, 1270 (2002)].
- 18. A. S. Medvedeva, A. V. Mareev, A. I. Borisova, A. V. Afonin, Arkivoc, 13, 157 (2003).
- A. V. Mareev, A. S. Medvedeva, A. V. Khatashkeev, A. V. Afonin, *Mendeleev Commun.*, 263 (2005).
- 20. R. N. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Roussel, *Tetrahedron Lett.*, 27, 279 (1986).
- 21. A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Boullet, P. Jacquault, D. Mathe, *Synthesis*, 1213 (1998).
- 22. R. S. Varma, Green Chem., 1, 43 (1999).
- F. Louërat, K. Bougrin, A. Loupy, A. M. O. Retana, J. Pagalday, F. Palacios, *Heterocycles*, 48, 161 (1998).
- 24. S. E. Sen, S. M. Smith, K. A. Sillivan, Tetrahedron, 55, 12657 (1999).
- 25. P. A. Vigato, S. Tamburini, Coord. Chem. Rev., 248, 1717 (2004).
- 26. A. Simion, C. Simion, T. Kanda, S. Nagashima, Y. Mitoma, T. Yamada, K. Mimura, M. Tashiro, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2071 (2001).
- 27. М. М. Демина, А. С. Медведева, Н. И. Процук, Н. С. Вязанкин, ЖОХ, 48, 1563 (1978).
- 28. А. С. Медведева, М. М. Демина, Н. С. Вязанкин, Изв. АН СССР. Сер. хим., 967 (1977).

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН, Иркутск 664033, e-mail: amedved@irioch.irk.ru Поступило 30.08.2006