

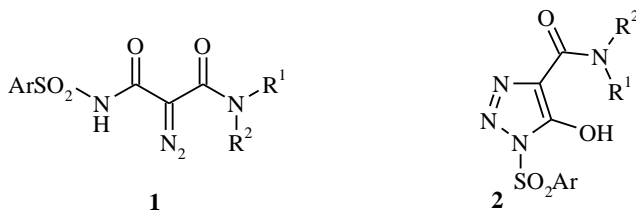
Ю. Ю. Моржерин, Ю. А. Розин, Е. А. Воробьева,
В. А. Бакулев

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА 1-АРИЛСУЛЬФОНИЛ-1,2,3-ТРИАЗОЛ-5-ОЛАТОВ

Синтезирован ряд 1-арилсульфонилзамещенных-4-карбамоил-1,2,3-триазол-5-олатов. Впервые показано, что циклизация диазоацетамидов под действием оснований является обратимой реакцией. При нагревании 1-арилсульфонил-1,2,3-триазол-5-олаты претерпевают перегруппировку в изомерные N-сульфонилкарбамоилдиазоацетимидолаты. В растворах ДМСО наблюдается равновесие между этими соединениями, которое смещено в сторону ациклического соединения.

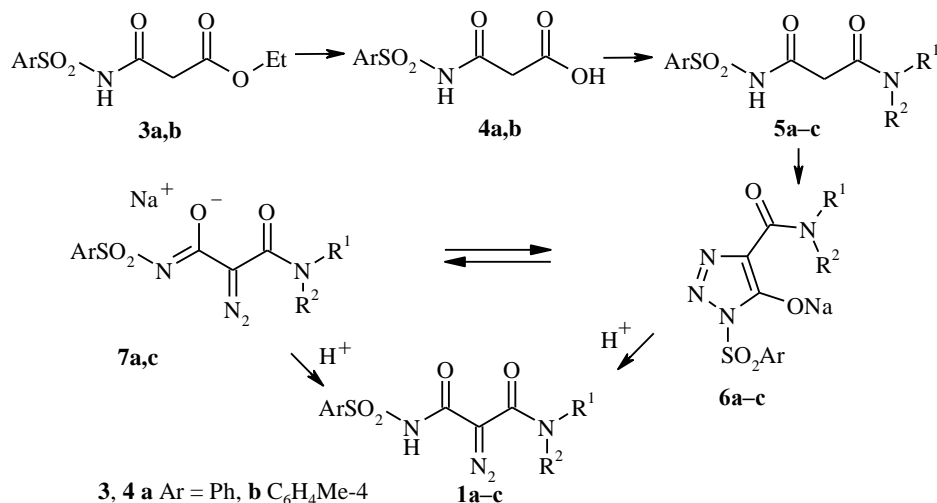
Ключевые слова: диазомалонимидолаты, кольчато-цепная изомерия, реакция диазопереноса, термодинамическая устойчивость.

Химия алифатических диазосоединений в течение последних десятилетий остается одной из интенсивно развивающихся областей органической химии [1–4]. Особый интерес в этом классе веществ представляют диазоалканы, содержащие в α -положении карбамоильную группу. На их основе осуществлен синтез производных 1,2,3-триазолов и -тиадиазолов, проявляющих противоопухолевую, противовирусную, противовоспалительную и другие виды биологической активности [5]. Вместе с тем, до настоящего времени не была исследована реакционная способность N-сульфонилпроизводных диазоацетамида, что необходимо для разработки методов направленного синтеза азолов на их основе [6].



Ранее мы показали, что взаимодействие амидов малоновой кислоты с бензолсульфонилазидом в присутствии этилата натрия приводит к образованию высокореакционных и нестабильных диазоимидолатов, циклизующихся необратимо в 1,2,3-триазол-5-олаты [7, 8]. Установлено также [9], что 5-гидрокси-1,2,3-триазолы, образующиеся при подкислении, легко перегруппировываются в изомерные триазолы и диазосоединения.

Целью данной работы является синтез N-сульфонилпроизводных диазомалондиамидов **1** и исследование реакции внутримолекулярной циклизации в сульфонилпроизводные 1,2,3-триазолов **2**.



| 1, 5 | a | b | c | 6, 7 | a | b | c |
|----------------|--|--|--|----------------|--|--|--|
| Ar | C ₆ H ₄ Me-4 | C ₆ H ₄ Me-4 | Ph | Ar | C ₆ H ₄ Me-4 | C ₆ H ₄ Me-4 | Ph |
| R ¹ | SO ₂ C ₆ H ₄ Me-4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 | R ¹ | SO ₂ C ₆ H ₄ NO ₂ -4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 |
| R ² | H | Me | Me | R ² | Na | Me | Me |

Данные соединения получены по следующей схеме: при взаимодействии арилсульфонамидов с хлорангидридом моноэфира малоновой кислоты были синтезированы эфиры 2-(N-арилсульфонилкарбамоил)-уксусной кислоты **3a,b**, гидролиз которых приводит к соответствующим кислотам **4a,b**. Далее они при взаимодействии с аминами в присутствии дихлорогексилкарбодиимида дают амиды **5a-c**. Реакцией "дiazопереноса" [10] на соединения **5a-c** были получены натриевые соли триазолов **6a-c** с высоким выходом. Отметим, что для проведения реакции требуется 2 моль этилата натрия; с эквивалентным количеством основания реакция не проходит. В спектре ЯМР ¹H соединения **6a** наблюдаются сигналы ароматических протонов в виде четырех дублетов при 7.85, 7.70, 7.29 и 7.22 м. д., а также два трехпротонных синглета при 2.36 и 2.32 м. д., которые были отнесены к протонам тозилных функций в положении 1 триазольного кольца и карбоксамидной группы соответственно. При обработке водного раствора триазола **6a** 1н. соляной кислотой было выделено вещество, в спектре ЯМР ¹H которого наблюдаются два двухпротонных дублета ароматических протонов при 7.71 и 7.22 м. д. и один трехпротонный синглет при 2.32 м. д., кроме того, в ИК спектре, в отличие от спектра соединения **6a**, проявляется полоса поглощения при 2120 см⁻¹, соответствующая полосе валентных колебаний диазогруппы. На основании полученных данных этому соединению приписано строение N,N'-дисульфонилазамещенного диазомалондиамида **1a**.

Аналогично протекают данные реакции для малондиамидов **5b,c**, содержащих два заместителя у атома азота одной из амидных функций. В спектре ЯМР ¹H 1-сульфонилтриазола **6b** наблюдается синглет метильной группы при 2.36 м. д., а для diaзосоединения **1b** при 2.34 м. д., в ИК спектре соединения **1b** присутствует полоса поглощения валентных колебаний диазогруппы при 2120 см⁻¹.

При перекристаллизации соединений **6a–c** из четыреххлористого углерода или этанола нами были выделены соединения, не совпадающие по данным ТСХ с исходными. В ИК спектрах этих соединений наблюдалась полоса поглощения валентных колебаний диазогруппы при 2120 см^{-1} . На основе этих данных и данных спектроскопии ЯМР ^1H (см. табл. 1) полученным соединениям было приписано строения диазосоединений **7a–c**.

Т а б л и ц а 1

Спектры ЯМР ^1H синтезированных соединений

| Соединение | Химический сдвиг и мультиплетность сигналов в спектре ЯМР ^1H в ДМСО- d_6 , δ , м. д. |
|------------|--|
| 5a | 12.16 (2H, уш. с, NH); 7.77 (4H, д, ArH); 7.41(4H, д, ArH); 3.25 (2H, с, CH ₂); 2.40 (6H, с, CH ₃) |
| 5b | 12.6 (1H, уш. с, NH); 9.12 (H, с, NH); 8.00 (2H, д, ArH); 7.56 (2H, д, ArH); 7.40 (2H, д, ArH); 7.20 (2H, д, ArH); 3.65 (2H, с, CH ₂); 3.22 (3H, с, NCH ₃); 2.32 (3H, с, ArCH ₃) |
| 5c | 8.00 (2H, д, ArH); 7.58–7.65 (2H, м, Ph); 7.42 (2H, д, ArH); 7.30–7.40 (3H, м, Ph); 3.32 (2H, с, CH ₂); 3.21 (3H, с, NCH ₃) |
| 6a | 7.85 (2H, д, ArH); 7.70 (2H, д, ArH); 7.29 (2H, д, ArH); 7.22 (2H, д, ArH); 2.364 (3H, с, ArCH ₃); 2.24 (3H, с, ArCH ₃) |
| 6b | 8.08 (2H, д, ArH); 7.67 (2H, д, ArH); 7.53 (2H, д, ArH); 7.23 (2H, д, ArH); 3.22 (3H, с, NCH ₃); 2.36 (3H, с, ArCH ₃) |
| 6c | 8.08 (2H, д, ArH); 7.60–7.70 (2H, м, Ph); 7.54 (2H, д, ArH); 7.30–7.40 (3H, м, Ph); 3.215 (3H, с, NCH ₃) |
| 7a | 7.70 (2H, д, ArH); 7.21 (2H, д, ArH); 2.316 (3H, с, ArCH ₃) |
| 7b | 8.01 (2H, д, ArH); 7.60 (2H, д, ArH); 7.47 (2H, д, ArH); 7.20 (2H, д, ArH); 3.22 (3H, с, NCH ₃); 2.33 (3H, с, ArCH ₃) |
| 7c | 8.00 (2H, д, ArH); 7.58–7.65 (2H, м, Ph); 7.50 (2H, д, ArH); 7.30–7.40 (3H, м, Ph); 3.215 (3H, с, NCH ₃) |
| 9a | 11.4 (2H, уш. с, NH); 7.62 (4H, д, ArH); 7.12 (4H, д, ArH); 6.92 (1H, уш. с, NH); 6.45 (1H, уш. с, NH); 2.32 (6H, с, ArCH ₃) |
| 9b | 11.8 (2H, уш. с, NH); 8.00 (2H, д, ArH); 7.56 (2H, д, ArH); 7.45 (2H, д, ArH); 7.20 (2H, д, ArH); 6.90 (1H, уш. с, NH); 5.88 (1H, уш. с, NH); 3.22 (3H, с, NCH ₃); 2.33 (3H, с, ArCH ₃) |
| 9c | 12.1 (2H, уш. с, NH); 8.00 (2H, д, ArH); 7.60–7.80 (2H, м, Ph); 7.50 (2H, д, ArH); 7.30–7.40 (3H, м, Ph); 6.44 (1H, уш. с, NH); 6.05 (1H, уш. с, NH); 3.25 (3H, с, NCH ₃) |
| 10a | 7.75 (2H, д, ArH); 7.42 (2H, д, ArH); 3.14 (6H, с, 2 CH ₃); 2.39 (6H, с, 2 CH ₃) |
| 10b | 8.21 (2H, д, ArH); 7.76 (2H, д, ArH); 7.57 (2H, д, ArH); 7.42 (2H, д, ArH); 3.26 (3H, с, CH ₃); 3.15 (3H, с, CH ₃); 2.41 (3H, с, CH ₃) |
| 10c | 8.22 (2H, д, ArH); 7.50–7.93 (7H, м, ArH); 3.26 (3H, с, CH ₃); 3.19 (3H, с, CH ₃) |

Таким образом, мы показали, что 1-сульфонил-1,2,3-триазол-5-олаты натрия **6a–c** могут перегруппировываться в цепные изомеры – диазоимидолаты **7**. При выдерживании в растворе ДМСО- d_6 триазолов **6a–c** в течение 30 мин наблюдалось установление равновесия между цепной и кольчатой формами этих соединений, причем преобладала открытая структура **7a–c** (см. табл. 2). Аналогичная картина установления равновесия характерна и для растворов соединений **7a–c** в ДМСО- d_6 , соотношение изомеров в обоих случаях совпадало в пределах ошибки измерения.

Т а б л и ц а 2

Состав смеси триазолов ба–с и диазосоединения 7а–с,
рассчитанный по интегральным интенсивностям
в спектрах ЯМР ^1H в ДМСО- d_6

| Соединение | Содержание в смеси, вес. % | |
|------------|----------------------------|----|
| | 6 | 7 |
| a | 15 | 85 |
| b | 5 | 95 |
| c | 6 | 94 |

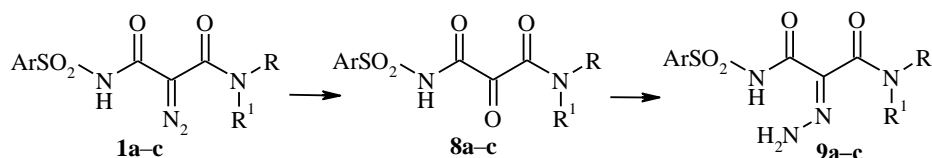
Т а б л и ц а 3

Характеристики синтезированных соединений

| Соединение | Брутто-формула | Найдено. % Вычислено, % | | Т. пл., °С | Выход, % |
|------------|---|----------------------------|--------------|------------|----------|
| | | N | S | | |
| 1a | C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O ₆ S ₂ | <u>12.45</u> | <u>14.30</u> | 202–208 | 89 |
| | | 12.84 | 14.69 | | |
| 1b | C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₆ S | <u>16.50</u> | <u>7.32</u> | 186–189 | 92 |
| | | 16.78 | 7.68 | | |
| 1c | C ₁₆ H ₁₃ N ₅ O ₆ S | <u>17.03</u> | <u>7.48</u> | 215–217 | 95 |
| | | 17.36 | 7.95 | | |
| 3a | C ₁₁ H ₁₃ NO ₅ S | <u>5.69</u> | <u>12.12</u> | 83–85 | 70 |
| | | 5.16 | 11.82 | | |
| 3b | C ₁₂ H ₁₅ NO ₅ S | <u>5.15</u> | <u>11.85</u> | 97–98 | 75 |
| | | 4.91 | 11.24 | | |
| 4a | C ₉ H ₉ NO ₅ S | <u>6.10</u> | <u>12.97</u> | 138–139 | 75 |
| | | 5.76 | 13.18 | | |
| 4b | C ₁₀ H ₁₁ NO ₅ S | <u>5.67</u> | <u>12.12</u> | 137–140 | 83 |
| | | 5.44 | 12.46 | | |
| 5a | C ₁₇ H ₁₈ N ₂ O ₆ S ₂ | <u>6.92</u> | <u>15.42</u> | 136–140 | 70 |
| | | 6.82 | 15.62 | | |
| 5b | C ₁₇ H ₁₇ N ₃ O ₆ S | <u>10.62</u> | <u>8.13</u> | 156–158 | 65 |
| | | 10.74 | 8.19 | | |
| 5c | C ₁₆ H ₁₅ N ₃ O ₆ S | <u>11.35</u> | <u>8.47</u> | 140–141 | 63 |
| | | 11.13 | 8.50 | | |
| 6a | C ₁₇ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₆ S ₂ ·2H ₂ O | <u>10.15</u> | <u>12.13</u> | >250 разл. | 63 |
| | | 10.85 | 12.42 | | |
| 6b | C ₁₇ H ₁₄ N ₅ NaO ₆ S·2H ₂ O | <u>14.32</u> | <u>6.41</u> | >250 разл. | 68 |
| | | 14.73 | 6.74 | | |
| 6c | C ₁₆ H ₁₂ N ₅ NaO ₆ S·2H ₂ O | <u>15.00</u> | <u>6.75</u> | >250 разл. | 62 |
| | | 15.18 | 6.95 | | |
| 7a | C ₁₇ H ₁₄ N ₄ Na ₂ O ₆ S ₂ ·2H ₂ O | <u>10.58</u> | <u>12.21</u> | >250 разл. | 81 |
| | | 10.85 | 12.42 | | |
| 7b | C ₁₇ H ₁₄ N ₅ NaO ₆ S·2H ₂ O | <u>14.31</u> | <u>6.58</u> | >250 разл. | 83 |
| | | 14.73 | 6.74 | | |
| 7c | C ₁₆ H ₁₂ N ₅ NaO ₆ S·2H ₂ O | <u>14.75</u> | <u>6.54</u> | >250 разл. | 79 |
| | | 15.18 | 6.95 | | |
| 9a | C ₁₇ H ₁₈ N ₄ O ₆ S ₂ ·H ₂ O | <u>12.40</u> | <u>13.88</u> | 232–233 | 72 |
| | | 12.27 | 14.05 | | |
| 9b | C ₁₇ H ₁₇ N ₅ O ₆ S·H ₂ O | <u>15.78</u> | <u>7.05</u> | 248–249 | 68 |
| | | 16.01 | 7.33 | | |
| 9c | C ₁₆ H ₁₅ N ₅ O ₆ S·H ₂ O | <u>16.45</u> | <u>7.35</u> | 236–238 | 75 |
| | | 16.54 | 7.57 | | |
| 10a | C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O ₆ S ₂ | <u>12.06</u> | <u>13.49</u> | 132–134 | 59 |
| | | 12.06 | 13.81 | | |
| 10b | C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₆ S·H ₂ O | – | <u>7.42</u> | 197–198 | 71 |
| | | | 7.13 | | |
| 10c | C ₁₇ H ₁₅ N ₅ O ₆ S·H ₂ O | – | <u>7.49</u> | 126–128 | 58 |
| | | | 7.36 | | |

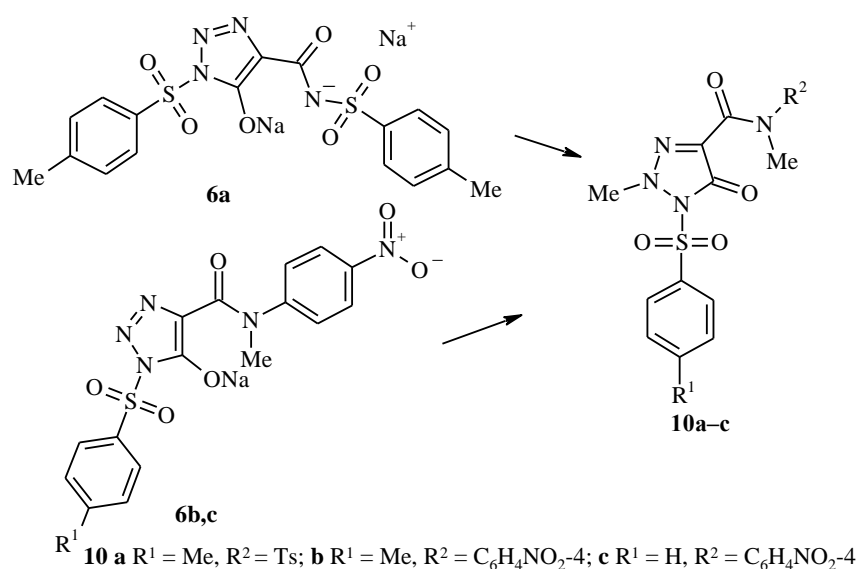
При выдерживании в растворе ДМСО- d_6 диазосоединений 1a–с

отмечалось выделение азота, однако вид спектра ЯМР ^1H не изменялся. Мы предположили, что в данном случае циклизация в 1-сульфонил-1,2,3-триазол не происходит, а наблюдается разложение диазосоединения до соответствующих кетонов **8a–c**, аналогично данным работ [11, 12]. Для подтверждения этого мы нагревали раствор диазосоединения **1a,b** в ДМСО при $85\text{ }^\circ\text{C}$ и затем обрабатывали реакционную массу водным раствором гидразингидрата. В результате выделены соединения, которым на основании спектроскопии ИК, ЯМР ^1H и данных элементного анализа была приписана структура гидрозонов **9a,b**.



| 8, 9 | a | b | c |
|----------------|--|--|--|
| Ar | C ₆ H ₄ Me-4 | C ₆ H ₄ Me-4 | Ph |
| R | SO ₂ C ₆ H ₄ Me-4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 | C ₆ H ₄ NO ₂ -4 |
| R ¹ | H | Me | Me |

Для подтверждения строения гетероциклов **6a–c** мы синтезировали их метилированные производные. Так, при взаимодействии соединения **6a** с иодистым метилом было выделено вещество, в спектре ЯМР ^1H которого присутствуют два четырехпротонных дублета ароматических протонов при 7.75 и 7.42 м. д., два шестипротонных синглета при 3.14 и 2.39 м. д. В ИК спектре наблюдалась полоса поглощения валентных колебаний карбонильной группы при 1703 см^{-1} , но отсутствовала полоса поглощения, соответствующая валентным колебаниям диазогруппы.



На основании спектральных данных мы предположили, что в рас-

смаатриваемом случае происходит метилирование по атому азота карбамоильной группы и по атому азота в положении 2 триазольного цикла; в случае протекания реакции по атому кислорода и атому азота в положении 3 цикла следовало ожидать образования соединений, для которых сигнал группы OCH_3 или N^+CH_3 должен наблюдаться в более слабом поле в области 4 м. д. [7]. При проведении реакции соединения **6b,c** с избытком иодистого метила были выделены вещества, которые, по данным спектроскопии ЯМР ^1H и ИК и масс-спектрометрии, были отнесены к 2-метил-1-сульфонил-1,2,3-триазаолидин-5-онам **10b,c**.

Таким образом, показано, что циклизация N-арилсульфонилдиазоацетамидов под действием оснований приводит к 1-арилсульфонил-1,2,3-триазол-5-олатам натрия. Установлено, что реакция является обратимой: при нагревании или длительном выдерживании в растворе триазолаты изомеризуются в диазомалонимидолаты, причем более устойчивым оказался ациклический изомер. Образующиеся при взаимодействии 1-арилсульфонил-1,2,3-триазол-5-олатов с кислотой 5-гидрокси-1-арилсульфонил-1,2,3-триазолы перегруппировываются в диазомалонамиды, которые в растворе ДМСО разлагаются до соответствующих кетонов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H получены на приборах Bruker WR-80 и Bruker 250, внутренний стандарт ТМС. ИК спектры записаны на спектрометре IR-75 в таблетках КВг. Контроль за протеканием реакций и чистотой соединений осуществляли методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системах хлороформ, этилацетат–гексан, 3 : 1, хлороформ–этанол, 9 : 1, хлороформ–этанол–аммиак (25%), 60 : 11 : 1. Температуры плавления не корректированы.

Моноэтиловый эфир N-фенилсульфонилмалонамной кислоты (3a). Смесь 45.2 г (0.3 моль) бензолсульфониламида, 47.2 г (0.3 моль) хлорангидрида моноэтилового эфира малоновой кислоты и 60 мл сухого бензола нагревают при 65–70 °С до полного растворения (15–20 ч). Затем реакционную массу охлаждают, фильтруют через слой силикагеля высотой 1 см. Бензольный раствор экстрагируют разбавленным аммиаком. При подкислении водного раствора до pH 2 выделяют соединение **3a** в виде масла, которое постепенно закристаллизовывается. Соединение перекристаллизовывают из четыреххлористого углерода. Выход 50.1 г. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J (Гц): 12.18 (1H, уш. с, SO_2NH); 7.60–8.05 (5H, м, Ph); 4.04 (2H, к, $J = 7.3$, OCH_2); 3.35 (1H, с, CH_2); 1.11 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3435, 3117 (NH), 2990, 2895 (CH), 1734 (COOEt), 1702 (CONHSO₂).

Моноэтиловый эфир N-тозилмалонамной кислоты (3b). Получают аналогично соединению **3a**. Спектр ЯМР ^1H (ДМСО- d_6), δ , м. д., J (Гц): 12.2 (1H, уш. с, SO_2NH); 7.85 (2H, д, ArH); 7.70 (2H, д, ArH); 4.04 (2H, к, $J = 7.3$, OCH_2); 3.35 (1H, с, CH_2); 2.29 (3H, с, ArCH₃); 1.11 (3H, т, $J = 7.3$, CH_3). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3430, 3120 (NH), 2990, 2895 (CH), 1735 (COOEt), 1700 (CONHSO₂).

N-Фенилсульфонилмалонамная кислота (4a). Нагревают 17 г (62.7 ммоль) эфира **3a** в растворе 7.41 г (132 ммоль) KOH в 20 мл воды 3 ч при 80 °С. Реакционную массу охлаждают до комнатной температуры и подкисляют 1н. HCl до pH 2. Выпавшее масло, закристаллизовавшееся при охлаждении, отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды. Сушат на воздухе. Кристаллизуют из хлороформа. Выход 12.6 г. ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3545 (OH), 3450, 3030 (NH), 2990, 2895, 2776 (CH), 1705 (CONHSO₂), 1700 (COOH).

N-Тозилмалонамная кислота (4b). Получают аналогично соединению **4a**.

N,N'-Дитозилмалонамид (5a). Получают аналогично соединению **3a** нагреванием в 60 мл бензола 14.1 г (0.1 моль) малонилхлорида с 34.2 г (0.2 моль) тозиламида. Выход 28.7 г.

N-Арил-N'-арилсульфонилмалонамиды (5b,c). (Общая методика). К раствору

0.01 моль кислоты **4a,b** и 0.01 моль соответствующего анилина в 15 мл сухого диоксана добавляют порциями при перемешивании при комнатной температуре 2.37 г (11.5 ммоль) дициклогексилкарбодиимида. Перемешивают 10–15 ч. Выделившуюся дициклогексилмочевину отфильтровывают и промывают 2 мл диоксана. Полученный раствор подкисляют 1н. соляной кислотой до pH 2–3 и разбавляют 60 мл воды. Выпавшее масло постепенно закристаллизовывается. Продукт отфильтровывают и переосаждают из водного аммиака (10 %) добавлением 1н. соляной кислоты до pH 2–3. Продукт перекристаллизовывают из водного диоксана.

4-N-Арилкарбимидонил-1-арилсульфонил-1,2,3-триазол-5-олат натрия (6a–c). (Общая методика). К раствору или суспензии 5 ммоль малонамида **5a–c** в 20 мл абсолютного этанола при перемешивании при комнатной температуре добавляют раствор 0.23 мг (10 ммоль) натрия в 5 мл абсолютного этанола, затем 1 г (5.5 ммоль) бензолсульфонил-азида и оставляют при комнатной температуре на 24 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают 2 мл этанола. Сушат над пятиокисью фосфора в вакууме.

N-Арил-N'-арилсульфонилдiazомалонимидолаты натрия (7a–c). (Общая методика). Кипятят 5 ммоль малонамида **5a–c** в 20 мл абсолютного этанола или CCl₄ 4–8 ч. Охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают. Сушат над пятиокисью фосфора в вакууме.

2-Гидразоно-N-арил-N'-арилсульфонилмалонамиды (9a–c). (Общая методика). Нагревают 5 ммоль diaзомалонамида **1a–c** в 2 мл ДМСО при 85 °С 4 ч. Реакционную массу охлаждают и добавляют 30 мл 10% раствора гидразингидрата. Выпавший осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта. Сушат над пятиокисью фосфора в вакууме.

4-(N-метил-N-арилкарбамоил)-2-метил-1-арилсульфонил-1,2,3-триазолидин-5-он (10a–c). (Общая методика). К суспензии 5 ммоль триазолат **6a–c** в 30 мл сухого ацетонитрила добавляют 1.0 мл (16 ммоль) иодистого метила и перемешивают 3 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывают и кристаллизуют из спирта. Сушат над пятиокисью фосфора в вакууме.

Работа проведена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 98-03-33045-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. M. P. Doyle, *Diazo Chemistry II: Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds*, VCH, New York, 1995, 522.
2. A. Padwa, E. A. Curtis, V. P. Sandanayaka, *J. Org. Chem.*, **61**, 73 (1996).
3. P. Manitto, D. Monti, S. Zanzola, G. Speranza, *J. Org. Chem.*, **62**, 6658 (1997).
4. F. Maseras, M. A. Lockwood, O. Eisenstein, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 6598 (1998).
5. K. Sakaguchi, M. Tsujino, K. Mizuno, K. Hayano, *Cancer Res.*, **38**, 1643 (1975).
6. A. T. Lebedev, V. A. Bakulev, M. Yu. Kolobov, *Organic Mass Spectrometry*, **26**, 789 (1991).
7. М. Ю. Колобов, Ю. Ю. Моржерин, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, *XTC*, 1521 (1991).
8. V. A. Bakulev, Yu. Yu. Morzherin, A. T. Lebedev, E. F. Dankova, M. Yu. Kolobov, Yu. M. Shafran, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **102**, 493 (1993).
9. М. Ю. Колобов, В. А. Бакулев, В. С. Мокрушин, *XTC*, 1208 (1992).
10. M. Regitz, *Diazoalkane: Eigenschaften und Synthesen*, Thieme, Stuttgart, 245 (1977).
11. W. Sander, A. Kirschfeld, M. Halupka, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 981 (1997).
12. V. A. Bakulev, E. V. Tarasov, Y. Y. Morzherin, I. Luyten, S. Toppet, W. Dehaen, *Tetrahedron*, **54**, 8501 (1998).

Уральский государственный технический
университет,
Екатеринбург 620002, Россия
e-mail: morjerine@htf.ustu.ru

Поступило в редакцию 18.05.99