

К. И. Кобраков, И. И. Рыбина, В. И. Келарев^а, В. К. Королев

ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПИРИДИНЫ

8*. СИНТЕЗ 3,5-ДИХЛОРПИРИДИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ В ПОЛОЖЕНИИ 2 ПИРАЗОЛЬНЫЕ И ПИРАЗОЛИНОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ

Взаимодействие 3,5-дихлорпирид-2-илгидразина с α,β -непредельными карбонильными соединениями приводит к 1-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-3,5-дизамещенным Δ^2 -пиразолинам. Показано, что промежуточно образуются N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразоны соответствующих альдегидов и кетон. Конденсацией указанного гидразина с α,β -дикетонами получены 1,3,5-тризамещенные пиразолы, а с ацетоуксусным эфиром – 1,3-дизамещенный пиразолон-5, содержащие 3,5-дихлорпиридильные радикалы.

Ключевые слова: галогенпиридины, N-замещенные гидразоны, Δ^2 -пиразолины, пиразолон-5, пиразолы, пиридилгидразины, конденсация.

Гетерилзамещенные пиразолы и Δ^2 -пиразолины, например, содержащие фрагменты фурана [2], 5-нитрофурана [3], индола [4–7], 1,2-бензизоксазола [8], бензоксазола [9], бензтиазола [10, 11], пиперазина [12], *сим*-триазина [13, 14] и др., проявляют высокую антибактериальную, противовоспалительную, антиконвульсивную, гипогликемическую и антидиабетическую активность, являются депрессантами ЦНС и ингибиторами моноаминоксидазы, а также обладают разнообразным пестицидным действием. В то же время описано значительное число соединений, содержащих 3,5-дихлорпиридильный радикал и проявляющих высокую и избирательную биологическую активность [15], причем показано, что наличие в положениях 3 и 5 пиридинового ядра атомов хлора обуславливает существенное снижение токсичности биологически активного соединения [16].

В продолжение наших исследований по синтезу азолов с гетарильными заместителями [17–19] в настоящей работе сообщается о получении 1,3,5-тризамещенных Δ^2 -пиразолинов и пиразолов, содержащих 3,5-дихлорпиридильные радикалы. Бисгетероциклические системы такого типа мало изучены и представлены в литературе единичными примерами [20, 21].

Одним из наиболее распространенных методов получения 1-замещенных Δ^2 -пиразолинов является взаимодействие монозамещенных гидразинов с α,β -непредельными карбонильными соединениями [22]. В данной работе в качестве исходного соединения для синтеза Δ^2 -пиразолинов указанного выше типа был использован 3,5-дихлорпирид-2-илгидразин (1). В результате конденсации соединения 1 с α,β -непредельными альдегидами **2a,b** или кетонами **2c-e** образуются 1-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-3-R-5-арил(гетарил)- Δ^2 -пиразолины **3a-e**. Лучшие выходы соединений **3a-d** (90–97%)

* Сообщение 7 см. [1].

Характеристики синтезированных соединений 3–5

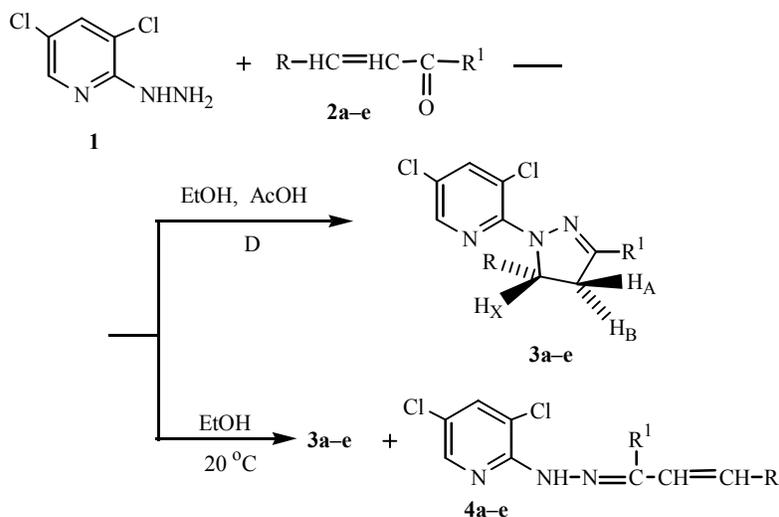
Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			Т. пл., °С	R_f^*	Спектр ЯМР Н, δ, м. д. (J, Гц)**	Выход, % (метод получения)
		С	Н	N				
3a	$C_{14}H_{11}Cl_2N_3$	57.72 57.73	3.88 3.76	14.07 14.38	188–189.5	0.84	2.62 (1H, д. д. т., $^2J_{AB} = 16.8$, Нв); 3.15 (1H, д. д. т., $^3J_{AX} = 10.4$, НА); 4.24 (1H, д. д., $^3J_{BX} = 7.4$, Нх); 6.84–6.96 (5H, м, Ph); 7.24 (1H, т, 3-Н пиразолина); 7.59 (1H, д, 4-Н пиразолина); 8.05 (1H, д, $J_6 = 2.0$, 6-Н пиразолина)	95 (A)
3b	$C_{12}H_8Cl_2N_4O_3$	43.88 44.06	2.56 2.46	17.10 17.13	211–212	0.70	2.38 (1H, д. д. т., $^2J_{AB} = 17.5$, Нв); 3.40 (1H, д. д. т., $^3J_{AX} = 8.0$, НА); 3.64 (1H, д. д., $J_{BX} = 5.5$, Нх); 6.74 (1H, д., $J_4 = 3.7$, 3-Н фурана); 7.18 (1H, м, 3-Н пиразолина); 7.35 (1H, д, 4-Н фурана); 7.65 (1H, д, 4-Н пиразолина); 7.89 (1H, д, $J_6 = 2.2$, 6-Н пиразолина)	94 (A)
3c	$C_{15}H_{13}Cl_2N_3$	59.04 58.82	4.10 4.25	13.94 13.72	172–173.5	0.84	2.54 (3H, с, Me); 2.74 (1H, д. д. т., $^2J_{AB} = 18.0$, Нв); 3.38 (1H, д. д. т., $^3J_{AX} = 6.5$, НА); 3.54 (1H, д. д., $^3J_{BX} = 4.6$, Нх); 6.90–7.02 (5H, м, Ph); 7.60 (1H, д, 4-Н пиразолина); 7.92 (1H, д, $J_6 = 1.8$, 6-Н пиразолина)	89 (A)
3d	$C_{15}H_{13}Cl_2N_3O$	56.07 55.90	3.90 3.97	13.18 12.84	244–245.5	0.74	2.37 (3H, с, Me); 2.80 (1H, д. д. т., $^2J_{AB} = 19.5$, Нв); 3.05 (1H, д. д. т., $^3J_{AX} = 7.5$, НА); 3.96 (1H, д. д., $^3J_{BX} = 7.0$, Нх); 5.52 (1H, ш. с, HO); 6.92 (2H, д. д., $J = 8.2$, Н аром.); 7.25 (2H, д. д., Н аром.); 7.59 (1H, д. д., 4-Н пиразолина); 7.88 (1H, д. д., $J_6 = 2.8$, 6-Н пиразолина)	97 (A)
3e	$C_{20}H_{15}Cl_2N_3$	65.06 65.21	3.95 4.08	11.28 11.41	170–171	0.63	2.48 (1H, д. д. т., $^2J_{AB} = 15.0$, Нв); 2.91 (1H, д. д. т., $^3J_{AX} = 10.0$, НА); 4.40 (1H, д. д., $^3J_{BX} = 3.5$, Нх); 6.84–7.05 (10H, м, 2Ph); 7.78 (1H, д, 4-Н пиразолина); 8.02 (1H, д, $J_6 = 2.5$, 6-Н пиразолина)	83 (A)
4a	$C_{14}H_{11}Cl_2N_3$	57.42 57.53	3.68 3.76	14.50 14.38	195–196.5	0.62	6.60 (1H, д, $J = 15.8$, CH=CH); 6.84–6.90 (5H, м, Ph); 7.08 (1H, м, N=CH); 7.29 (1H, д, $J = 15.8$, CH=CH); 7.88 (1H, д, 4-Н пиразолина); 7.99 (1H, д, $J_6 = 1.7$, 6-Н пиразолина); 8.42 (1H, ш. с, NH)	76 (B)

4b	$C_{12}H_8Cl_2N_4O_3$	43.80 44.06	2.52 2.46	17.04 17.13	232–234 (с разл.)	0.38	6.74 (1H, д, $J = 14.2$, $CH=CH$), 6.92 (1H, д, $J_{34} = 3.5$, 3-Н фурана), 7.05 (1H, м, $N=CH$), 7.28 (1H, д, $J_{34} = 3.5$, 4-Н фурана), 7.48 (1H, д, $J = 14.2$, $CH=CH$), 7.78 (1H, д, 4-Н пиридина), 8.24 (1H, д, 6-Н пиридина), 8.44 (1H, ш. с. NH)	84 (B)
4c	$C_{15}H_{15}Cl_2N_3$	58.70 58.82	4.37 4.25	13.50 13.72	138–139.5 (с разл.)	0.32	2.28 (3H, с, Me), 6.80 (1H, д, $J = 16.6$, $CH=CH$), 6.92–7.02 (5H, м, Ph), 7.10 (1H, д, $J = 16.6$, $CH=CH$), 7.97 (1H, д, 4-Н пиридина), 8.14 (1H, д, $J_{46} = 2.4$, 6-Н пиридина), 8.22 (1H, ш. с. NH)	10 (B)
4d	$C_{15}H_{15}Cl_2N_3O$	55.74 55.90	4.14 3.97	12.82 12.84	220–222 (с разл.)	0.43	2.44 (3H, с, Me), 5.55 (1H, ш. с. OH), 6.64 (1H, д, $J = 16.0$, $CH=CH$), 6.89 (2H, д, д, $J = 9.3$, H аром.), 7.34 (2H, д, д, $J = 9.3$, H аром.), 7.60 (1H, д, $J = 16.0$, $CH=CH$), 7.94 (1H, д, 4-Н пиридина), 8.14 (1H, д, $J_{46} = 2.2$, 6-Н пиридина), 8.40 (1H, ш. с. NH)	11 (B)
4e	$C_{20}H_{15}Cl_2N_3$	65.10 65.21	3.90 4.08	11.60 11.41	152–153.5 (с разлож.)	0.50	6.92 (1H, д, $J = 17.3$, $CH=CH$), 7.04–7.16 (10H, м, 2Ph), 7.28 (1H, д, $J = 17.3$, $CH=CH$), 7.77 (1H, д, 4-Н пиридина), 8.04 (1H, д, $J_{46} = 2.1$, 6-Н пиридина), 8.58 (1H, ш. с. NH)	68 (B)
5a	$C_{10}H_6Cl_2N_3$	49.37 49.59	3.88 3.72	17.59 17.35	Масло (n_D^{20} 1.5894)	0.45	2.29 (3H, с, 3-Me), 2.37 (3H, с, 5-Me), 6.34 (1H, с, 4-Н пиразола), 7.79 (1H, д, 4-Н пиридина), 8.04 (1H, д, $J_{46} = 2.7$, 6-Н пиридина)	70
5b	$C_{20}H_{15}Cl_2N_3$	65.32 65.57	3.64 3.55	11.71 11.47	Масло (n_D^{20} 1.5963)	0.67	6.48 (1H, с, 4-Н пиразола), 6.89–7.05 (10H, м, 2Ph), 7.67 (1H, д, 4-Н пиридина), 7.92 (1H, д, $J_{46} = 2.2$, 6-Н пиридина)	75
5c	$C_9H_7Cl_2N_3O$	44.37 44.26	2.91 2.87	17.60 17.21	40–42	0.74	1.97 (3H, с, 3-Me), 2.88 (1H, несим.д, $J_{AB} = 17.4$, 4-Н пиразолона), 3.18 (1H, несим.д, $J_{AB} = 17.4$, 4-Н пиразолона), 7.74 (1H, д, 4-Н пиридина), 7.90 (1H, д, $J_{46} = 2.4$, 6-Н пиридина)	85

* Системы растворителей: гексан–ацетон, 1:1 (соединения **3a–c**, **4a,c**), гексан–ацетон, 1:2 (соединения **3d**, **4b,d,e**) и бензол–метан 20:1 (соединения **5a–c**).

** Спектры соединений **3a,c**, **4a,c** и **5a–c** записаны в $CDCl_3$; соединений **3b,d,e** и **4b,d,e** – в ДМСO-d₆.

достигнуты при кипячении эквимольных количеств реагентов в этаноле в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты в течение 10–30 мин. В то же время в случае бензальацетофенона **2e** для завершения реакции необходимо длительное кипячение (17 ч), при этом Δ^2 -пиразолин **3e** образуется с выходом 83% (метод А).



2–4 a R = Ph, R¹ = H; **b** R = 5-нитрофурил, R¹ = H; **c** R = Ph, R¹ = Me; **d** R = 4-НОС₆H₄, R¹ = Me; **e** R = R¹ = Ph

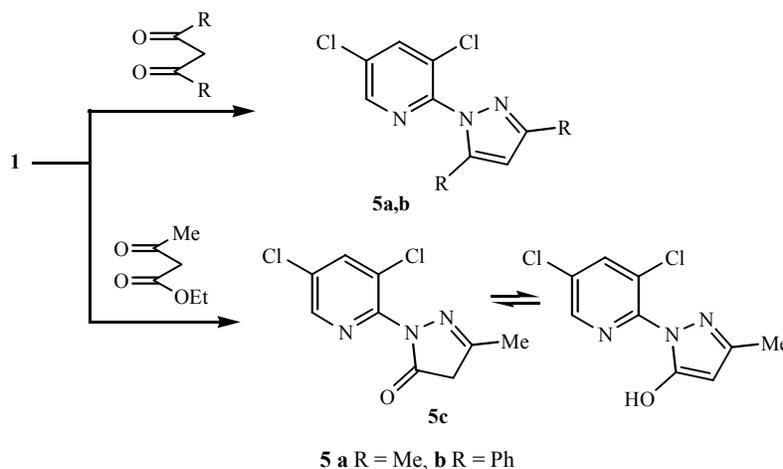
Таким образом, наблюдаемая пониженная реакционная способность кетона **2e** в конденсации с гидразином **1** противоречит описанной ранее закономерности [23]. Отмечалось [22], что в отдельных случаях при взаимодействии гидразинов с α,β -непредельными карбонильными соединениями выделяли не только пиразолины, но и соответствующие гидразоны. Нами установлено, что при выдерживании эквимольной смеси реагентов в этаноле при 20 °С в случае альдегидов **2a,b** и кетонов **2c,d** образуется смесь Δ^2 -пиразолина **3a-d** и соответствующего гидразона **4a-d** (см. табл. 2), причем для альдегидов **2a,b** основным продуктом реакции является гидразон **4a,b**, а для кетонов **2c,d** – Δ^2 -пиразолин **3c,d** (метод Б). После выдерживания смеси гидразина **1** и кетона **2e** в этаноле в течение 48 ч из реакционной смеси с выходом 68% был выделен только N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразон **4e**. Указанные соединения были выделены с помощью ВЭЖХ и охарактеризованы спектральными методами. Установлено, что повышение температуры реакции вызывает циклизацию гидразонов **4a-e** в соответствующие Δ^2 -пиразолины. Так, при кипячении реакционной смеси, содержащей, по данным спектроскопии ЯМР ¹H, Δ^2 -пиразолин **3b** и гидразон **4b** в соотношении 7 : 93, в течение 35–40 мин соотношение соединений меняется до 68 : 32.

Кипячение (4–10 ч) гидразина **1** с ацетилацетоном или дибензоилметаном (соотношение реагентов 1:1) в этаноле в присутствии СН₃СООН приводит к 1-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-3,5- R_2 -пиразолам **5a,b**, причем в случае

Взаимодействие соединения **1** с α,β -непредельными карбонильными соединениями **2a–e** при 20 °С (соотношение реагентов 1:1; этанол)

Исходное соединение	Продолжительность реакции	Продукты реакции, выход, %	
		Δ^2 -пиразолин 3	гидразон 4
2a	4 ч	12	76
2b	10 мин	6	84
2c	48 ч	66	10
2d	24 ч	65	11
2e	48 ч	–	68

дибензоилметана для завершения реакции требуется увеличение времени взаимодействия в 2–2.5 раза. Аналогично из гидразина **1** и ацетоуксусного эфира в присутствии конц. HCl получен 1-(3,5-дихлорпирид-2-ил)-3-метилпиразолон-5 (**5c**). В этом случае требуемое время реакции (7–8 ч) свидетельствует об относительно низкой реакционной способности гидразина **1** в изученной конденсации.



В ИК спектрах соединений **4a–e** наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1660–1650 и 1630–1620 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний группы C=N в гидразонах [24, 25] и связей C=C в сопряженных системах [25]. В высокочастотной области спектров этих гидразонов валентным колебаниям связей NH отвечают широкие полосы поглощения при 3270–3220 cm^{-1} . В спектрах Δ^2 -пиразолинов **3a–e** имеются сильные полосы поглощения в области 1615–1600 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний C=N в дигидроазолах [26], и при 1330–1320 cm^{-1} , относящиеся к ножничным колебаниям C–H пиразолинового цикла.

В спектрах пиразолов **5a,b** наблюдаются полосы поглощения переменной интенсивности, относящиеся к колебаниям пиразольного цикла [26]: 1600–1595, 1560–1555, 1470–1465 (ν кольца), 1025–1020 (дышащие колебания кольца) и 800 cm^{-1} (β кольца). Интенсивный максимум поглощения при 1705 cm^{-1} в спектре соединения **5c** характерен для колебаний карбонильной группы в пиразолах [26].

В спектрах ЯМР ^1H соединений **3a–e** протоны пиразолинового цикла образуют в первом приближении спиновую систему АВХ, при этом отнесение сигнала протона в положении 5 (H_X) не вызывает сомнений – химический сдвиг протона H_X наблюдается в области 3.54–4.40 м. д. в виде дублета дублетов. Сигналы протонов в положении 4 проявляются в виде сложных мультиплетов (которые при развертке могут рассматриваться как д. д. т) в области 2.38–2.80 и 2.91–3.40 м. д. Для отнесения сигналов протонов H_A и H_B был использован гомоядерный эффект Оверхаузера [25]. В эксперименте с облучением на частоте сигнала протона H_X оказалось, что для всех изученных соединений **3a–e** происходит возрастание на 7–10% интенсивности сигнала при 2.91–3.40 м. д. Это свидетельствует о том, что данный протон пространственно сближен с протоном H_X , т. е. протоны H_A и H_X имеют цисоидную конфигурацию с КССВ $^3J_{\text{AX}} = 6.5\text{--}10.4$ Гц. КССВ между протоном H_X и *транс*-протоном H_B составляет $^3J_{\text{BX}} = 3.5\text{--}7.4$; $J_{\text{AB}} = 15.0\text{--}19.5$ Гц является типичной для геминального расположения протонов H_A и H_B в системе АВХ [25, 27].

В спектрах гидразонов **4a–e** сигналы винильных протонов проявляются в виде дублетов при 6.60–6.92 и 7.10–7.60 м. д. с КССВ 14.2–17.3 Гц, что подтверждает *E*-конфигурацию винильных фрагментов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры соединений записаны на спектрометре Perkin–Elmer 993 в таблетках КВг или в виде суспензии в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H зарегистрированы на спектрометрах Bruker WP-250 (250 МГц) и Bruker WM-360 (360 МГц) для 10–12% растворов, внутренний стандарт ТМС. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений вели с помощью ТСХ на пластинках Silpearl UV-254, проявление парами иода. Препаративное разделение продуктов реакций осуществляли на жидкостном хроматографе Waters – Model 590, снабженном УФ-детектором Gilson Model 116 и колонкой из нержавеющей стали (180 × 1.5 см), заполненной обращенно-фазовым сорбентом Силасорб C_{18} (10 мкм); элюент смесь гептан–хлороформ–метанол, 7:2:1, скорость потока 2 мл/мин, давление $95 \cdot 10^5$ Па.

1-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)-3-R-5-арил(гетерил)- Δ^2 -пиразолины (3a–e). А. Смесь 0.89 г (5 ммоль) гидразина **1**, 5 ммоль карбонильного соединения **2a–e** и несколько капель CH_3COOH в 5 мл этанола кипятят 10–30 мин при получении соединений **3a–d** или 17 ч при получении соединения **3e** (контроль при помощи ТСХ до исчезновения исходного гидразина **1**). Реакционную смесь охлаждают до 20 °С, выделившийся осадок отфильтровывают, сушат и хроматографируют на колонке (25 × 3.5 см) с силикагелем "Kieselgel 60 Fluka", элюируют смесью хлороформ–ацетон, 10:1. После удаления растворителей получают Δ^2 -пиразолины **3a–e**.

Δ^2 -Пиразолины 3a–e и N-(3,5-дихлорпирид-2-ил)гидразоны карбонильных соединений (4a–e). Б. Смесь 0.89 г (5 ммоль) гидразина **1** и 5 ммоль карбонильного соединения **2a–e** в 5 мл этанола выдерживают при 20 °С до исчезновения в реакционной смеси исходного гидразина **1** (контроль при помощи ТСХ; см. табл. 2). Выделившийся осадок отфильтровывают, продукты реакции разделяют при помощи ПЖХВД.

1-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)-3,5-дизамещенные пиразолы (5a,b). Смесь 0.89 г (5 ммоль) гидразина **1**, 5 ммоль ацетилацетона или дибензоилметана и нескольких капель CH_3COOH в 5 мл этанола кипятят 4–10 ч и упаривают досуха при пониженном давлении. Остаток обрабатывают 15 мл 5% раствора NaOH, органические вещества экстрагируют эфиром (2 × 20 мл), экстракт сушат MgSO_4 . Растворитель удаляют в вакууме, остаток хроматографируют на колонке (25 × 3.5 см) с силикагелем "Kieselgel 60 Fluka", элюируют смесью бензол–хлороформ, 15:1. После удаления растворителей получают пиразолы **5a,b** в виде вязких некристаллизующихся масел темно-желтого цвета.

1-(3,5-Дихлорпирид-2-ил)-3-метилпиразолон-5 (5c) получают аналогично из гидразина **1** и ацетоуксусного эфира в присутствии конц. HCl в этаноле (кипячение, 7 ч) в виде вязкого масла, кристаллизующегося при затирании и длительном выдерживании при –15 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. К. И. Кобраков, В. К. Королев, И. И. Рыбина, В. И. Келарев, *ХГС*, 1066 (2000).
2. И. Г. Михайлюченко, в кн. *Химия и технология фурановых соединений*, Межвуз. сб. науч. тр. Краснодар. политех. ин-та, Краснодар, 1988, 64.
3. Л. К. Куликова, Л. В. Черкесова, *Хим.-фарм. журн.*, № 3, 18 (1974).
4. F. Piozzi, C. Fuganti, *Ann. Chim. (Rome)*, **57**, 486 (1967).
5. S. Tripathi, B. R. Pandey, J. P. Barthwal, K. Kishor, K. P. Bhargawa, *Indian J. Physiol. Pharmacol.*, **24**, 155 (1980).
6. K. Raman, B. R. Pandey, J. P. Barthwal, S. S. Parmar, *Eur. J. Med. Chem. – Chim. Ther.*, **15**, 567 (1980).
7. В. И. Келарев, Г. А. Швехгеймер, *ХГС*, 147 (1986).
8. K. A. Thakar, A. M. Padhye, *J. Indian Chem. Soc.*, **62**, 465 (1985).
9. M. Z. A. Badr, A. M. Mahmoud, S. A. Mahgoub, Z. A. Hozien, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **61**, 1339 (1988).
10. S. P. Singh, I. Prakash, R. K. Tomer, O. Prakash, S. N. Sawhney, *Indian J. Chem.*, **22B**, 43 (1983).
11. S. P. Singh, D. R. Kodali, I. Prakash, O. Prakash, S. N. Sawhney, *Indian J. Chem.*, **23B**, 125 (1984).
12. J. Gante, H. Radunz, H. Eckart, D. Orth, K. Minck, A. Wild, M. Klockow, Ger. Offen. 2906252; *Chem. Abstr.*, **94**, 192323 (1981).
13. S. Yamamoto, T. Kakuta, T. Sato, K. Morimoto, E. Oya, T. Ikai, T. Nawamaki, Eur. Pat. Appl. 189069; *Chem. Abstr.*, **105**, 191075 (1986).
14. Z. Brzozowski, I. Kozakiewicz, *Acta Pol. Pharm.*, **37**, 601 (1980).
15. Н. И. Мельников, *Пестициды*, Химия, Москва, 1987.
16. В. Г. Карцев, в кн. *Химия и технология пиридинсодержащих пестицидов*. Сб. материала-лов Всесоюз. конф., Черногловка, 1988, 9.
17. К. И. Кобраков, В. И. Келарев, И. И. Рыбина, В. К. Королев, в кн. *Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии*. Тез. докл. XIII Междунар. научно-технич. конф., Тула, 2000, 95.
18. В. И. Келарев, М. А. Силин, И. Г. Котова, К. И. Кобраков, И. И. Рыбина, В. К. Королев, *ХГС*, 243 (2003).
19. В. И. Келарев, М. А. Силин, К. И. Кобраков, И. И. Рыбина, В. К. Королев, *ХГС*, 173 (2000).
20. K. Sasse, M. Hammond, F. Seuter, E. Perzborn, B. Pelster, G. Sturton, T. Abram (A.-G. Bayer), Ger. Offen. DE 3443308; *Chem. Abstr.*, **105**, 153057 (1986).
21. O. Schallner, R. Gehring, J. Stetter (A.-G. Bayer), Ger. Offen. DE 3520330; *Chem. Abstr.*, **106**, 156458 (1987).
22. А. Н. Кост, В. В. Ершов, *Успехи химии*, **4**, 431 (1958).
23. S. Beech, J. Turnbull, W. Wilson, *J. Chem. Soc.*, 4686 (1952).
24. Ю. П. Китаев, Б. И. Бузыкин, *Гидразоны*, Наука, Москва, 1974.
25. Р. Сильверстейн, Г. Басслер, Т. Моррил, *Спектрометрическая идентификация органических соединений*, Мир, Москва, 1977.
26. *Физические методы в химии гетероциклических соединений*, под ред. А. Р. Катрицкого, Химия, Москва–Ленинград, 1966.
27. А. Жунке, *Ядерный магнитный резонанс в органической химии*, Мир, Москва, 1974, 71.

Московский государственный текстильный
университет им. А. Н. Косыгина,
Москва 117918, Россия
e-mail: office@msta.ac.ru

Поступило в редакцию 19.10.2000

^aГосударственный университет нефти и газа
им. И. М. Губкина, Москва 117917, Россия
e-mail: himeko@dol.ru